

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.343.4

Экспериментальное исследование и моделирование спектра поглощения синглет-триплетных ровибронных полос озона в диапазоне 11900–12800 см⁻¹

С.С. Васильченко^{✉1,2}, А.А. Солодов^{1,2}, О.В. Егоров^{1,2}, В.Г. Тютюрев^{1,2*}

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

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

Поступила в редакцию 17.10.2023 г.;
после доработки 31.10.2023 г.;
принята к печати 1.11.2023 г.

Для исследования поглощения озона в ближнем инфракрасном диапазоне разработан компактный абсорбционный спектрометр с непрерывным узкополосным диодным лазером, обеспечивающим чувствительность по коэффициенту поглощения порядка $1 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹. Описана конструкция спектрометра, методика измерений, схема генерации и контроля концентрации озона. Зарегистрирован спектр поглощения молекулы озона для системы полос Вульфа (11900–12800 см⁻¹), соответствующих ровибронным переходам с основного на возбужденные триплетные электронные состояния выше основного порога диссоциации молекулы. Проведено моделирование коэффициента поглощения и сделана оценка преддиссоциационного уширения спектральных линий в исследуемом диапазоне спектра. Рекомендованы сечения поглощения озона для атмосферных приложений в рассматриваемом диапазоне, полученные с помощью статистически взвешенного усреднения новых измерений и опубликованных в литературе экспериментальных лабораторных данных.

Ключевые слова: озон, спектр поглощения, переходы в триплетное электронное состояние, система полос Вульфа, диодно-лазерный абсорбционный спектрометр; ozone, absorption spectrum, triplet electronic transition, Wulf band, tunable diode laser absorption spectroscopy.

Введение

Озон играет ведущую роль в процессах формирования химического состава атмосферы, радиационного баланса и климата Земли [1, 2], входит в список парниковых газов и рассматривается как биомаркер [3] при интерпретации спектральных данных астрономических наблюдений. Стратосферный озоновый слой, предохраняющий биосферу от воздействия жесткого ультрафиолетового излучения [4, 5], — объект постоянных наземных и спутниковых измерений [6–8] в большинстве географических районов в рамках международных соглашений (Монреальский протокол). Значительные его вариации и тенденции ослабления наблюдались в Северном полушарии [9] в 2019–2021 гг.

В тропосфере озон входит в состав токсичного смога, влияет на качество воздуха и регулируется экологическими нормами многих стран. Его повышенное содержание в РФ наблюдается не только

в крупных агломерациях, но и в ряде сибирских регионов [10].

Для глобального дистанционного мониторинга содержания озона в атмосфере необходимы прецизионные лабораторные данные по сечениям поглощения в различных спектральных диапазонах [11–13]. Озон активно поглощает электромагнитное излучение практически во всех спектральных интервалах [11, 14–18]: от микроволнового (МВ), далекого и ближнего инфракрасного (ИК) до широкого ультрафиолетового (УФ), но с различными интенсивностями. В МВ-, далеком и среднем ИК-диапазонах наиболее полные и точные экспериментальные и теоретические данные соответствуют вращательным и колебательно-вращательным (КВ) переходам в фундаментальных полосах, первых обертонах и сильных комбинационных полосах. Недавние обзоры сравнения экспериментальных данных и *ab initio* расчетов [19–21] и валидации в обратных задачах атмосферных наблюдений [22] показывают их согласованность с погрешностями менее 1% для сильных линий.

Интенсивности КВ-переходов резко убывают [23–25] при приближении к первому порогу диссоциации $D_0 = 8563,9$ см⁻¹, экспериментальное значение

* Семен Сергеевич Васильченко (s.vasilchenko@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Олег Викторович Егоров (oleg.egorov@iao.ru); Владимир Григорьевич Тютюрев (vl.tyuterev@gmail.com).

которого, приведенное в [26] по термохимическим данным В. Ruscic [27], хорошо согласуется с *ab initio* расчетом [28]. Выше этого порога находится сложная система электронных состояний, покрывающих диапазон энергий до 6 эВ [16, 29, 30].

Обзоры экспериментальных и теоретических работ по ровибронным полосам, образованным радиационными переходами на возбужденные электронные состояния озона, можно найти в [11, 15, 16, 31]. Самыми сильными, наиболее точными и часто используемыми для атмосферного зондирования в УФ являются хорошо исследованные полосы Хартли [32–38] (в диапазоне длин волн 300–400 нм). Затем в порядке убывания энергии электронных состояний следуют системы полос Хиггинса (300–400 нм), Шаппюи (400–800 нм) и Вульфа (800–1000 нм) [16].

Две последние перекрывающиеся системы полос попадают в ближний ИК-диапазон. Одними из первых систематические измерения поглощения в этих полосах выполнили S.M. Anderson, K. Mauersberger [39, 40]. Эти измерения позволили получить общую качественную картину структуры полос непосредственно над первым порогом диссоциации и были использованы для теоретического моделирования с приближенной эмпирической оптимизацией М. Braunstein, R.T. Pack [41], а также для валидации последующих *ab initio* расчетов [16, 31, 42–44]. Однако численные значения сечений поглощения были опубликованы в [39, 40, 45] только для очень ограниченного набора частот без детальной оценки их точности.

Более детальные данные по сечениям поглощения озона в широком диапазоне длин волн от 230 до 1070 нм были зарегистрированы на спектрометре SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption spectrometer for Atmospheric CHartographY) К. Bogumil et al. [30] с низким спектральным разрешением для интервала температур 203–293 К, а после скорректированы в работе [46]. Спектрометр SCIAMACHY был разработан для размещения на спутнике «Энвисат» (Envisat) Европейского космического агентства (ESA). Предыдущие глобальные измерения в рамках проекта GOME-2 FM (Global Ozone Monitoring Experiment-2 Flight-Model) покрывали меньший спектральный интервал: 231–794 нм [47]. Актуальные версии экспериментальных данных SCIAMACHY и GOME-2 FM3 находятся в свободном доступе [48, 49].

Измерения сечений поглощения озона в интервале 230–850 нм на Фурье-спектрометре были выполнены S. Voigt et al. [50] с разрешением около 5 см⁻¹. Более точные Фурье-спектры были зарегистрированы позже V. Gorschelev et al. [35, 51] в интервале 213–1100 нм с разрешением 1–2 см⁻¹.

