

УДК 535.232.65

## Низкотемпературная кювета для исследования спектров поглощения парниковых газов

В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, А.А. Луговской, Н.М. Емельянов\*

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

Поступила в редакцию 28.06.2018 г.

Разработана низкотемпературная вакуумная кювета длиной 2200 мм со сменными окнами из кварца, ZnSe и KBr для работы с Фурье-спектрометром высокого разрешения Bruker IFS 125M, обеспечивающая пороговую чувствительность к поглощению порядка  $10^{-7}$  см<sup>-1</sup>. Кювета позволяет регистрировать спектры поглощения газов в диапазоне температур от 200 до 296 К с погрешностью контроля температуры 0,9 К в области 1000–20000 см<sup>-1</sup>.

*Ключевые слова:* Фурье-спектроскопия, спектр поглощения, метан; Fourier spectroscopy, absorption spectrum, methane.

### Введение

В настоящее время важное значение приобретает информация о спектрах поглощения парниковых газов при низкой температуре, соответствующей условиям верхней атмосферы. Особенно это относится к высокосимметричным молекулам, таким как CH<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>.

Метан (CH<sub>4</sub>) является вторым по важности антропогенным парниковым газом после углекислого газа (CO<sub>2</sub>) [1]. В 1960–1970-е гг. количество метана в атмосфере возрастало со скоростью 1% в год, это объяснялось хозяйственной деятельностью человечества. Увеличение содержания метана в атмосфере способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в ИК-спектре.

Спектр метана имеет весьма сложную структуру, поскольку состоит из большого количества перекрывающихся полос. Только первые десять полиад метана, находящиеся в области до 14000 см<sup>-1</sup>, содержат 70 уровней и более 1880 подуровней, что усложняет идентификацию регистрируемых спектров. Регистрация спектров высокого разрешения при низких температурах позволяет эффективно разделять вращательные уровни, разрешать структуру мультиплетов в результате уменьшения доплеровской ширины линии, определять значения квантового числа  $J$  нижнего состояния из температурной зависимости интенсивностей линий. Температурные зависимости параметров спектральных линий метана и других

высокосимметричных молекул необходимы для моделирования атмосферы, температура которой может быть ниже 100 К [2–8].

Для исследования спектров молекул при низкой температуре разработаны однопроходные и многоходовые низкотемпературные кюветы. Кюветы К. Sung и А.В. Mantz [9, 10] представляют собой однопроходные низкотемпературные ячейки, работающие при температурах 66–300 К в спектральной области ~1200–1800 см<sup>-1</sup> с длиной пути 24,29 и 20,38 см. Охлаждение достигалось при помощи гелиевого криостата с замкнутым циклом. Конструкция ячеек не предусматривает работу в высокочастотной спектральной области из-за их малого размера. Холодильная система с замкнутым циклом приводит к значительным механическим колебаниям ячейки [11, 12], поэтому качество регистрируемых спектров ухудшается вкладом механических колебаний криостата, от которых не удалось избавиться полностью.

В работах [13, 14] приведено описание разработанной кюветы длиной 1400 мм, которую охлаждают жидким азотом. Конструкция кюветы не позволяет плавно изменять температуру. Спектры регистрировали с использованием 23 волоконных диодных лазеров в качестве источника света при температурах до 77 К в спектральных областях 5850–6190 и 6700–7700 см<sup>-1</sup>, за исключением небольшого зазора между 6958,2 и 6962,1 см<sup>-1</sup>, что соответствует тетрадекаде и икосаде. Температура составила  $(81 \pm 1)$  К, что соответствует температуре жидкого азота. Для сравнения на той же экспериментальной установке регистрировался спектр при комнатной температуре. Полученный набор данных состоит из 9389 линий с интенсивностью от  $\sim 1 \cdot 10^{-26}$  до  $3,6 \cdot 10^{-22}$  см<sup>-1</sup>/мол. для метана при 81 К.

\* Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Алексей Александрович Луговской (laa@iao.ru); Никита Михайлович Емельянов (nikita.emelyanov.92@mail.ru).

Таким образом, возможности большинства имеющихся кювет ограничиваются областью до  $8000 \text{ см}^{-1}$ . Это связано с небольшой длиной кюветы и малой интенсивностью линий в более высокоэнергетических областях. Увеличение длины поглощающего пути и интенсивности возбуждающего излучения (для увеличения отношения сигнал-шум) позволит проводить исследования в более высокоэнергетических областях.

