

Спектр поглощения полосы (0120)–(0000) $^{13}\text{CH}_4$ при низкой температуре. Идентификация спектра

Л.Н. Синица, В.И. Сердюков, А.А. Луговской*

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

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

Спектры поглощения $^{13}\text{CH}_4$ в диапазоне между 7400 и 7600 см^{-1} были зарегистрированы при четырех температурах от 208 до 305 К с помощью Фурье-спектрометра IFS 125M при спектральном разрешении 0,03 см^{-1} . Использовалась однопроходная кювета длиной 220 см, что обеспечило пороговую чувствительность по поглощению порядка 10^{-6} см^{-1} . Проведена идентификация линий полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ молекулы $^{13}\text{CH}_4$. Определены вращательные постоянные верхнего колебательного уровня и интегральная интенсивность полосы.

Ключевые слова: CH_4 , спектр поглощения, низкотемпературная кювета, идентификация; CH_4 , absorption spectrum, low-temperature cell, line assignment.

Введение

Метан является одним из важнейших газов в атмосфере Земли и других планет [1]. Комплексный обзор лабораторных исследований метана до 2013 г. представлен в [2]. Большинство результатов было получено для основного изотополога $^{12}\text{CH}_4$. В работе L.R. Brown et al. [3] продемонстрировано, что база данных HITRAN2012 содержит гораздо меньше экспериментальных данных для $^{13}\text{CH}_4$ по сравнению с $^{12}\text{CH}_4$. В то же время соотношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в метане используется для восстановления глобальной истории его выбросов в атмосферу [4, 5], поэтому необходимость знания полной спектральной информации по изотопологу $^{13}\text{CH}_4$ очевидна.

Ранее J.-P. Champion et al. [6] сообщали об измерениях и анализе $^{13}\text{CH}_4$ в диапазоне диады, J. Jouvard et al. [7] – в диапазоне пентады, H.M. Niderer et al. [8, 9] и L.R. Brown et al. [10] – в области октады. Линии R-ветви полосы $3\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ до $J = 8$ были зарегистрированы с помощью высокочувствительного внутрирезонаторного лазерного спектрометра в области 9040–9170 см^{-1} [11]. A. Campargue et al. в [12] продемонстрировали высокую эффективность идентификации линий с помощью 2Т-метода, который позволяет получать данные об энергии нижнего состояния перехода при измерении интенсивностей линий при двух температурах. В результате были найдены эмпирические значения уровней энергии нижних состояний и соответствующие значения J для переходов $^{13}\text{CH}_4$ при $T = 294$ и 80 К в широком спектральном диапазоне октады

(4970–5470 см^{-1}) [13] и тетрадекады (5853–6201 см^{-1}) [14, 15]. Соответствующие параметры линий были включены в базу данных HITRAN 2016 [16]. Диапазон икосады (6280–7800 см^{-1}), к которому относится полоса $\nu_2 + 2\nu_3$, был исследован в [17–19]. Эмпирические списки линий для природного метана составлены для области 5852–7919 см^{-1} [20]. Они включают квантовую идентификацию переходов для изотопологов $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ и CH_3D и, кроме того, значения нижних уровней энергии, полученные из отношения интенсивностей линий, измеренных при $T = 296$ и 80 К.

Анализ зарегистрированных спектров проводился методом эффективного гамильтониана и вариационных расчетов [21, 22]. Идентификация уровней $J = 0$ возбужденных колебательных состояний симметрии F_2 в низкотемпературных спектрах $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$ использовалась для определения точных энергий колебательных уровней этих изотопометов метана до 12000 см^{-1} [21]. Предварительные расчеты параметров линий $^{13}\text{CH}_4$ были произведены M. Rey et al. [22–24] с использованием вариационного метода. В области высоких частот экспериментальные измерения $^{13}\text{CH}_4$ выполнены в нескольких ограниченных спектральных диапазонах обертоновых и комбинационных полос.

В настоящей работе были исследованы спектры $^{13}\text{CH}_4$ в диапазоне 7400–7600 см^{-1} при четырех значениях температуры от 208 до 305 К.

Эксперимент

Измерения спектра $^{13}\text{CH}_4$ проводились с использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS 125M с низкотемпературной однопроходной кюветой, которая представляет собой тонкостенную (0,2 мм) трубку

* Леонид Никифорович Синица (sln@iao.ru); Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Алексей Александрович Луговской (laa@iao.ru).

из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм. Длина ячейки составляет 2200 мм для регистрации коэффициентов поглощения до 10^{-7} см^{-1} , объем кюветы – 2,765 л. Кювета помещена в кожух из нержавеющей стали толщиной 0,2 мм и диаметром 60 мм, через который циркулирует охлаждающая жидкость. Корпус кожуха экранирован с внешней стороны тремя слоями термозоляции, чтобы минимизировать потери из-за излучения. Дополнительная вакуумная оболочка используется для теплоизоляции ячейки. Кварцевые окна диаметром 50 мм и толщиной 4 мм используются как в самой кювете, так и во внешней вакуумной оболочке. Для устранения интерференционных помех окна имеют клиновидную форму с углом $0,5^\circ$. Кварцевые окна позволяют работать в ИК- и видимом диапазонах от 3000 до 25000 см^{-1} . В качестве вакуумных прокладок использована проволока из металлического индия марки ИН-0, обладающего минимальным коэффициентом теплового расширения и не теряющего пластичности при многократных перепадах температуры.

Кювета охлаждается путем прокачки 95%-го этанола с использованием криостата закрытого типа KRIO-VT-05-02 (TERMEX). Скорость перекачки охлаждающего агента составляет 12 л/мин, а температура на выходе из криостата – 193–296 К. Тестирование градиента температуры внутри рабочего объема кюветы показало, что высокая скорость прокачки хладагента совместно с разработанной теплоизоляцией сводит теплообмен к минимуму: максимальное отличие температуры в кювете от показаний криостата достигает 2 К при $T = 197 \text{ К}$. При этом возникает незначительный градиент температуры

между патрубками входа и выхода хладагента. Максимальный градиент достигает $0,008 \text{ К/см}$ при $T = 197 \text{ К}$, а при повышении температуры градиент значительно снижается. Таким образом, даже при самых низких температурах в районе 200 К разность температур на торцах рабочего объема и в центре не превышает 0,9 К. Подробное описание кюветы представлено ранее в [25].