Опубликованные экспериментальные сечения поглощения озона [35, 46, 49, 51] имеют малую погрешность измерений (1–3%) в области сильных полос поглощения, расположенных в УФ- и видимом диапазонах, но различаются в области относительно слабых полос Вульфа в районе 1 мкм.

Интерес к последующим измерениям системы полос Вульфа непосредственно над D_0 в диапазоне волновых чисел 9300–10900 см⁻¹ был вызван исследованиями преддиссоциационного уширения линий [52–54] для спин-вращательных переходов на колебательные уровни триплетных электронных состояний и их времен жизни на фоне континуума основного состояния [55].

В наших предыдущих работах [56, 57] были проведены измерения полос Вульфа методом лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания (CRDS) в диапазоне 9350–10850 см⁻¹, а также их теоретическое моделирование на основе *ab initio* расчетов электронных моментов синглет-триплетных переходов и факторов Франка–Кондона. Для ровибронных полос $^3A_2(010) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3A_2(020) \leftarrow X^1A_1(000)$ CRDS-измерения с высоким спектральным разрешением показали существенно более высокую точность, чем предыдущие экспериментальные данные.

Цели настоящей работы – разработка и апробация лазерного абсорбционного спектрометра для измерения сечений поглощения озона, а также теоретическое моделирование поглощения, скорректированное с использованием эмпирических данных для более высокого диапазона волновых чисел 11900–12800 см⁻¹.

1. Описание экспериментальной установки

Сечение поглощения озона в диапазоне 11900–12800 см⁻¹ намного больше, чем в интервале наших предыдущих работ [56, 57], что не позволяет использовать высокочувствительный CRDS-метод из-за насыщения сигнала. Сечения поглощения в этих интервалах показаны на рис. 1.

Для новых измерений мы разработали диодно-лазерный абсорбционный TDLAS-спектрометр (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) с компактной многоходовой кюветой системы Эрриота [58]. Базовая длина кюветы составляет 37 см, суммарная длина поглощающего пути – 10,439 м при объеме колбы 0,7 л. В качестве источника излучения спектрометр оснащен диодным лазером с внешним резонатором (ДЛБР) Sacher Lasertechnik TEC-500-0830-030. Ширина линии генерации лазера равна 1 МГц при времени накопления 1 с, непрерывная перестройка лазера покрывает спектральную область 11900–12780 см⁻¹. Спектрометр позволяет регистрировать в режиме реального времени спектры высокого разрешения в диапазоне до 6 см⁻¹ с частотой 50 Гц и чувствительностью по коэффициенту поглощения на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹. Схема TDLAS-спектрометра приведена на рис. 2.

Излучение на выходе ДЛБР разделяется на три канала: сигнальный, опорный и канал контроля длины волны в соотношении 80/10/10%. Для исключения влияния амплитудного шума лазера на чувствительность измерений в приборе используется балансный фотоприемник Thorlabs PDB350C. Излучение измерительного канала проходит через

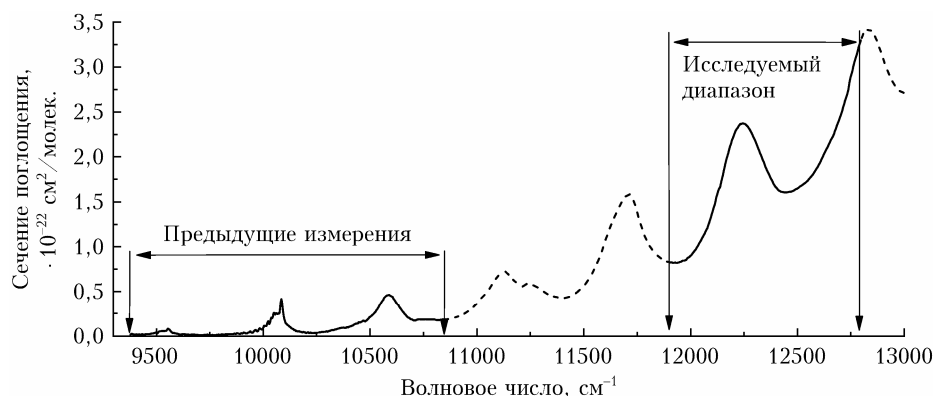


Рис. 1. Сечения поглощения озона в системе полос Вульфа: сравнительная схема диапазонов наших предыдущих CRDS-измерений [56, 57] в области 9350–10850 см^{-1} и TDLAS-измерений в настоящей работе в диапазоне 11900–12800 см^{-1} . Пунктиром отмечены данные SCIAMACHY v4.1 [46, 49]

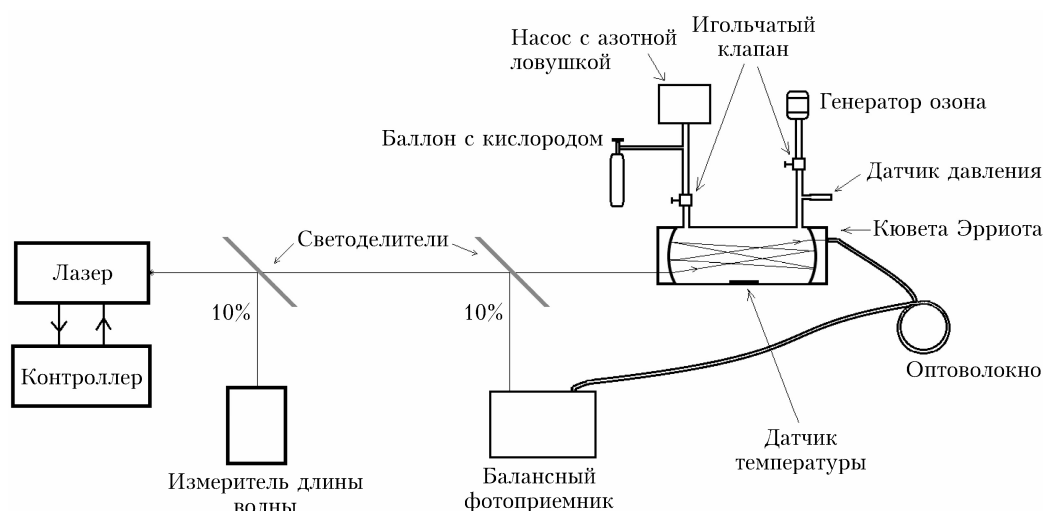


Рис. 2. Схема лазерного абсорбционного TDLAS-спектрометра с компактной многоходовой кюветой