Целью настоящей работы является разработка и изготовление низкотемпературной газовой кюветы с изменяемой температурой, которая позволит регистрировать спектры метана в более высокоэнергетических областях вплоть до  $20000 \text{ см}^{-1}$ .

### Конструкция кюветы

Кювета предназначена для использования с Фурье-спектрометром Bruker IFS 125M, апертура входного луча которого составляет 50 мм, и представляет собой трубку 1 из тонкостенной (0,2 мм) нержавеющей стали внутренним диаметром 40 мм (рис. 1). Кювету предполагается использовать как в ИК-, так и в видимой области спектра. Если в ИК-области интенсивности линий молекул типа  $\text{CH}_4$  достаточно велики ( $10^{-20} \text{ см}^{-1}/\text{мол.}$ ), то в ближней ИК- и видимой областях интенсивности линий менее  $10^{-25} \text{ см}^{-1}/\text{мол.}$ , поэтому длина кюветы составляет 2200 мм. Этого достаточно для регистрации слабого поглощения в видимой области ( $10^{-7} \text{ см}^{-1}$ ). Рабочий объем кюветы – 2,765 л.

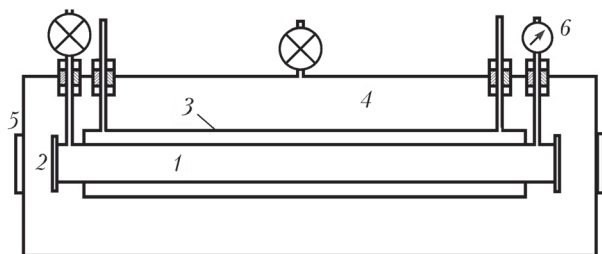


Рис. 1. Схема низкотемпературной кюветы: 1 – рабочий объем кюветы; 2, 5 – оптические окна; 3, 4 – охлаждающий и вакуумный кожухи соответственно; 6 – тонкостенная трубка для подачи исследуемого газа

Кювета помещена в кожух 3 диаметром 60 мм, выполненный из нержавеющей стали толщиной 0,2 мм, через который происходит циркуляция охлаждающей жидкости.

Подача исследуемого газа в кювету осуществляется по тонкостенной стальной трубке 6 диаметром 6 мм. Давление в системе при напуске контролируется датчиком АИР-20М с точностью до 0,03 мбар. Для этого при комнатной температуре в дополнительный буферный объем емкостью 20 л с датчиком давления нагнетается необходимое количество газа. Давление фиксируется, а затем соединение между кюветой и буфером перекрывается вакуумным клапаном. При понижении температуры давление в кювете высчитывается с помощью объединенного газового закона  $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ .

Снаружи корпус кожуха 3 экранирован тремя слоями алукрафта для минимизации потерь из-за излучения. Для теплоизоляции кюветы предусмотрен дополнительный вакуумный кожух 4. Фиксация кюветы в кожухе осуществлена посредством стопорных гаек на двух патрубках, через которые производится циркуляция охлаждающей жидкости. Все патрубки, включая весь тракт подачи хладагента, а также кожух 4 экранированы алукрафтом и двойным слоем листового поролоната толщиной 20 мм. Внутри входного и выходного патрубков кожуха 3 установлены жидкостные электронные термометры ЛТ-300-Н корпорации «Термекс» (г. Томск) с разрешением 0,01 К и погрешностью  $\pm 0,05 \text{ К}$  (класс С по ASTM E2877).

Чтобы перекрыть максимально широкий спектральный диапазон, в кювете применены два набора оптических окон. Для ИК-области внутренние окна 2 кюветы диаметром 50 мм изготовлены из ZnSe. Толщина окна составила 4 мм для обеспечения необходимой прочности при вакуумизации рабочего объема. Внешние окна 5 изготовлены из KBr толщиной 16 мм. Чтобы устранить интерференцию, окна выполнены в виде клина с углом  $0,5^\circ$ . Суммарное ослабление проходящего излучения окнами не превышает 10% в области  $1000\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ .

В ближней ИК- и видимой областях спектра использовались внутренние и внешние окна из кварца диаметром 50 и толщиной 4 мм. Кварцевые окна позволяют работать в видимом и ИК-диапазоне вплоть до  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Подробнее характеристики использованных окон представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики используемых оптических окон

Параметр	Материал		
	ZnSe	KBr	Кварц
Диаметр, мм	50/0 (+0,0/-0,2)	50/0 (+0,0/-0,2)	50/0 (+0,0/-0,2)
Клин, мин	30 ( $\pm 5$ )	30 ( $\pm 5$ )	30 ( $\pm 5$ )
Толщина, мм	4,0 ( $\pm 0,1$ )	16,0 ( $\pm 0,1$ )	4,0 ( $\pm 0,1$ )
Класс чистоты полировки	PV	PV	PV
Спектральный диапазон, $\text{см}^{-1}$	1000–4000	200–4000	3000–20000

В качестве вакуумных прокладок применялась проволока из металлического индия марки ИН-0. Такой выбор обусловлен тем, что данный материал имеет минимальный коэффициент теплового расширения и не теряет пластичности при многократных перепадах температуры.

Охлаждение кюветы обеспечивается путем прокачки 95%-го этилового спирта с помощью криостата замкнутого цикла КРИО-ВТ-05-02 корпорации «Термекс». Скорость прокачки хладагента составляет 12 л/мин, а температура на выходе из криостата достигает 193 К.

Тестирование градиента температуры внутри рабочего объема кюветы показало, что высокая скорость прокачки хладагента вкупе с разработанной теплоизоляцией сводит теплотери к минимуму:

максимальное отличие температуры в кювете от показаний криостата достигает 2 К при температуре 197 К. При этом возникает незначительный градиент температуры между патрубками входа и выхода хладагента. Максимальный градиент достигает 0,008 К/см при температуре 197 К и при ее повышении значительно снижается. Таким образом, даже при самых низких температурах в районе 200 К разность температур на торцах кюветы от центра не превышает 0,9 К. Характеристики кюветы представлены ниже.

Материал окон . . . . .	ZnSe, KBr, кварц
Спектральный диапазон . . . . .	1000–20000 см <sup>-1</sup>
Объем кюветы . . . . .	2,765 л
Хладагент . . . . .	этиловый спирт
Рабочая температура . . . . .	199–296 К
Градиент . . . . .	< 0,008 К/см
Длина . . . . .	2200 мм
Диаметр . . . . .	40 мм
Время выхода на режим . . . . .	60 мин
Материал прокладок . . . . .	индий металлический ИН-0

Наблюдаемое снижение градиента температуры объясняется тем, что при увеличении температуры уменьшается вязкость используемого в качестве хладагента 95% этанола и, следовательно, скорость прокачки охладителя через кожух 3. Кроме того, конструкция используемого криостата не исключает постепенного разбавления этанола атмосферными парами воды, что также приводит к повышению вязкости хладагента при низких температурах.

## Регистрация спектра поглощения CH<sub>4</sub> с использованием кюветы

Изменение температуры газа приводит к изменению заселенности вращательных уровней основного колебательного состояния и, следовательно, к изменению интенсивности линий. Отношение интенсивностей колебательно-вращательного перехода  $S(T_2)/S(T_1)$ , начинающегося на уровне  $E$  при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ , определяется выражением [14]:

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

Изменения интенсивности колебательно-вращательных переходов для пяти значений энергии нижнего состояния  $E$  ( $E(J_0) = 10,48$  см<sup>-1</sup>,  $E(J_1) = 31,28$  см<sup>-1</sup>,  $E(J_6) = 291,98$  см<sup>-1</sup>,  $E(J_7) = 375,4$  см<sup>-1</sup>,  $E(J_9) = 573,54$  см<sup>-1</sup>) метана представлены на рис. 2. При понижении температуры интенсивность высоковозбужденных ( $J_6, J_7, J_9$ ) состояний уменьшается, а низковозбужденных ( $J_0, J_1$ ) – увеличивается. Эти закономерности можно использовать для определения энергии нижнего состояния (или значения вращательного квантового состояния нижнего уровня перехода). Спектры поглощения CH<sub>4</sub> в области 6000–9200–см<sup>-1</sup> были зарегистрированы при трех температурах, обозначенных на графике пунктирной линией.