Давление напускаемого газа измерялось с помощью датчика давления АИР-20М с погрешностью порядка 0,1%. Стабилизация температуры помещения обеспечивалась кондиционером Midea MSE-24HR. В табл. 1 приведены экспериментальные условия исследований.

Таблица 1

Условия регистрации спектров поглощения $^{13}\text{CH}_4$

Параметр	Значение
Спектральное разрешение	$0,03 \text{ см}^{-1}$
Диафрагма	1,4 мм
Функция аподизации	Boxcar
Длина оптического пути	220 см
Время измерений при одной температуре	9 сут

Обзорные спектры при $T = 296$ и 208 К показаны на рис. 1. Доплеровская ширина линий $^{13}\text{CH}_4$ в этой области при комнатной температуре составляет $\sim 0,019 \text{ см}^{-1}$. Коррекция фазы Мерца к усредненным интерферограммам проводилась с фазовым разрешением 1 см^{-1} без аподизации. Отношение сигнал-шум составило 1000.

Для определения полной ошибки должны быть учтены погрешности измерений (неопределенности в измерениях давления и температуры газа, в калибровке частотной шкалы), а также ошибки подгонки

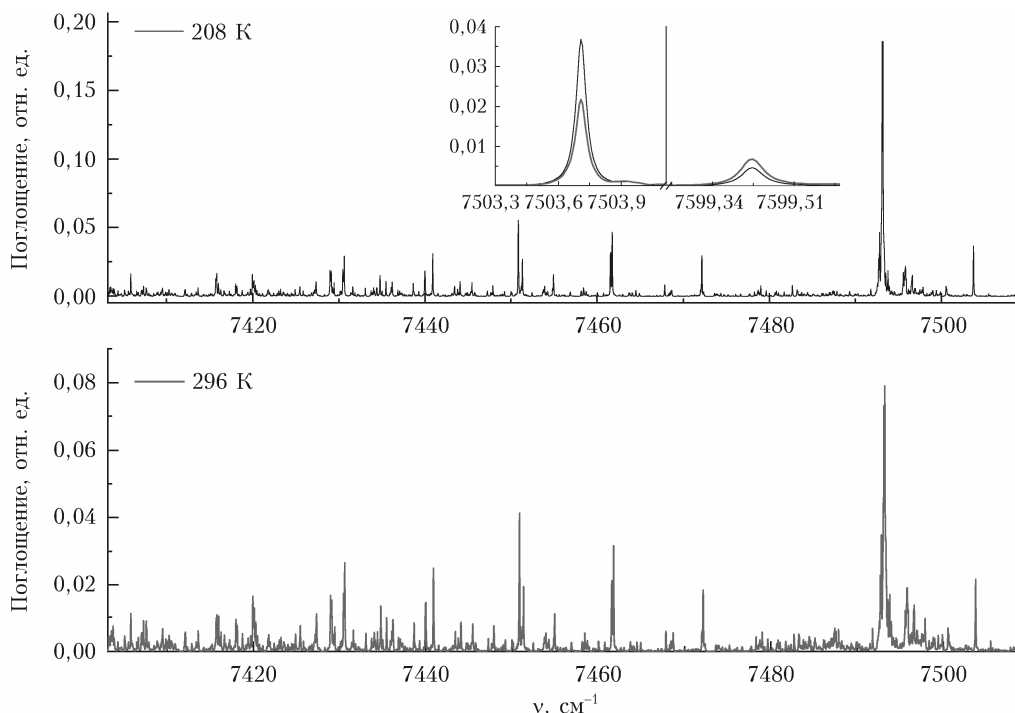


Рис. 1. Спектры поглощения $^{13}\text{CH}_4$ при $T = 296$ (нижняя панель) и 208 К (верхняя панель); на вставке – участки спектра с линиями $7503,71 (R_0)$ и $7599,43 \text{ см}^{-1} (R_9)$

спектральных линий. Вклад погрешности измерения давления, температуры и длины пути в погрешность измерения интенсивности линий составил менее 1%. Поскольку Фурье-спектрометр Bruker IFS 125M не вакуумирован, учитывалось изменение базовой линии из-за изменений влажности и давления воздуха в помещении во время эксперимента. Эта погрешность не превышала 1,5%. Спектральный шум – наиболее важный источник ошибок при измерении интенсивности и ширины линий. Для сильных линий с интенсивностью $10^{-19} \dots 10^{-20}$ см/мол. ошибка составила 0,5%, а для слабых линий с интенсивностью менее $2 \cdot 10^{-25}$ см/мол. – 5%. Погрешности, возникающие при подгонке контура спектральной линии, варьируются от 0,5% для сильных линий до 1,5% для слабых. По нашим оценкам, абсолютные стандартные отклонения в измеренных нами параметрах составили 4% по интенсивности линий. Ошибка в определении положения линии не превысила $0,002 \text{ см}^{-1}$.

Для калибровки частотной шкалы мы использовали 22 сильные линии H_2^{16}O и $^{12}\text{CH}_4$ (интенсивность более $3 \cdot 10^{-25}$ см/мол.) в диапазоне $7000 \dots 7700 \text{ см}^{-1}$ из базы данных [16]. Среднеквадратичная точность калибровки волнового числа составила $0,0025 \text{ см}^{-1}$, что близко к оцененной экспериментальной точности.

Парциальное давление $^{13}\text{CH}_4$ определялось путем сравнения экспериментальных интенсивностей линий $^{12}\text{CH}_4$ в зарегистрированных спектрах с интенсивностями линий из [16]. Среднее отношение интенсивностей линий $^{12}\text{CH}_4$, полученное из спектров, к значениям из [16] составило 0,12. Следовательно, содержание $^{12}\text{CH}_4$ в образце – 12%. В результате содержание $^{13}\text{CH}_4$ в исследуемой пробе было принято равным 88%.

Параметры линии в настоящей работе определялись с помощью программного пакета WxSpre, который позволяет выполнять автоматический поиск и обработку пиков с использованием методов теории распознавания образов [26]. Этот программный пакет не только находит пики в спектре, но также может выполнять подгонку параметров контура методом наименьших квадратов с использованием процедуры регуляризации Тихонова. Программа имеет несколько встроенных типов контуров, в том числе Фойгта (V), Раутиана–Собельмана (RS) и Артмана–Трана (НТР).