многоходовую кювету и попадает на вход *input*+ балансного приемника. Пучок опорного сигнала заводится на вход *input*– приемника. Точные значения частот лазерного излучения определялись с помощью измерителя длины волны HighFinesse UIR. Для стабилизации излучения по частоте во время длительных измерений напряжение на пьезоэлементе лазерной головки регулируется программным пропорционально-интегрально-дифференцирующим регулятором. Таким образом частота стабилизируется в диапазоне ≈ 5 МГц ($0,00015 \text{ см}^{-1}$). Температура многоходовой кюветы контролируется термистором TDK B57861S. Управление спектрометром и регистрация данных производится с помощью программного обеспечения, разработанного в среде Labview.

2. Методы измерений

Первые измерения лабораторных спектров с помощью разработанного лазерного спектрометра проведены для серии электронных полос Вульфа поглощения озона. Для подготовки образца газа использовался генератор озона, аналогичный пред-

ложенному M. Griggs в [59]. Система обеспечивает практически полное преобразование $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ и уже успешно применялась в наших предыдущих исследованиях (см., например, [24, 56, 60]). Для приготовления образца газа вся вакуумная система наполнялась 99,995% чистым кислородом до давления 80 мм рт. ст. при комнатной температуре. Затем озонатор погружался в жидкий азот и примерно на 40 мин включался разряд. Во время генерации озон кристаллизовался в колбе при температуре жидкого азота. Когда общее остаточное давление составляло около 1 мм рт. ст. и превращение $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ было практически завершено, остаточный кислород откачивался форвакуумным насосом через азотную ловушку до давления менее 0,01 мм рт. ст.

Ввиду того что спектр озона в данной области представляет собой континуальное медленно меняющееся с частотой поглощение, запись спектров высокого разрешения была нецелесообразной. Вместо этого измерения проводились методом динамической регистрации, когда поглощение измеряется с одновременным напуском или откачкой газа из кюветы. При регистрации длина волны излучения фиксировалась на заранее выбранных значениях

с шагом 10 см^{-1} . Описываемый подход ранее успешно применялся для точного измерения континуального поглощения водяного пара [61] и сечения поглощения озона в первых полосах серии Вульфа [57] методом спектроскопии внутрирезонаторного затухания. Ввиду большого количества газа в образце, по сравнению с предыдущей работой, для минимизации погрешности из-за разности температур разрядной колбы и многоходовой кюветы в настоящей работе метод измерений был модифицирован. После генерации озона дьюар с жидким азотом удаляется и озон, нагреваясь, заполняет всю вакуумную систему. Через несколько минут после установления термодинамического равновесия в системе озон медленно вымораживается из кюветы через игольчатый клапан и одновременно регистрируется разность сигналов на входах балансного фотоприемника. В результате получается линейная зависимость $\alpha(\nu, P_{\text{O}_3})$, где α — коэффициент поглощения; P_{O_3} — давление озона в кювете. Сечение поглощения озона $\sigma(\nu)$ в данном случае определяется из коэффициента при P_{O_3} линейного уравнения

$$\alpha(\nu, P_{\text{O}_3}) = \frac{\sigma(\nu)}{k_b(T)} \cdot P_{\text{O}_3} + B,$$

которым аппроксимируется полученная линейная зависимость.

Один цикл измерений длится примерно 5 мин. Для каждой спектральной точки проведено минимум три цикла измерений. Между измерениями кювета и разрядник с замороженным озоном откачивались до 0,05 мм рт. ст., чтобы удалить следы кислорода, появляющегося в результате распада озона.

3. Экспериментальные результаты и сравнение с предыдущими измерениями методом Фурье-спектроскопии

На рис. 3, а приведены примеры полученных зависимостей $\alpha(P_{\text{O}_3})$ в разных спектральных точках, а на рис. 3, б звездочками отмечены соответствующие спектральные точки. Невязка линейной аппроксимации показывает систематическое отклонение зарегистрированных кривых от линейной зависимости, что, на наш взгляд, связано с отсутствием термодинамического равновесия в системе во время регистрации (напуск холодного газа с последующим вымораживанием). Это, несмотря на достаточную чувствительность прибора по коэффициенту поглощения на уровне $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, ограничивает точность определения сечения поглощения.

На рис. 3, б представлены полученные сечения поглощения озона в диапазоне $11900\text{--}12780 \text{ см}^{-1}$. Значения хорошо согласуются с экспериментальными данными SCIAMACHY v4.1 [49]: невязка в пределах 10% без систематических отклонений. Результаты Фурье-измерений [35, 51] находятся в среднем на 5–10% ниже.