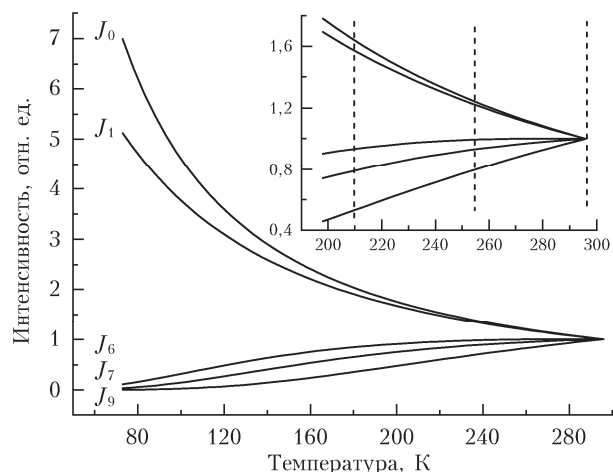


Рис. 2. Зависимость интенсивности от температур при разных уровнях энергии

Измерения спектра CH<sub>4</sub> проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125M с разработанной кюветой. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа, излучение которой после прохождения через кювету попадало на внешний вход спектрометра IFS 125M. Были использованы германиевый фотоприемник и светодетектор из CaF<sub>2</sub>. Регистрация спектров метана проводилась со спектральным разрешением 0,03 см<sup>-1</sup> при диафрагме диаметром 1,1 мм. Всего было сделано 1644 сканов при скорости сканера 10 кГц. Отношение сигнал-шум в зарегистрированных спектрах составило в области измерений порядка 500, что позволило определять параметры контуров линий с интенсивностью вплоть до  $9,5 \cdot 10^{-26}$  см<sup>-1</sup>/мол. Температура в комнате объемом 75 м<sup>3</sup> стабилизировалась с помощью кондиционера Midea MSE-24HR с погрешностью лучше, чем 1 К, что обеспечило хорошее качество спектров при длительном времени измерения.

В результате использования разработанной кюветы и Фурье-спектрометра IFS 125M были зарегистрированы спектры поглощения основного изотопа метана при температурах 296, 253,5 и 208,5 К. При этом давление составляло 0,2941, 0,252, 0,207 атм соответственно.

На рис. 3 показан обзорный спектр Q- и R-ветвей полосы (0030)–(0000) при температурах 296 (1) и 208,5 К (2) на уровнях  $j = 1$  (слева),  $j = 10$  (справа). Максимальное ослабление излучения составляет 8%, что соответствует интенсивности линий  $3 \cdot 10^{-24}$  см<sup>-1</sup>/мол. При низкой температуре вращательные уровни с малым  $J$  имеют более высокую интенсивность, а с увеличением температуры интенсивность линий уменьшается в 2 раза. Линии с высоким значением  $J$  ведут себя при изменении температуры обратным образом: при низкой температуре вращательные уровни с высоким  $J$  (порядка 10) имеют малую интенсивность, а с увеличением температуры их интенсивность увеличивается в несколько раз.

Обработка зарегистрированных спектров проводилась с помощью программы VxSpre. Был составлен список линий с интенсивностями для каждой температуры.