Для определения параметров аппаратной функции контуры четырех сильных неперекрывающихся линий $^{13}\text{CH}_4$ ($7461,76$, $7514,30$, $7599,42$ и $7610,05 \text{ см}^{-1}$), зарегистрированных при трех давлениях, были подогнаны к контурам V, RS и НТР. Пример подгонки профилей линии к экспериментальному спектру приведен на рис. 2. Полученные параметры линий представлены в табл. 2.

При низком давлении ($P = 91 \text{ мбар}$) невязка между экспериментальными данными и профилем Фойгта имеет W-образную структуру, которая исчезает при использовании контуров RS или НТР. Невязки между экспериментальными данными и про-

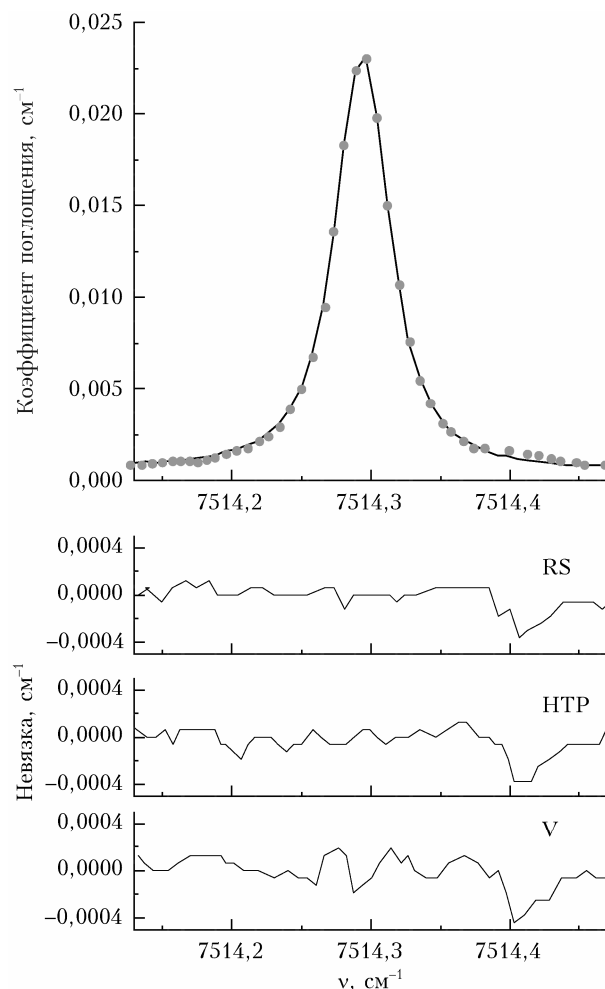


Рис. 2. Экспериментальные (*) и подогнанные (сплошная кривая) профили линии $^{13}\text{CH}_4$ 7514 см^{-1} при 200 мбар (верхняя панель); соответствующие невязки для контуров V, RS и НТР (нижняя панель)

филем V достигают 3%, тогда как между профилями RS или НТР и экспериментальным контуром они не превышают 1%. Различия между интенсивностями или полуширинами, определенными по V, RS или НТР, составляют 6–15%. Однако при использовании контура НТР параметры аппаратной функции определились с большой погрешностью. Поэтому в дальнейшем спектры подгонялись с использованием контура RS. Параметры линии для полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ представлены в табл. 3.

Зарегистрированные спектры сравнивались с полученными на CRDS-спектрометре [19]. На рис. 3 показано отличие измеренных нами центров линий поглощения $^{13}\text{CH}_4$ от частот, полученных в [19], а на рис. 4 – отношение интенсивностей, измеренных на Фурье-спектрометре, к интенсивностям, полученным на CRDS-спектрометре.

Параметры линий, полученные с помощью Фурье- и CRDS-спектрометров, находятся в хорошем согласии: разница между частотами одиночных сильных линий не превышает $0,004 \text{ см}^{-1}$. Поскольку спектральное разрешение CRDS-спектрометра выше, чем

Таблица 2

Параметры линии, полученные путем подгонки по контурам V, RS и НТП

ν , см ⁻¹	Контур линии	$S \cdot 10^{-23}$, см/мол.	Коэффициент уширения, см ⁻¹ /атм	α
7461,7641	V	10,1(9)	0,073(3)	0,54(10)
	RS	10,3(6)	0,075(3)	
	НТП	10,3(6)	0,076(3)	
7514,3015	V	6,30(10)	0,074(4)	0,34(8)
	RS	6,41(7)	0,077(3)	
	НТП	6,41(8)	0,077(3)	
7599,4281	V	2,09(9)	0,069(3)	0,5(8)
	RS	2,16(7)	0,073(2)	
	НТП	2,14(6)	0,069(2)	
7610,0608	V	1,11(7)	0,054(3)	0,35(4)
	RS	1,14(5)	0,057(2)	
	НТП	1,17(5)	0,060(2)	

Примечание. Значения в скобках представляют собой стандартное отклонение в единицах последней значащей цифры; α – безразмерный параметр столкновительного сужения Дике.