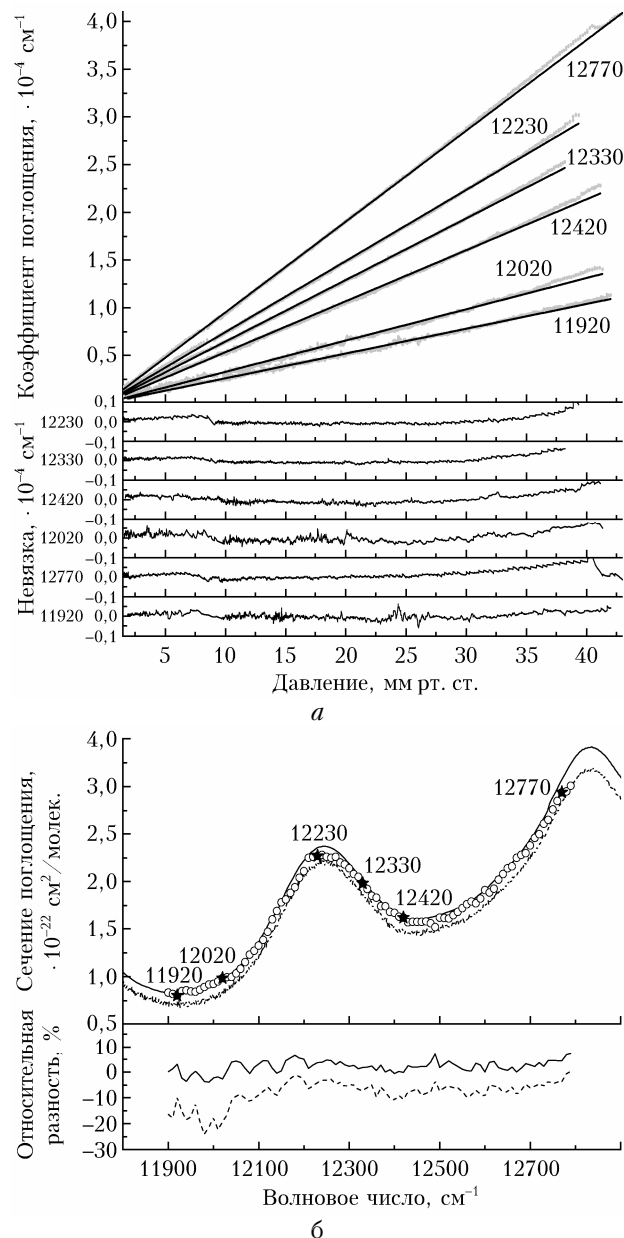


Рис. 3. Зарегистрированные зависимости коэффициента поглощения от давления в различных спектральных точках (серые кривые), аппроксимированные линейными функциями (черные прямые) (а); результаты регистрации сечения поглощения в интервале $11900\text{--}12800 \text{ см}^{-1}$ в сравнении с данными SCIAMACHY v4.1 [46, 49] (сплошная линия) и Фурье-измерениями [35, 51] (пунктирная линия) (б)

4. Теоретическое моделирование сечений поглощения

Исследуемый спектральный интервал содержит пик поглощения с центром около 12250 см^{-1} , а также левое крыло пика, центр которого находится в районе 12830 см^{-1} . Согласно *ab initio* расчетам (см. табл. 2 в [31]) оба пика обусловлены ровибронными переходами в триплетные состояния 3A_2 и 3B_1 . Основной вклад в первый пик дают полосы поглощения $^3A_2(130) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3B_1(010) \leftarrow$

$\leftarrow X^1A_1(000)$, а во второй пик — полосы $^3A_2(220) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3B_1(020) \leftarrow X^1A_1(000)$. Центры обоих пиков были локализованы ранее, в частности в [40] методом изотопического сдвига с погрешностью $\pm 10 \text{ см}^{-1}$. Однако прямое моделирование коэффициента поглощения на основе списков линий не проводилось.

Несмотря на то, что в рамках данной работы полностью был измерен только один пик (12250 см^{-1}), для его корректного описания необходимо также учесть близлежащие полосы поглощения. Отсутствие в спектре разрешенной вращательной структуры свидетельствует об относительно больших полуширинах спектральных линий. По этой причине близлежащие полосы формируют непрерывную подложку, которая дает существенный вклад в итоговый коэффициент поглощения. Таким образом, помимо полос, формирующих пик в высокочастотной области (12830 см^{-1}), необходимо также учесть полосы, формирующие предыдущий по отношению к измеренному пик. Согласно [31, 40] основной вклад в пик в районе 11700 см^{-1} дают полосы поглощения $^3A_2(040) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3A_2(120) \leftarrow X^1A_1(000)$ с центрами 11637 и 11724 см^{-1} соответственно.

Результаты расчета коэффициента поглощения показаны на рис. 4. Они были получены в два этапа. На первом этапе был сформирован теоретический список линий полосы $^3A_2(130) \leftarrow X^1A_1(000)$, дающей основной вклад в измеренный пик, а также четырех других полос, необходимых для формирования непрерывной подложки. Электронные моменты переходов, полученные методами *ab initio* для $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ в [31] и $^3B_1 \leftarrow X^1A_1$ в [43], применялись в качестве входных данных в программном коде STROTAB [62], с помощью которого были рассчитаны вероятности электронно-спинвращательных переходов. Для описания колебательной зависимости вероятностей переходов применялись факторы Франка—Кондона, полученные в [31].

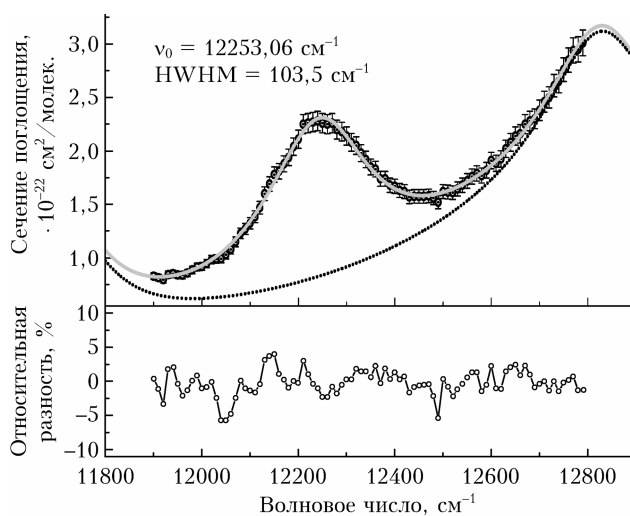


Рис. 4. Сравнение рассчитанного коэффициента поглощения (точки) с экспериментальным (сплошная кривая) в области полосы 12250 см^{-1} ; пунктир — непрерывная подложка

Спин-спин и спин-вращательные параметры эффективного гамильтониана триплетных состояний были аналогичны эмпирическим значениям, полученным для состояния $^3A_2(010)$ в [53]. Вращательные (A , B и C) параметры для колебательных уровней состояния 3B_1 были равны: $A = 4,486$; $B = 0,379$ и $C = 0,349$, что соответствует равновесной геометрии $r_e = 2,4955$ и $\alpha_e = 126,571^\circ$ [42]. Для состояния $^3A_2(130)$ значение параметра A было увеличено до $2,5$, а параметры B и C были аналогичны параметрам состояния $^3A_2(010)$.