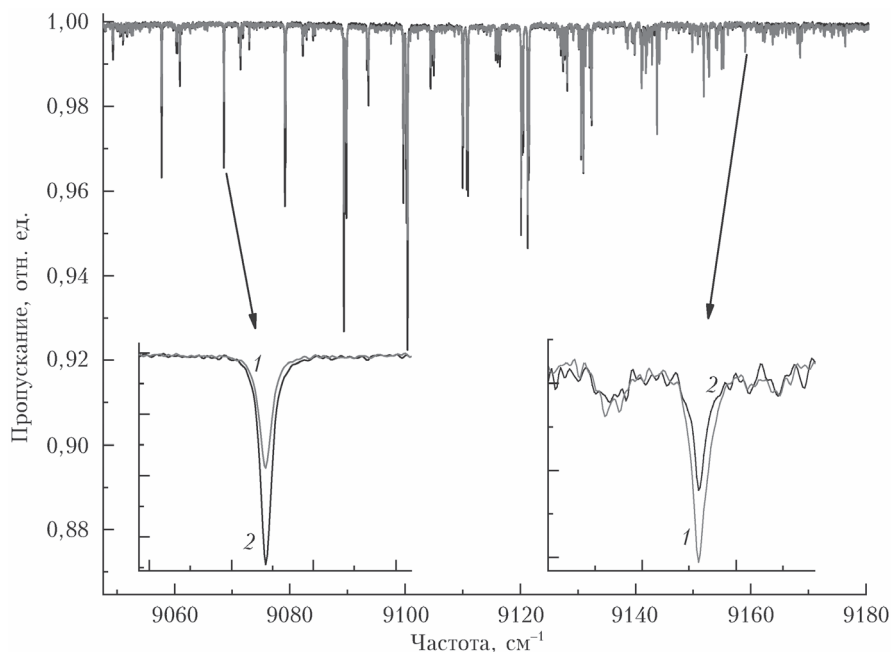


Рис. 3. Спектр пропускания  $\text{CH}_4$  при  $T = 296$  (1) и  $208,5$  К (2)

Вращательное квантовое число  $J$  определяется из величин энергии перехода  $E$  и основной вращательной постоянной  $B_0$  как

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

Продифференцировав формулу (2), получаем выражение  $dJ = dE(1/\sqrt{E})$ , из которого видна зависимость относительной погрешности определения квантового числа  $J$  от энергии. Чем больше значение  $J$ , тем меньше относительная погрешность его определения. Поскольку энергии нижних состояний малы, то погрешность определения  $J$  по формуле (2) велика, как и показано в табл. 2, где, например,  $J = 0$  определяется как 5,7. Напротив, энергии высоковозбужденных переходов больше и погрешность определения  $J$  снижается ( $J = 10$  определяется как 10,7). Однако переходы с низковозбужденных состояний имеют большую интенсивность, а соответствующие им линии поглощения хорошо разрешены. С другой стороны, спектр в высокочастотной области триаконтады сложен в результате многочисленных вращательных взаимодействий. Это приводит к перекрыванию линий поглощения и создает проблемы идентификации. В этом случае отнесение линий поглощения к конкретному переходу возможно только с использованием формул (1) и (2).

После составления списка линий и определения их параметров, таких как центр линии и интенсивность, из формулы (2) были вычислены вращательные квантовые числа  $J$ . При этом значение вращательной постоянной для метана  $B_0 = 5,214 \text{ см}^{-1}$  было взято из [14].

В табл. 2 представлены результаты отнесения линий  $R$ -ветви полосы (0030)–(0000) к вращатель-

ным квантовым числам  $J$ . Хорошо видно, что в случае высоких  $J$  расчет оказывается довольно точным, тогда как при малых  $J$  погрешность идентификации сильно возрастает. При этом расчет оказывается более точным при отнесении спектров, зарегистрированных при температурах 296 и 210 К.

В табл. 3 приведены частоты линий полосы  $3\nu_3$ , полученные в разных работах. Еще в начале 1970-гг. К. Фок и другие регистрировали спектры планет в области до  $14000 \text{ см}^{-1}$  [15]. В работе [16] с помощью Фурье-интерферометра были зарегистрированы ИК-спектры планет, подобных Юпитеру, в области от  $12000$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Эти же авторы записали лабораторные спектры метана полосы  $3\nu_3$  в области  $9000$ – $9500 \text{ см}^{-1}$  с точностью  $\pm 0,005 \text{ см}^{-1}$ . Спектр метана был зарегистрирован с высокой чувствительностью на ВР-спектрометре [17] в области  $9040$ – $9170 \text{ см}^{-1}$ . Полученные в настоящей работе частоты линий хорошо согласуются с данными [15], расхождение не превышает  $0,004 \text{ см}^{-1}$  даже для высоковозбужденных состояний, а с данными [17], полученными на внутривибрационном спектрометре высокой чувствительности, расхождение достигает  $0,04 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что в работах [15, 16] были идентифицированы линии только до состояний  $J = 7$ , тогда как использование разработанной кюветы совместно с новыми методами обработки контуров линий позволило нам провести идентификацию более высоковозбужденных переходов, сравнимую с измерениями на внутривибрационном спектрометре.