Таблица 3

Параметры линий полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ ¹³CH₄

J	Симметрия	Частота, см ⁻¹	E'' , см ⁻¹	$S \cdot 10^{23}$, см/мол.	E'' , см ⁻¹ [19]	J'' [19]
1	2	3	4	5	6	7
<i>P</i> -ветвь						
11	A1	7377,7282(5)	689,8947	0,94(4)	226	6,1
10	A1	7387,9595(4)	575,0826	1,91(5)	573	9,98
10	A2	7389,2514(4)	575,2499	1,32(5)	560	9,8
10		7390,0900(5)	575,2	1,62	644	10,6
9	A1	7399,9202(2)	470,8770	2,08(3)	458	8,9
9	A2, F1	7400,0393(3)	470,8871	2,06(4)	474	9,0
9	F2	7400,1988(4)	470,7390	1,87(3)	547	9,7
9		7402,2411(7)	470,8	0,32(1)	367	7,9
9		7402,3221(3)	470,8	2,17(3)	469	8,9
8	F1 2	7407,0530(3)	376,7513	1,40(3)	357	7,8
8	F2 2	7407,1198(4)	376,8035	1,47(5)	382	8,1
8		7409,5142(1)	376,8	1,70(6)	375	8,0
8		7409,7382(3)	376,8	0,49(2)	148	5,0
8		7409,8685(4)	376,8	1,01(4)	382	8,1
8		7409,9089(5)	376,8	0,56(2)	380	8,0
8	F1, E	7410,0671(4)	376,8035	0,79(3)	383	8,1
8	F2	7410,2450(4)			377	8,0
8	A2	7410,5133(3)	376,748		384	8,1
7	F1 2	7418,0206(5)	293,1366	3,30(7)	275	6,8
7	F2 2	7418,1487(3)	293,1402	2,45(8)	299,5	7,1
7	A1	7419,9603(3)	293,1678	5,52(5)	299,7	7,1
7		7420,0554(3)	293,1	2,85(8)	300	7,1
7	E	7420,1294(1)	293,1838	4,21(5)		
7	F1, F2	7420,3007(3)	293,1402	3,08(9)	302	7,1
7		7421,8202(4)	293,1	1,55(6)	299,5	7,1
6	F1–2	7429,0558(5)	219,9515	3,33(6)	224	6,1
6	F2–2	7429,1054(5)	219,9470	5,32(4)	264	6,6
6	F1	7430,4695(4)	219,9555	4,54(8)	223	6,05
6	F2	7430,5142(3)	219,9515	3,36(9)	225	6,1
6	E	7430,5888(3)	219,9237	1,22(5)	223	6,04
6	A1, A2	7430,6258(3)	219,9301	10,3(3)	224	6,06
6		7435,4708(3)	219,9	3,54(8)	224	6,1
5	F1–2	7439,9677(4)	157,1316	4,02(9)	157	5,0
5	F2–2	7440,0232(3)	157,1352	4,76(13)	157	5,0
5	E	7440,895(12)	157,1445	5,55(20)	158	5,0
5	F1, F2	7440,9210(9)	157,1316	5,16(22)	155	5,0
4	A2	7450,8514(2)	104,7849	16,74(22)	99	3,9
4		7451,1221(3)	104,7	0,38(2)		
4	F2	7451,1831(1)	104,7796	2,05(4)	299	7
4	F1	7451,3242(2)	104,7849	6,99(9)	106,5	4,0
3	F2–2	7461,5433(4)	62,8798	5,09(12)	62	2,97

1	2	3	4	5	6	7
<i>P</i> -ветвь						
3	<i>F1–2</i>	7461,5885(2)	62,8787	6,02(20)	61	2,9
3	<i>A1, F1</i>	7461,7641(2)	62,8811	11,64(25)	63,5	3
2	<i>E</i>	7471,9897(3)	31,4436	1,62(5)	57	2,8
2	<i>F1, E</i>	7472,1560(1)	31,4438	7,81(18)	29	1,9
1	<i>F2</i>	7482,6758(5)	10,4821	1,49(8)	4	0,5
<i>R</i> -ветвь						
0	<i>A1</i>	7503,7150(3)	0,0000	8,07(10)	-2,4	-0,5
1	<i>F1</i>	7514,3015(3)	10,4821	7,28(11)	8	0,85
2	<i>F2, E</i>	7524,9707(2)	31,4438	13,9(2)	32	2,0
3	<i>A2</i>	7535,6548(5)	62,8811	14,3(2)	63	3,0
3	<i>F2</i>	7535,7166(4)	62,8787	8,28(14)	62	2,98
3	<i>F1</i>	7535,7756(4)	62,8798	8,04(20)	63	3,0
4	<i>F2</i>	7546,4760(3)	104,7796	7,91(15)	106	4,0
4	<i>E</i>	7546,5723(1)	104,7809	5,41(14)	106,5	4,0
4	<i>F1</i>	7546,6459(6)	104,7849	7,02(13)	106,5	4,0
4	<i>A1</i>	7546,8005(2)	104,7777	9,67(20)	106	4,0
5	<i>E</i>	7557,2672(3)	157,1445	3,14(4)	161	5,1
5	<i>F2</i>	7557,3452(5)	157,1316	7,36(12)	160	5,1
5	<i>F1</i>	7557,4266(1)	157,1352	6,05(12)	161	5,1
6	<i>A1, A2, F1, F2</i>	7568,2148(4)	219,9301	32,03(50)	256	6,5
7	<i>F2, E</i>	7578,8552(4)	293,1366	1,81(3)	299	7,1
7	<i>A2</i>	7578,8904(3)	293,1	2,50(6)	305	7,15
7	<i>F1</i>	7578,9338(2)	293,1402	3,63(8)	304	7,1
7	<i>E</i>	7579,0700(2)	293,1838	0,97(3)	308	7,2
7		7580,5120(4)	293,1	1,09(8)	300	7,1
7		7580,5456(5)	293,1	1,50(4)	298,6	7,1
8	<i>E</i>	7589,2224(4)	376,7532	1,15(3)	379	8,0
8	<i>F1</i>	7589,3703(2)	376,8035	2,26(6)	381	8,0
8	<i>A2, F2</i>	7589,5124(3)	376,7513	5,17(12)	371	7,9
8		7589,5796(2)	376,8	0,77(2)	393	8,2
9		7599,4282(4)	470,8	2,44(5)	465	8,9
9	<i>A1, A2, F1</i>	7599,7693(4)	470,8530	3,47(7)	470	8,98
9	<i>F2, F1</i>	7599,8509(1)	470,8770	1,44(5)	465,5	8,9
9		7601,0140(1)	470,8	0,86(6)	470	8,98
10	<i>A2</i>	7609,9254(3)	575,2499	0,51(1)	539	9,7
10	<i>A1</i>	7610,0609(3)	575,0826	1,36(3)	520	9,5
11	<i>A1</i>	7619,8217(2)	689,89470	0,30(1)	608	10,3

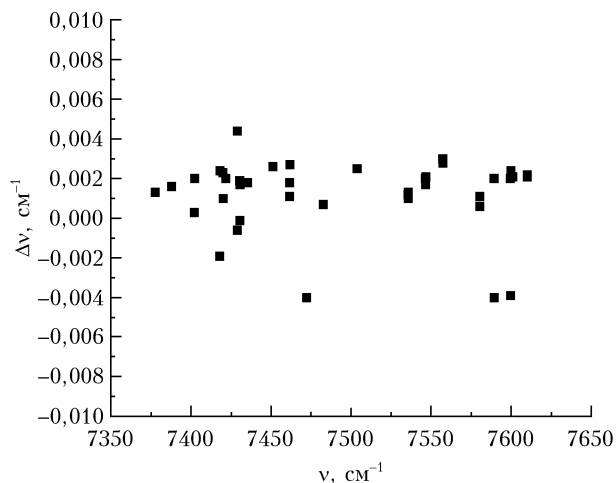


Рис. 3. Отличие частот $^{13}\text{CH}_4$, измеренных на Фурье-спектрометре, с данными [19]