На втором этапе была выполнена эмпирическая оптимизация теоретического коэффициента поглощения с использованием экспериментальных данных и определены *эффективные* значения полуширин и интенсивностей линий, а также центры полос. Для решения системы нелинейных уравнений применялся метод оптимизации, реализованный в библиотеке открытого доступа cminpack (<https://github.com/devernay/cminpack>). Подгонка проводилась в расширенном спектральном интервале 11400 – 13000 см^{-1} . При выходе за пределы измерений нашей работы использовались дополнительно экспериментальные данные [46, 49] в области 11400 – 11900 см^{-1} и [35, 51] в области 12790 – 13000 см^{-1} .

Как следует из рис. 4, эффективная полуширина спектральных линий полосы $^3A_2(130) \leftarrow X^1A_1(000)$ составила $103,5 \text{ см}^{-1}$. При этом интенсивности линий данной полосы оказались примерно в $1,683$ раза выше теоретических значений. Одна из причин, по которой эффективные интенсивности оказались больше, чем теоретические, может быть связана с тем, что применялась только одна полоса для описания измеренного пика без учета вклада второй полосы — $^3B_1(010) \leftarrow X^1A_1(000)$. Это во многом обуславливалось тем, что в эксперименте явно наблюдается только один максимум поглощения в области 12250 см^{-1} , что затрудняет нахождение центров обеих полос посредством подгонки. Согласно существующим оценкам, например [31], расстояние между центрами полос $^3A_2(130) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3B_1(010) \leftarrow X^1A_1(000)$ не превышает 50 см^{-1} . Помимо этого, поверхности потенциальной энергии состояний 3A_2 и 3B_1 связаны неадиабатическим взаимодействием, что существенно образом может изменить характер распределения интенсивностей. Отметим, что при попытке фиксирования центров полос к значениям [31] порядок полуширины спектральных линий в области измеренного пика оставался прежним.

5. Рекомендованные сечения поглощения озона для атмосферных приложений

Измеренные с помощью TDLAS-спектрометра сечения поглощения озона в среднем лежат между двумя наборами экспериментальных широкополосных данных, ранее полученными с меньшим спектральным разрешением: SCIAMACHY v4.1 [46, 49] и Фурье-измерения [35, 51]. Первый набор был зарегистрирован с помощью спектрометра дифракционного типа, разработанного для измерения газовых

составляющих европейским спутником «Энвисат». Набор экспериментальных данных [35, 51] был зарегистрирован с помощью ESA 4000 и Bruker IFS 120HR с разрешением $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ и был использован для лимбовых измерений стратосферного озона со спутника OMPS [63]. В рассматриваемом диапазоне лабораторные сечения поглощения [46, 49] в среднем на 10% выше, чем результаты [35, 51] (см. рис. 3).

В электронном приложении к настоящей работе (ao.iao.ru/auxiliary/36-12-01/suppl_12_01.pdf) приводятся рекомендованные сечения поглощения озона для атмосферных приложений в диапазоне $11900\text{--}12780\text{ см}^{-1}$, полученные с помощью статистически взвешенного усреднения трех наборов данных, включая результаты наших TDLAS-измерений. В силу того что TDLAS-измерения для интервалов наиболее сильного поглощения близки к среднему арифметическому значений из [30] и [35], возможные флуктуации и систематические ошибки измерений сглаживаются, приводя к увеличению их точности. Обоснование похожей процедуры взвешенного усреднения экспериментальных сечений поглощения озона для референсной длины волны $253,65\text{ нм}$ в полосе Хартли можно найти в недавней работе J.T. Hodges et al. [37].

Заключение

Разработан и апробирован новый лазерный абсорбционный TDLAS-спектрометр с компактной многоходовой кюветой, оснащенный диодным лазером с внешним резонатором.

Проведены измерения спектров поглощения озона для системы полос Вульфа в ближнем ИК-диапазоне ($11900\text{--}12780\text{ см}^{-1}$). Измеренный участок спектра содержит пик поглощения с центром в районе 12250 см^{-1} , основной вклад в который дают интенсивности линий синглет-триплетных переходов полосы $^3A_2(130) \leftarrow ^1A_1(000)$. Согласно результатам моделирования спектра (см. рис. 4), эффективная полуширина спектральных линий данной полосы составляет $103,5\text{ см}^{-1}$. Сильное уширение спектральных линий, обусловленное эффектами преддиссоциации, приводит к формированию континуальной подложки, в том числе от соседних по отношению к измеренному пиков поглощения, которую необходимо учитывать при моделировании коэффициента поглощения.

Сформированный список линий для спектральной области $11400\text{--}13000\text{ см}^{-1}$ доступен по запросу у авторов статьи.

Полученные значения сечения поглощения озона в диапазоне $11900\text{--}12780\text{ см}^{-1}$, усредненные с литературными данными с применением статистического взвешивания, мы рекомендуем для атмосферных приложений.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержки РНФ (проект № 19-12-00171-П) в части экспериментальных и теоретических исследований. Использованные диодные лазе-