## Заключение

Разработана низкотемпературная вакуумная кювета, позволяющая регистрировать спектры поглощения газов в диапазоне температур от 200 до 296 К. Точность измерения температуры на торцах

Таблица 2

## Результаты идентификации линий

Частота, см <sup>-1</sup>	J	Интенсивность при различных температурах, см <sup>-1</sup> /мол.			Рассчитанные по формуле (2) значения J		
		296 К	208,5 К	253,5 К	J <sub>1</sub>	J <sub>2</sub>	J <sub>среднее</sub>
9057,77	0	1,48E-24	2,29E-24	1,58E-24	2,4	5,7	4,05
9068,57	1	1,44E-24	2,14E-24	1,54E-24	3,1	5,8	4,45
9079,15	2	1,74E-24	2,54E-24	1,87E-24	3,3	5,7	4,5
9089,83	3	1,75E-24	2,69E-24	2,07E-24	2,5	3,5	3
9099,73	4	1,74E-24	2,44E-24	1,98E-24	3,7	4,4	4,05
9100,20	4	1,26E-24	1,74E-24	1,43E-24	3,9	4,5	4,2
9100,31	4	1,77E-24	2,49E-24	2,03E-24	3,7	4,3	4
9100,47	4	3,15E-24	4,48E-24	3,65E-24	3,5	3,9	3,7
9110,01	5	1,63E-24	2,08E-24	1,81E-24	4,7	5	4,85
9110,11	5	1,15E-24	1,50E-24	1,29E-24	4,5	4,9	4,7
9110,76	5	1,90E-24	2,29E-24	2,08E-24	5,2	5,4	5,3
9110,95	5	1,91E-24	2,41E-24	2,13E-24	4,8	4,9	4,85
9120,14	6	2,56E-24	2,88E-24	2,66E-24	5,7	6,3	6
9120,33	6	1,55E-24	1,76E-24	1,59E-24	5,6	6,4	6
9120,53	6	1,51E-24	1,71E-24	1,58E-24	5,7	6,2	5,95
9121,29	6	2,78E-24	3,06E-24	2,97E-24	5,9	5,8	5,85
9130,58	7	2,01E-24	1,94E-24	2,01E-24	6,8	6,9	6,85
9130,97	7	2,32E-24	2,22E-24	2,29E-24	6,8	7,1	6,95
9131,34	7	6,46E-25	6,11E-25	6,20E-25	6,9	7,5	7,2
9132,03	7	6,10E-25	5,61E-25	5,99E-25	7,1	7,2	7,15
9132,30	7	1,30E-24	1,18E-24	1,27E-24	7,2	7,3	7,25
9141,06	8	9,85E-25	7,66E-25	8,51E-25	8,1	9	8,55
9142,87	8	5,49E-25	4,33E-25	4,92E-25	8	8,5	8,25
9143,73	8	1,59E-24	1,30E-24	1,47E-24	7,8	8,1	7,95
9144,16	8	6,60E-25	5,50E-25	6,02E-25	7,7	8,3	8
9152,57	9	6,47E-25	3,76E-25	5,26E-25	9,5	9,7	9,6
9152,69	9	6,98E-25	3,94E-25	5,93E-25	9,7	9,1	9,4
9152,79	9	9,10E-25	5,59E-25	7,35E-25	9,3	9,8	9,55
9154,21	9	4,02E-25	2,54E-25	3,64E-25	9,1	8,3	8,7
9154,73	9	3,32E-26	2,51E-26	3,00E-26	8,2	8,4	8,3
9154,98	9	7,48E-25	4,87E-25	6,83E-25	9	8,2	8,6
9156,88	9	3,64E-26	2,28E-26	3,19E-26	9,2	8,8	9
9163,80	10	2,61E-25	1,35E-25	2,20E-25	10,1	9,3	9,7
9168,10	10	3,10E-25	1,31E-25	2,47E-25	10,9	9,9	10,4
9168,40	10	3,42E-25	2,12E-25	2,59E-25	9,2	10,5	9,85
9168,577	10	6,21E-25	3,58E-25	4,56E-25	9,6	10,8	10,2

Примечание. J<sub>1</sub> вычислено по спектрам при температурах 208,5 и 296 К, J<sub>2</sub> – по температурам 253,5 и 296 К.