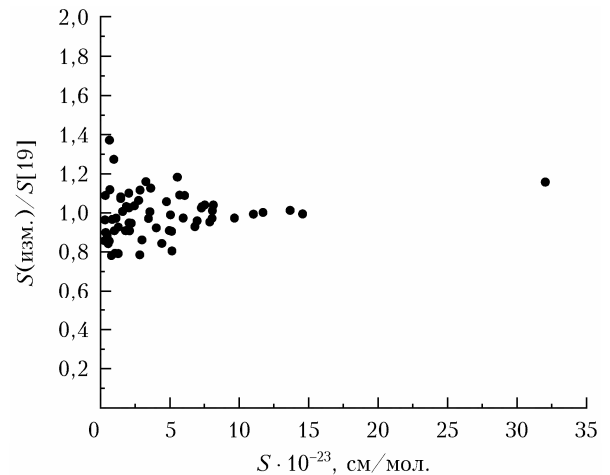


Рис. 4. Отношение интенсивностей линий $^{13}\text{CH}_4$ при $T = 296\text{ K}$, полученных в нашей работе, к интенсивностям линий в [19]

Фурье-спектрометра, в некоторых случаях необходимо было сравнивать интенсивности групп спектральных линий, попадающих под один спектраль-

ный контур. В результате отличие составило 5–10% для сильных линий (интенсивность линий выше $9 \cdot 10^{-24}\text{ cm/mol}$).

Идентификация линий

Идентификация зарегистрированных переходов была выполнена в несколько этапов.

1. На первом этапе спектры, записанные при разных температурах, использовались для определения уровней энергии E нижнего состояния перехода и соответствующих значений вращательного квантового числа J .

Изменения температуры газа приводят к изменению заселенности вращательных уровней основного колебательного состояния и, как следствие, к изменению интенсивностей линий. При низких температурах вращательные уровни с низким J имеют более высокую заселенность, а при увеличении температуры интенсивность линий переходов с низких уровней уменьшается. Интенсивность линии с высоким J увеличивается с ростом температуры. Отношение интенсивностей вращательно-колебательного перехода $S(T_2)/S(T_1)$ с начальным уровнем энергии E при изменении температуры от T_1 до T_2 определяется выражением [19]:

$$\ln \left(\frac{S_{v_0}(T_1)T_1^{3/2}}{S_{v_0}(T_2)T_2^{3/2}} \right) = E \left(\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1} \right). \quad (1)$$

Вращательные квантовые числа J были определены из значения энергии нижнего уровня E с помощью выражения

$$J = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{E}{B_0}} - \frac{1}{2}, \quad (2)$$

где B_0 – вращательная постоянная нижнего колебательного уровня.

С использованием отношения интенсивностей при четырех температурах значения E были определены по формуле (1), а значения J – по формуле (2). Температурные зависимости интенсивности линий с $J = 0$ и 9 представлены на рис. 5.

В отличие от [19] при определении энергии нижнего уровня перехода использовались спектры при $T = 208, 240, 296$ и 305 К, что позволило уменьшить погрешность определения E . Погрешность идентификации сопоставима с погрешностью 2Т-метода (когда вычисления проводятся только по двум температурам), несмотря на то что в нашем случае температурный интервал гораздо меньше. Значения энергии нижнего уровня перехода E'' и вращательные квантовые числа нижнего состояния J'' , определенные 2Т-методом, приведены в колонках 6 и 7 табл. 3. Температурные измерения дают возможность достаточно точно определить значения E'' и J'' , особенно для средних значений вращательного квантового числа. Это позволяет в дальнейшем рассчитывать температурные зависимости интенсивностей линий. Только для малых и больших J'' ошибка определения вращательного квантового числа превышает 0,5.

2. Отнесение линий к подветвям полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ с различной симметрией осуществлялось с помощью метода эффективных гамильтонианов.

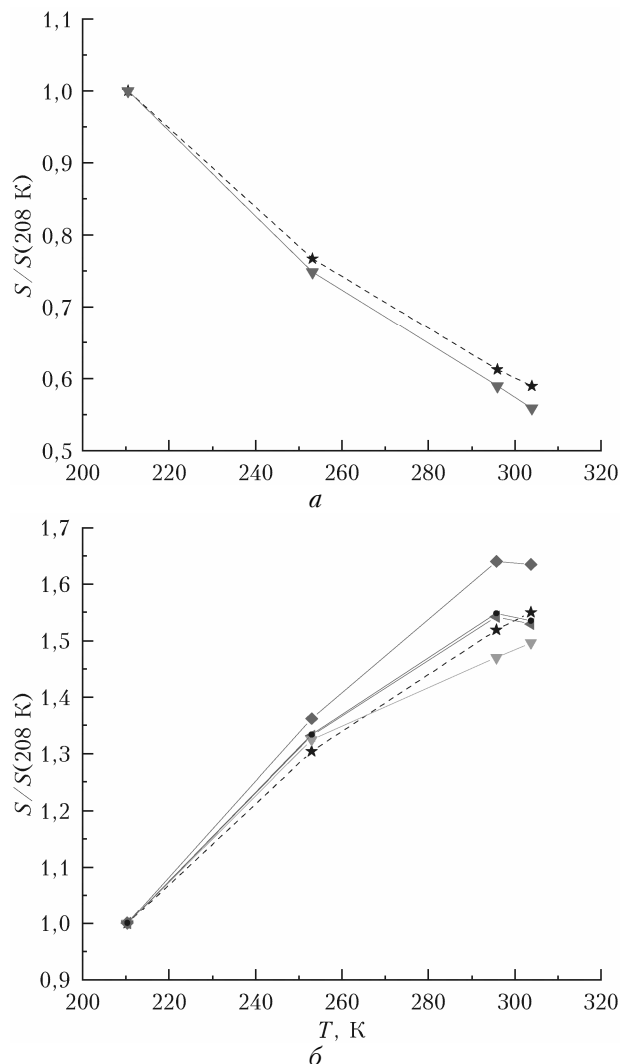


Рис. 5. Экспериментальные температурные зависимости интенсивностей отдельных линий с $J = 0$ (а) и 9 (б); звездочка – расчетные значения