ры с внешним резонатором приобретены в рамках госзадания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Neale R.E., Barnes P.W., Robson T.M., Neale P.J., Williamson C.E., Zepp R.G., Wilson S.R., Madronich S., Andrady A.L., Heikkilä A.M., Bernhard G.H., Bais A.F., Aucamp P.J., Banaszak A.T., Bornman J.F., Bruckman L.S., Byrne S.N., Foereid B., Häder D.P., Hollestein L.M., Hou W.C., Hylander S., Jansen M.A.K., Klekociuk A.R., Liley J.B., Longstreth J., Lucas R.M., Martinez-Abaigar J., McNeill K., Olsen C.M., Pandey K.K., Rhodes L.E., Robinson S.A., Rose K.C., Schikowski T., Solomon K.R., Sulzberger B., Ukpabor J.E., Wang Q.W., Wängberg S., White C.C., Yazar S., Young A.R., Young P.J., Zhu L., Zhu M. Environmental effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation, and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2020 // Photochem. Photobiol. Sci. 2021. V. 20, N 1. P. 1–67. DOI: 10.1007/S43630-020-00001-X.
2. Yook S., Thompson D.W.J., Solomon S. Climate impacts and potential drivers of the unprecedented antarctic ozone holes of 2020 and 2021 // Geophys. Res. Lett. 2022. V. 49, N 10. P. e2022GL098064. DOI: 10.1029/2022GL098064.
3. Grenfell J.L. A review of exoplanetary biosignatures // Phys. Rep. 2017. V. 713. P. 1–17. DOI: 10.1016/J.PHYSREP.2017.08.003.
4. Solomon S. The discovery of the Antarctic ozone hole // Nat. 2019. V. 575, N 7781. P. 46–47. DOI: 10.1038/d41586-019-02837-5.
5. Fang X., Pyle J.A., Chipperfield M.P., Daniel J.S., Park S., Prinn R.G. Challenges for the recovery of the ozone layer // Nat. Geosci. 2019 128 2019. V. 12, N 8. P. 592–596. DOI: 10.1038/s41561-019-0422-7.
6. Wang Z., Ma P., Zhang L., Chen H., Zhao S., Zhou W., Chen C., Zhang Y., Zhou C., Mao H., Wang Y., Wang Y., Zhang L., Zhao A., Weng G., Hu K. Systematics of atmospheric environment monitoring in China via satellite remote sensing // Air Qual. Atmos. Heal. 2021. V. 14, N 2. P. 157–169. DOI: 10.1007/S11869-020-00922-7/TABLES/2.
7. Colombi N., Miyazaki K., Bowman K.W., Neu J.L., Jacob D.J. A new methodology for inferring surface ozone from multispectral satellite measurements // Environ. Res. Lett. 2021. V. 16, N 10. P. 105005. DOI: 10.1088/1748-9326/AC243D.
8. Cuesta J., Costantino L., Beekmann M., Siour G., Menut L., Bessagnet B., Landi T.C., Dufour G., Eremenko M. Ozone pollution during the COVID-19 lockdown in the spring of 2020 over Europe, analysed from satellite observations, in situ measurements, and models // Atmos. Chem. Phys. 2022. V. 22, N 7. P. 4471–4489. DOI: 10.5194/ACP-22-4471-2022.
9. Friedel M., Chiodo G., Stenke A., Domeisen D.I.V., Fueglistaler S., Anet J.G., Peter T. Springtime arctic ozone depletion forces northern hemisphere climate anomalies // Nat. Geosci. 2022. V. 15, N 7. P. 541–547. DOI: 10.1038/s41561-022-00974-7.
10. Андреев В.В., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Белан С.Б., Давыдов Д.К., Демин В.И., Дудорова Н.В., Еланский Н.Ф., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Иванов Р.В., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Коновальцева Л.В., Коренский М.Ю., Котельников С.Н., Кузнецова И.Н., Лапченко В.А., Лезина Е.А., Оболкин В.А., Постыляков О.В., Потемкин В.Л., Савкин Д.Е., Семутникова Е.Г., Сеник И.А., Степанов Е.В., Толма-

- чев Г.Н., Фофонов А.В., Ходжер т.В., Челибанов И.В., Челибанов В.П., Широтов В.В., Шукуров К.А. Концентрация тропосферного озона на территории России в 2022 г. // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 8. С. 642–655. DOI: 10.15372/AOO20230804.
11. Orphal J., Staehelin J., Tamminen J., Braathen G., De Backer M.R., Bais A., Balis D., Barbe A., Bhatta P.K., Birk M., Burkholder J.B., Chance K., von Clarmann T., Cox A., Degenstein D., Evans R., Flaud J.M., Flittner D., Godin-Beekmann S., Gorshelev V., Gratien A., Hare E., Janssen C., Kyrölä E., McElroy T., McPeters R., Pastel M., Petersen M., Petropavlovskikh I., Picquet-Varrault B., Pitts M., Labow G., Rotger-Languereau M., Leblanc T., Lerot C., Liu X., Moussay P., Redondas A., Van Roozendael M., Sander S.P., Schneider M., Serdyuchenko A., Veeckind P., Viallon J., Viatte C., Wagner G., Weber M., Wielgosz R.I., Zehner C. Absorption cross-sections of ozone in the ultraviolet and visible spectral regions: Status report 2015 // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 105–121. DOI: 10.1016/J.JMS.2016.07.007.
12. Glatthor N., Von Clarmann T., Stiller G.P., Kiefer M., Laeng A., Dinelli B.M., Wetzel G., Orphal J. Differences in ozone retrieval in MIPAS channels A and AB: A spectroscopic issue // Atmos. Meas. Tech. 2018. V. 11, N 8. P. 4707–4723. DOI: 10.5194/AMT-11-4707-2018.
13. Janssen C., Barbe A., Boursier C., Elandalousi H., De Backer M.-R., Jeseck P., Miri R., Koshelev D., Marie-Jeanne P., Rouille C., Te Y., Jacquemart D., Tyuterev V. New spectroscopic data for atmospheric remote sensing of ozone from the ultraviolet to the mid-Infrared (MIR) // AGUFM. 2021. V. 2021. P. A33B-08.
14. Flaud J.M., Bacis R. The ozone molecule: Infrared and microwave spectroscopy // Spectrochim. Acta – Part A. Mol. Biomol. Spectrosc. 1998. V. 54, N 1. P. 3–16. DOI: 10.1016/S1386-1425(97)00214-X.
15. Bacis R., Bouvier A.J., Flaud J.M. The ozone molecule: Electronic spectroscopy // Spectrochim. Acta – Part A. Mol. Biomol. Spectrosc. 1998. V. 54, N 1. P. 17–34. DOI: 10.1016/S1386-1425(97)00259-X.
16. 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.
17. Drouin B.J., Crawford T.J., Yu S. Validation of ozone intensities at 10 μm with THz spectrometry // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 282–292. DOI: 10.1016/J.JQSRT.2017.06.035.
18. Birk M., Wagner G., Gordon I.E., Drouin B.J. Ozone intensities in the rotational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 226. P. 60–65. DOI: 10.1016/J.JQSRT.2019.01.004.
19. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V. High resolution infrared spectroscopy in support of ozone atmospheric monitoring and validation of the potential energy function // Molecules. 2022. V. 27, N 3. P. 911. DOI: 10.3390/MOLECULES27030911.
20. Jacquemart D., Boursier C., Elandalousi H., Jeseck P., Té Y., Janssen C. Multi-spectral investigation of ozone: Part II. Line intensity measurements at one percent accuracy around 5 μm and 10 μm // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 279. P. 108050. DOI: 10.1016/J.JQSRT.2021.108050.
21. Tyuterev V.G., Barbe A., Jacquemart D., Janssen C., Mikhailenko S.N., Starikova E.N. *Ab initio* predictions and laboratory validation for consistent ozone intensities in the MW, 10 and 5 μm ranges // J. Chem. Phys. 2019. V. 150, N 18. P. 184303. DOI: 10.1063/1.5089134.
22. Toon G.C. Ozone Spectroscopy Evaluation Update, JPL NASA, Caltech. 2021. P. 25. URL: https://mark4sun.jpl.nasa.gov/report/O3_Spectroscopy_Eval_2021_07_14.pdf.
23. Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A. Accurate *ab initio* dipole moment surfaces of ozone: First principle intensity predictions for rotationally resolved spectra in a large range of overtone and combination bands // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 064304. DOI: 10.1063/1.4973977.
24. Vasilchenko S., Barbe A., Starikova E., Kassi S., Mondelain D., Campargue A., Tyuterev V. Detection and assignment of ozone bands near 95% of the dissociation threshold: 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.
25. Васильченко С.С., Касси С., Монделайн Д., Кампаргье А. Лазерная спектроскопия высокого разрешения молекулы озона вблизи порога диссоциации // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 5. С. 373–380; Vasilchenko S.S., Kassi S., Mondelain D., Campargue A. High-resolution laser spectroscopy of the ozone molecule at the dissociation threshold // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 5. P. 373–380.
26. 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.
27. Ruscic B. Unpublished results obtained from active thermochemical tables (ATcT) based on the Core (Argonne), Thermochemical Network version 1.110 2010.
28. Egorov O., Kochanov R.V., Tyuterev V., Kokoouline V. Long-range *ab initio* potential energy surface for the ground electronic state of the ozone molecule with the accurate dissociation asymptote // Chem. Phys. Lett. 2023. V. 830. P. 140819. DOI: 10.1016/J.CPLETT.2023.140819.
29. Freeman D.E., Yoshino K., Esmond J.R., Parkinson W.H. High resolution absorption cross-section measurements of ozone at 195 K in the wavelength region 240–350 nm // Planet. Space Sci. 1984. V. 32, N 2. P. 239–248. DOI: 10.1016/0032-0633(84)90158-2.
30. Bogumil K., Orphal J., Homann T., Voigt S., Spietz P., Fleischmann O.C., Vogel A., Hartmann M., Kromminga H., Bovensmann H., Frerick J., Burrows J.P. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: Instrument characterization and reference data for atmospheric remote sensing in the 230–2380 nm region // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2003. V. 157, N 2–3. P. 167–184. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00062-5.
31. 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.JQSRT.2021.107834.
32. Daumont D., Brion J., Charbonnier J., Malicet J. Ozone UV spectroscopy I: Absorption cross-sections at room temperature // J. Atmos. Chem. 1992. V. 15, N 2. P. 145–155. DOI: 10.1007/BF00053756/METRICS.
33. Brion J., Chakir A., Daumont D., Malicet J., Parisse C. High-resolution laboratory absorption cross section of O_3 . Temperature effect // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213, N 5–6. P. 610–612. DOI: 10.1016/0009-2614(93)89169-I.
34. Malicet J., Daumont D., Charbonnier J., Parisse C., Chakir A., Brion J. Ozone UV spectroscopy. II. Absorption cross-sections and temperature dependence //