Трижды вырожденный колебательный уровень F_2 делится на три компоненты ($F^{(-)}$, $F^{(0)}$ и $F^{(+)}$), которые связаны взаимодействием Кориолиса [17]. Вращательные уровни обладают симметрией A_1, A_2, E, F_1, F_2 . В полосе поглощения $\nu_2 + 2\nu_3$ присутствуют переходы из Q -ветви ($\Delta J = 0$), относящиеся к компоненте $F^{(0)}$, из R -ветви ($\Delta J = +1$) относящиеся к $F^{(-)}$ компоненте и из P -ветви ($\Delta J = -1$) относящиеся к $F^{(+)}$. Поэтому в полосе $\nu_2 + 2\nu_3$ присутствует по одной P -, Q - и R -ветви. Это только приближенные правила отбора, поскольку три компоненты колебательной системы F_2 смешиваются взаимодействием Кориолиса, особенно для высоких значений J . Значения колебательно-вращательных членов F -колебательно-уровня в пренебрежении тетраэдрического расщепления вращательных уровней приближенно определяются выражениями [17]:

$$\begin{aligned} F^{(+)}(J) &= \nu_0 + B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + 2B_V \zeta_V J, \\ F^{(0)}(J) &= \nu_0 + B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + 2B_V \zeta_V, \\ F^{(-)}(J) &= \nu_0 + B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + 2B_V \zeta_V (J+1), \end{aligned} \quad (3)$$

где ζ_V – параметр взаимодействия Кориолиса; B_V и D_V – эффективные вращательные постоянные с различными значениями в группах $F^{(0)}$, $F^{(+)}$ и $F^{(-)}$; ν_0 – энергия колебаний.

Поскольку линии в разрешенных P -, Q - и R -ветвях имеют в качестве конечного состояния разные F -компоненты колебательного состояния, метод комбинационных разностей, широко используемый при идентификации ИК-спектров, в этом случае не может быть применен. С использованием известных значений уровней энергии нижнего состояния и выражения (3) для термов колебательного состояния (0120) были рассчитаны частоты переходов. С этими значениями и интенсивностью линий в качестве дополнительного критерия была проведена идентификация линий с невысокими значениями вращательного квантового числа ($R0\dots R11$ и $P1\dots P11$) аналогично работе [17]. Проведенная идентификация подтверждается хорошим согласием наблюдаемой и рассчитанной интенсивностей и измеренных и рассчитанных позиций линий в пределах полосы (рис. 6). Энергии вращательных уровней $F1$ и $F2$ компонент

нент от $-0,1$ до $0,1$ см^{-1} , что говорит о хорошем описании энергии вращательных уровней состояния (0120) $^{13}\text{CH}_4$ полученным набором вращательных постоянных. Отнесение вращательных уровней к определенным компонентам симметрии верхнего колебательного состояния позволяет сопоставить энергии нижних состояний с данными HITRAN, где погрешность значений энергии нижних состояний составляет менее $0,001$ см^{-1} , и уточнить значения энергии нижних уровней переходов полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ по сравнению с данными [19].

Q -ветвь, однако, очень плотная, поскольку компоненты разных вращательных уровней перекрываются, поэтому были определены только значения вращательных квантовых чисел.

Параметры полосы

Значение колебательной энергии $F^{(+)}$ состояния (0120), равное $7493,154$ см^{-1} , было рассчитано по измеренному переходу $P1$ с центром $7482,674$ см^{-1} с погрешностью $0,002$ см^{-1} .

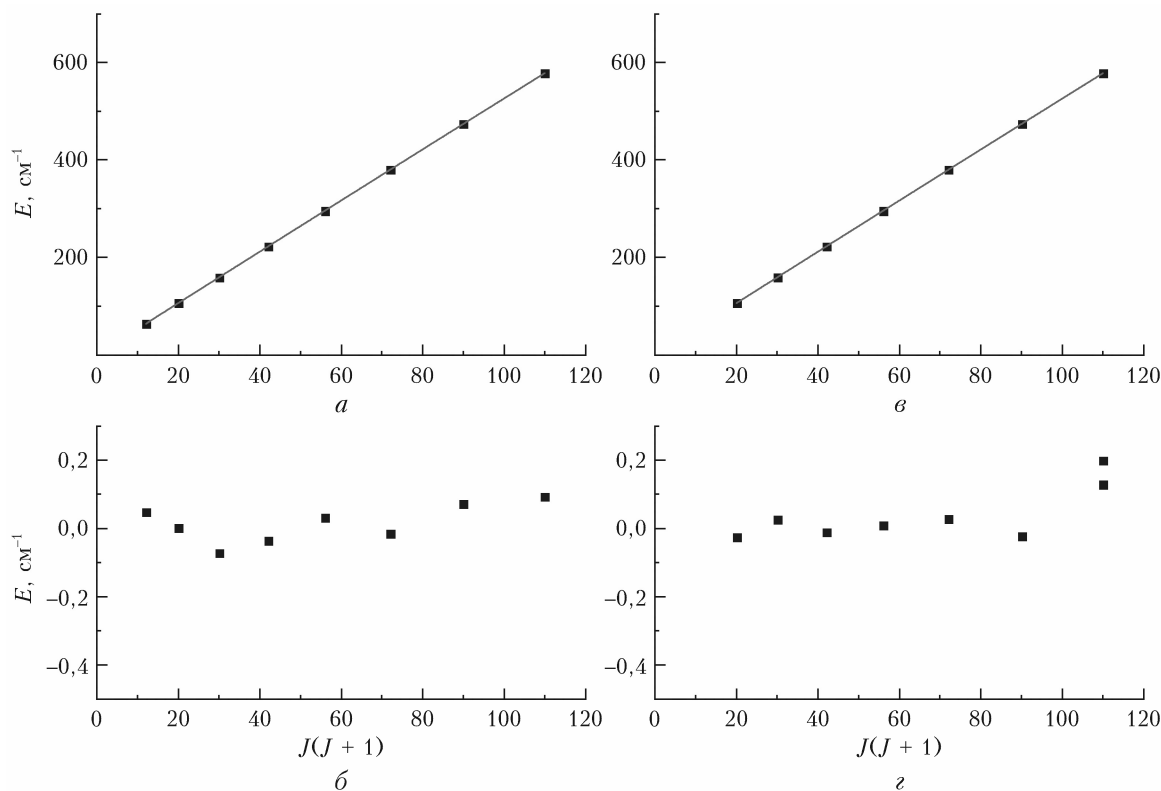


Рис. 6. Энергия вращательных уровней $F1$ (а) и $F2$ (б) компонент состояния (0120) $^{13}\text{CH}_4$ как функция $J(J+1)$; разница между экспериментальными значениями положений центров линий и рассчитанными для $F1$ (в) и $F2$ (г) компонент