- J. Atmos. Chem. 1995. V. 21, N 3. P. 263–273. DOI: 10.1007/BF00696758/METRICS.
35. *Gorshlev V., Serdyuchenko A., Weber M., Chehade W., Burrows J.P.* High spectral resolution ozone absorption cross-sections. Part 1: Measurements, data analysis and comparison with previous measurements around 293 K // Atmos. Meas. Tech. 2014. V. 7, N 2. P. 609–624. DOI: 10.5194/AMT-7-609-2014.
36. *Birk M., Wagner G.* ESA SEOM-IAS – Measurement and ACS database O₃ UV region 2018. DOI: 10.5281/ZENODO.1485588.
37. *Hodges J.T., Viallon J., Brewer P.J., Drouin B.J., Gorshlev V., Janssen C., Lee S., Possolo A., Smith M.A.H., Walden J., Wielgosz R.I.* Recommendation of a consensus value of the ozone absorption cross-section at 253.65 nm based on a literature review // Metrologia. 2019. V. 56, N 3. P. 034001. DOI: 10.1088/1681-7575/AB0BDD.
38. *Bak J., Liu X., Birk M., Wagner G.E., Gordon I., Chance K.* Impact of using a new ultraviolet ozone absorption cross-section dataset on OMI ozone profile retrievals // Atmos. Meas. Tech. 2020. V. 13, N 11. P. 5845–5854. DOI: 10.5194/AMT-13-5845-2020.
39. *Anderson S.M., Morton J., Mauersberger K.* Near-infrared absorption spectra of ¹⁶O₃ and ¹⁸O₃: Adiabatic energy of the ¹A₂ state? // J. Chem. Phys. 1990. V. 93, N 6. P. 3826. DOI: 10.1063/1.458767.
40. *Anderson S.M., Mauersberger K.* Ozone absorption spectroscopy in search of low-lying electronic states // J. Geophys. Res.: Atmos. 1995. V. 100, N D2. P. 3033–3048. DOI: 10.1029/94JD03003.
41. *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.
42. *Егоров О.В.* Диабатические поверхности потенциальной энергии взаимодействующих триплетных состояний ³A₂ и ³B₁ молекулы озона // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 3. С. 161–169; *Egorov O.V.* Diabatic potential energy surfaces of the interacting triplet states ³A₂ and ³B₁ of the ozone molecule // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 4. P. 277–286.
43. *Minaev B., Agren 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.
44. *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.
45. *El Helou Z., Churassy S., Wannous G., Bacis R., Boursey E.* Absolute cross sections of ozone at atmospheric temperatures for the Wulf and the Chappuis bands // J. Chem. Phys. 2005. V. 122, N 24. P. 244311. DOI: 10.1063/1.1937369.
46. *Chehade W., Gorshlev V., Serdyuchenko A., Burrows J.P., Weber M.* Revised temperature-dependent ozone absorption cross-section spectra measured with the SCIAMACHY satellite spectrometer // Atmos. Meas. Tech. 2013. V. 6, N 11. P. 3055–3065. DOI: 10.5194/AMT-6-3055-2013.
47. *Burrows J.P., Richter A., Dehn A., Deters B., Himmlmann S., Voigt S., Orphal J.* Atmospheric remote-sensing reference data from GOME-2. Temperature-dependent absorption cross sections of O₃ in the 231–794 nm range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1999. V. 61, N 4. P. 509–517. DOI: 10.1016/S0022-4073(98)00037-5.
48. *Temperature dependent absorption cross sections measured with the SCIAMACHY satellite spectrometer.* URL: <https://www.iup.uni-bremen.de/gruppen/molspec/databases/sciamachydata/index.html> (last access: 11.10.2023).
49. *Updated SCIAMACHY and GOME-2A FM (FM3) ozone absorption cross-sections.* URL: <http://www.iup.uni-bremen.de/UVSAT/datasets/sciamachy-and-gome-2a-fm-ozone-absorption-cross-sections> (last access: 11.10.2023).
50. *Voigt S., Orphal J., Bogumil K., Burrows J.P.* The temperature dependence (203–293 K) of the absorption cross sections of O₃ in the 230–850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2001. V. 143, N 1. P. 1–9. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00480-4.
51. *Absolutely calibrated ozone absorption cross-sections for 11 temperatures (193–293 K in steps of 10 K) for UV-NIR spectral region.* URL: <https://www.iup.uni-bremen.de/gruppen/molspec/databases/> (last access: 11.10.2023).
52. *Inard D., Bouvier A.J., Bacis R., Churassy S., Bohr F., Brion J., Malicet J., Jacom M.* Absorption cross-sections and lifetime of the ³A₂ “metastable” state of ozone // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287, N 5–6. P. 515–524. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00200-0.
53. *Bouvier A.J., Wannous G., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H.* Spectroscopy and predissociation of the ³A₂ electronic state of ozone ¹⁶O₃ and ¹⁸O₃ 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.
54. *Wachsmuth U., Abel B.* Linewidths and line intensity measurements in the weak ³A₂(000) ← ¹X¹A₁(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.
55. *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.
56. *Васильченко С.С., Егоров О.В., Тютюрев В.Г.* Эксперимент по регистрации поглощения озона при переходах в триплетное электронное состояние ³A₂ высокочувствительным методом лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания в интервале 9350–10000 см^{−1} // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 12. С. 971–978. DOI: 10.15372/AOO20221201; *Vasilchenko S.S., Egorov O.V., Tyuterev V.G.* Experiment on recording ozone absorption transitions to ³A₂ triplet electronic state by high-sensitivity cavity ring-down spectroscopy in the range 9350–10000 cm^{−1} // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 3. P. 191–198. DOI: 10.1134/S1024856023030193/METRICS.
57. *Vasilchenko S.S., Solodov A.A., Egorov O.V., Tyuterev V.G.* Accurate absolute absorption cross-sections of the ozone Wulf bands at 1 μm range: Measurements with high-resolution and highly sensitive cw-CRDS laser technique // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2024. V. 312. P. 108817. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2023.108817.
58. *Herriott D., Kogelnik H., Kompfner R.* Off-axis paths in spherical mirror interferometers // Appl. Opt. 1964. V. 3, N 4. P. 523–526. DOI: 10.1364/AO.3.000523.
59. *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.
60. *Vasilchenko S., Mondelain D., Kassi S., Campargue A.* Predissociation and pressure dependence in the low

frequency far wing of the Wulf absorption band of ozone near $1.2\ \mu\text{m}$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 4. P. 107678. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107678.

61. Vasilchenko S., Campargue A., Kassi S., Mondelain D. The water vapour self- and foreign-continua in the 1.6 and $2.3\ \mu\text{m}$ windows by CRDS at room temperature // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 227. P. 230–238. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.02.016.
62. Judge R.H., Womeldorf E.D., Morris R.A., Shimp D.E., Clouthier D.J., Joo D.L., Moule D.C. Computer-assis-

ted analysis of singlet-triplet rotational spectra: Application to case (A), case (B) and case (AB) coupling cases in polyatomic molecules // Comput. Phys. Commun. 1996. V. 93, N 2–3. P. 241–264. DOI: 10.1016/0010-4655(95)00087-9.

63. Arosio C., Rozanov A., Gorshchev V., Laeng A., Burrows J.P. Assessment of the error budget for stratospheric ozone profiles retrieved from OMPS limb scatter measurements // Atmos. Meas. Tech. 2022. V. 15, N 20. P. 5949–5967. DOI: 10.5194/amt-15-5949-2022.

S.S. Vasilchenko, A.A. Solodov, O.V. Egorov, V.G. Tyuterev. Experimental investigation and modeling of the singlet-triplet rovibronic bands of ozone in the region $11900\text{--}12800\ \text{cm}^{-1}$.

A compact absorption spectrometer with a narrowband continuous tunable diode laser providing sensitivity in terms of the absorption coefficient on the order of $1 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}^{-1}$ is developed. The design of the spectrometer, the measurement technique, the scheme of ozone generation and maintenance are described. The spectrometer is used to record the absorption spectrum of the ozone molecule for a system of Wulf bands in the near infrared range $11900\text{--}12800\ \text{cm}^{-1}$ corresponding to the rovibronic transitions from the ground to the excited triplet electronic states above the main dissociation threshold of the molecule. The magnitude of the predissociation broadening is estimated from the simulation of the absorption coefficient in the measured spectral range. Ozone absorption cross sections in the considered range are recommended for atmospheric applications; they have been obtained using statistically weighted averaging of the new measurements and experimental laboratory data published in the literature.