состояния (0120) $^{13}\text{CH}_4$, определенные из R -ветви, приведены как функция $J(J+1)$ на рис. 6, а и в. Отличие экспериментальных значений энергий вращательных уровней состояния (0120) от рассчитанных по формулам (3) с полученными вращательными постоянными приведено на рис. 6, б и г. Видно, что разница между экспериментальными и рассчитанными значениями варьируется для обеих компо-

нент. Константа Кориолиса $\zeta_V = -0,007$ (3) см^{-1} была определена из предварительной подгонки значений вращательных уровней при низком значении $J = 1\dots 3$. Это значение близко к $\zeta_V = -0,006$ см^{-1} , полученному для состояния (0120) основного изотополога $^{12}\text{CH}_4$ [17]. Подгонка значений вращательных уровней с более высокими J позволила получить $B_V = 5,298$ (3) см^{-1} и $D_V = 3,6 \cdot 10^{-4}$ см^{-1} для $F^{(+)}$

и $F^{(-)}$, а также $B_V = 5,22(1) \text{ см}^{-1}$ для $F^{(0)}$, где цифры в скобках – стандартные отклонения в единицах последней значащей цифры. Соответствующие значения для полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ основного изотополога $^{12}\text{CH}_4$: $\nu_0 = 7510,25 \text{ см}^{-1}$, $\zeta_V = -0,006(2) \text{ см}^{-1}$ и $B_V = 5,216 \text{ см}^{-1}$ для $F^{(0)}$ и $B_V = 5,256 \text{ см}^{-1}$ для $F^{(+)}$ и $F^{(-)}$ [17].

Измерения интенсивности отдельных перекрывающихся линий позволили определить интегральную интенсивность полосы. Первоначально полоса $\nu_2 + 2\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ была зарегистрирована с низким разрешением 50 см^{-1} . Из спектра было определено интегральное поглощение Q- и R-ветвей полосы, из которых с помощью программы WxSpre была получена интегральная интенсивность полосы $8,5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{мол.}$ при $T = 296 \text{ К}$. Далее интегральная интенсивность полосы была уточнена на основе измерений интенсивности отдельных линий.

Интенсивность колебательно-вращательной линии перехода S_{fi} , начинающегося на уровне i и заканчивающегося на уровне f , для малых значений вращательного квантового числа J в нулевом приближении определяется выражением [17]:

$$S_{fi} = \rho_i S_V R_{fi}, \quad (4)$$

где ρ_i – заселенность нижнего вращательного уровня; S_V – интенсивность колебательной полосы; R_{fi} – сила линии, для перехода $F_2 \leftarrow A1$ $R_{fi} = (2J_f + 1)/3(2J_i + 1)$. Интенсивность линий R0 и P1 при $T = 296 \text{ К}$ составляет $8,07 \cdot 10^{-23}$ и $1,6 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2/\text{мол.}$ Это дает интегральную интенсивность полосы $\nu_2 + 2\nu_3$, равную $S_V = 9,7 \cdot 10^{-21}$ и $10,1 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{мол.}$ при $T = 296 \text{ К}$, принимая во внимание значение $\rho = 0,00839$ для заселенностей уровня $J = 0$ и $\rho = 0,01436$ для $J = 1$ [17]. Среднее значение $S_V = 9,9 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{мол.}$ интегральной интенсивности полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ может быть использовано для корректировки функции дипольного момента молекулы.

Заключение

Впервые проведена идентификация переходов полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ в диапазоне между 7400 и 7600 см^{-1} , зарегистрированных при четырех значениях температуры от 208 до 305 К на Фурье-спектрометре IFS 125M со спектральным разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$. Линии R0...R11 и P1...P11 отнесены к подветвям с различной симметрией. Вращательные постоянные, полученные в результате подгонки подветвей различной симметрии, позволяют определять энергии уровней верхнего состояния (0120) с погрешностью менее $0,1 \text{ см}^{-1}$. Определено значение интегральной интенсивности полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ ($S_V = 9,9 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{мол.}$ при $T = 296 \text{ К}$), которое может применяться для корректировки функции дипольного момента молекулы.

Работа в части сравнения экспериментальных данных с расчетными выполнена в рамках Государственного задания ИОА СО РАН, в части иденти-

фикации экспериментальных данных – при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00389), эксперимент выполнен при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-17-011170).

1. Goody R. Atmospheres of major planets // J. Atmos. Sci. 1969. V. 26. P. 997–1001.
2. Möller L., Sowers T., Bock M., Spahn R., Behrens M., Schmitt J., Miller H., Fischer H. Independent variations of CH_4 emissions and isotopic composition over the past 160.000 years // Nat. Geosci. 2013. V. 6. P. 885(1–90).
3. Brown L.R., Sung K., Benner D.C., Malathy D.V., Boudon V., Gabard T., Wenger C., Campargue A., Leshchishina O., Kassi S., Mondelain D., Wang L., Dautmont L., Régalia L., Rey M., Thomas X., Tyuterev V.I.G., Lyulin O., Nikitin A., Niederer H.-M., Albert S., Bauerecker S., Quack M., O'Brien J., Gordon I., Rothman L., Sasada H., Coustenis A., Smith M., Carrington T., Wang X., Mantz A., Spickler P. Methane line parameters in the HITRAN 2012 database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
4. Dlugokencky E.J., Nisbet E.G., Fisher R.E., Lowry D. Global atmospheric methane: Budget, changes, and dangers // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A. 2011. V. 369. P. 2058(1–72).
5. Monteil G., Houweling S., Dlugokencky E.J., Maenhout G., Vaughn B.H., White J.W.C., Rockmann T. Interpreting methane variations in the past two decades using measurements of CH_4 mixing ratio and isotopic composition // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 9141(1–53).
6. Champion J.-P., Hilco J.C., Wenger C., Brown L.R. Analysis of the $\nu_2 \nu_4$ dyad of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 133. P. 256.
7. Jouvard J., Lavorel B., Champion J.P., Brown L.R. Preliminary analysis of the pentad of $^{13}\text{CH}_4$ from Raman and infrared spectra // J. Mol. Spectrosc. 1991. V. 150. P. 201.
8. Niederer H.M., Albert S., Bauerecker S., Boudon V., Champion J.P., Quack M. Global analysis of the infrared spectrum of $^{13}\text{CH}_4$: Lines in the region 0 to 3200 cm^{-1} // Chimia. 2008. V. 62. P. 273.
9. Niederer H.M., Wang X.G., Carrington T., Albert S., Bauerecker S., Boudon V., Quack M. Analysis of the rovibrational spectrum of $^{13}\text{CH}_4$ in the Octad range // J. Mol. Spectrosc. 2013. V. 291. P. 33–47.
10. Brown L.R., Nikitin A.V., Sung K., Rey M., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G., Crawford T.J., Smith M., Mantz A.W. Measurements and modelling of cold $^{13}\text{CH}_4$ spectra in the $3750\text{--}4700 \text{ cm}^{-1}$ region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 174. P. 88–100.
11. Kochanov V.P., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N. Use of the $\text{F}_2\text{--LiF}$ colour-centre laser in intracavity laser spectroscopy // Opt. Acta. 1985. V. 32. P. 1273–1280.
12. Le Wang, Mondelain D., Kassi S., Campargue A. The absorption spectrum of methane at 80 and 294 K in the icosad ($6717\text{--}7589 \text{ cm}^{-1}$): Improved empirical line lists, isotopologue identification and temperature dependence // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 47–57.
13. Starikova E., Sung K., Nikitin A., Rey M., Mantz A., Smith M. The $^{13}\text{CH}_4$ absorption spectrum at 80 K: Assignment and modeling of the lower part of the Tetradecad in the $4970\text{--}5470 \text{ cm}^{-1}$ spectral range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 206. P. 306.
14. Starikova E., Nikitin A.V., Rey M., Tashkun S.A., Mondelain D., Kassi S., Campargue A., Tyuterev V.I.G.

- Assignment and modeling of the absorption spectrum of $^{13}\text{CH}_4$ at 80 K in the region of the 2–3 band (5853–6201 cm^{-1}) // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177. P. 170.
15. *Campargue A., Lopez Segovia J., Béguier S., Kassi S., Mondelain D.* The absorption spectrum of $^{13}\text{CH}_4$ in the region of the 2–3 band at 1.66 μm : Empirical line lists and temperature dependence // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 152. P. 140.
 16. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J. Vander, Wagner.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3.
 17. *Happler M., Quack M.* High-resolution Fourier transform infrared and cw-diode laser cavity ringdown spectroscopy of the $\nu_2 + 2\nu_3$ band of methane near 7510 cm^{-1} in slit jet expansions and at room temperature // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 6045–6055.
 18. *Rey M., Nikitin A., Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Tyuterev V.I.G.* *Ab initio* variational predictions for understanding highly congested spectra: Rovibrational assignment of 108 new methane sub-bands in the icosad range (6280–7800 cm^{-1}) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 176–189.
 19. *Campargue A., Béguier S., Zbiri Y., Mondelain D., Kassi S., Karlovets E.V., Nikitin A.V., Rey M., Starikova E.N., Tyuterev V.I.G.* The $^{13}\text{CH}_4$ absorption spectrum in the Icosad range (6600–7692 cm^{-1}) at 80 K and 296 K: Empirical line lists and temperature dependence // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 326. P. 115.
 20. *Campargue A., Leshchishina O., Wang L., Mondelain D., Kassi S.* The WKLMC empirical line lists (5852–7919 cm^{-1}) for methane between 80 K and 296 K: “Final” lists for atmospheric and planetary applications // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 291. P. 16–22.
 21. *Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Bauerecker H.M., Niederer H.M., Quack M.* Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$): Partial vibrational assignment extended towards 12,000 cm^{-1} // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. P. 254302.
 22. *Rey M., Nikitin A., Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Tyuterev V.I.G.* *Ab initio* variational predictions for understanding highly congested spectra: Rovibrational assignment of 108 new methane sub-bands in the icosad range (6280–7800 cm^{-1}) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 176–189.
 23. *Rey M., Nikitin A., Bézard B., Rannou P., Coustenis A., Tyuterev V.I.G.* New accurate theoretical line lists of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ in the 0–13400 cm^{-1} range: Application to the modeling of methane absorption in Titan’s atmosphere // *Icarus.* 2018. V. 303. P. 114–130.
 24. *Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.I.G.* Predictions for methane spectra from potential energy and dipole moment surfaces: Isotopic shifts and comparative study of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 291. P. 85–97.
 25. *Сердюков В.И., Синица Л.Н., Луговской А.А., Емельянов Н.М.* Низкотемпературная кювета для исследования спектров поглощения парниковых газов // *Оптика атмосф. и океана.* 2018. Т. 31, № 11. С. 930–936; *Serdyukov V., Sinitsa L., Lugovskoi A., Emelyanov N.* Low-temperature cell for studying absorption spectra of greenhouse gases // *Atmos. Ocean. Opt.* 2019. V. 32, N 2. P. 220–226.
 26. *Kruglova T.V., Shcherbakov A.P.* Automated line search in molecular spectra based on nonparametric statistical methods: Regularization in estimating parameters of spectral lines // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 111. P. 353–356.

L.N. Sinitsa, V.I. Serdyukov, A.A. Lugovskoi. **Low-temperature absorption spectrum of the (0120)–(0000) $^{13}\text{CH}_4$ band. Line assignment.**

The $^{13}\text{CH}_4$ absorption spectra in the range between 7400 and 7600 cm^{-1} have been recorded at for temperatures from 296 to 200 K by the Fourier spectrometer IFS-125M at a spectral resolution of 0.03 cm^{-1} . A 220 cm cell was used, which provided a threshold sensitivity to absorption on the order of 10^{-6}cm^{-1} . Line assignment of the $\nu_2 + 2\nu_3$ band of the $^{13}\text{CH}_4$ molecule was performed. Rotational constants of the (0120) state and the integral intensity of the $\nu_2 + 2\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ band were determined for the first time.