Таблица 3

## Сравнение полученных частот с частотами из разных работ

J	Частота, см <sup>-1</sup>	Данные [15] при давлении 200 торр и температуре 294 К		Margolis-Fox, 75 торр, 294 К [16]		ВР-спектрометр [17]	
		Частота, см <sup>-1</sup>	Δ, см <sup>-1</sup>	Частота, см <sup>-1</sup>	Δ, см <sup>-1</sup>	Частота, см <sup>-1</sup>	Δ, см <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
0	9057,765	9057,764	0,001	9057,58	0,19	9057,77	0
1	9068,567	9068,566	0,001	9068,44	0,13	9068,57	0
2	9079,152	9079,151	0,001	9079,08	0,07	9079,16	0,01
3	9089,832	9089,831	0,001	9089,67	0,16	9089,84	0,01
4	9099,73	9099,729	0,001	9099,55	0,18	9099,71	0,02
4	9100,196	9100,196	0,001	9100,00	0,20	9100,20	0
4	9100,310	9100,310	0,001	9100,12	0,19	9100,32	0,01
4	9100,469	9100,468	0,001	9100,27	0,20	9100,47	0

1	2	3	4	5	6	7	8
5	9110,005	9110,004	0,001	9109,81	0,20	9110,01	0
5	9110,114	9110,113	0,001	9109,91	0,20	9110,12	0,01
5	9110,763	9110,761	0,001	9110,59	0,17	9110,77	0,01
5	9110,946	9110,944	0,001	9110,76	0,19	9110,95	0
6	9120,137	9120,136	0,001	9119,95	0,19	9120,14	0
6	9120,328	9120,326	0,002	9120,13	0,20	9120,33	0
6	9120,531	9120,530	0	9120,35	0,18	9120,54	0,01
6	9121,294	9121,293	0,001	9121,09	0,20	9121,30	0,01
7	9130,58	9130,581	0,001	9130,41	0,17	9130,59	0,01
7	9130,972	9130,972	0	9130,79	0,18	9130,98	0,01
7	9131,341	9131,341	0	9131,17	0,17	9131,35	0,01
7	9132,027	9132,027	0	9131,84	0,19	9132,03	0
7	9132,298	9132,294	0,004	9132,11	0,19	9132,30	0
8	9141,060					9141,07	0,01
8	9142,870					9142,88	0,01
8	9143,730					9143,74	0,01
8	9144,160					9144,18	0,02
9	9152,570					9152,55	0,02
9	9152,690					9152,70	0,01
9	9152,790					9152,82	0,03
9	9154,210					9154,23	0,02
9	9154,730					9154,74	0,01
9	9154,980					9154,99	0,01
9	9156,880					9156,88	0
10	9163,800					9163,77	0,03
10	9168,100					9168,07	0,03
10	9168,400					9168,36	0,04

рабочего объема кюветы определяется электронным блоком и составляет  $\pm 0,01$  К. При этом градиент температуры по длине кюветы не превышает  $0,008$  К/см. Она предназначена для работы с Фурье-спектрометром высокого разрешения Bruker IFS 125M. Созданная кювета длиной  $2200$  мм со сменными окнами из кварца, ZnSe и KBr позволяет регистрировать низкотемпературные спектры молекулярных газов в диапазоне  $1000\text{--}20000$   $\text{см}^{-1}$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-17-01170).

1. *Warneck P.* Chemistry of the Natural Atmosphere. San Diego: Academic Press, 1988. 757 p.
2. *Sepulveda E., Schneider M., Hase F.* Long-term validation of tropospheric column-averaged  $\text{CH}_4$  mole fractions obtained by mid-infrared ground-based FTIR spectrometry // Atmos. Meas. Tech. 2012. V. 5. P. 1425–1441.
3. *Crutzen P.J.* Geophysiology of Amazonia: Vegetation and Climate Interactions. New York: Wiley, 1987. 526 p.
4. *Goody R.* Atmospheres of major planets // J. Atmos. Sci. 1969. V. 26. P. 997–1001.
5. *Combes M., Bergh C.D., Lecacheux J., Maillard J.P.* Identification of  $^{13}\text{CH}_4$  in atmosphere of Saturn // Astron. Astrophys. 1975. V. 40. P. 81–84.
6. *Wiedemann G., Bjoraker G.L., Jennings D.E.* Detection of  $^{13}\text{CH}_4$  in Jupiter atmosphere // J. Astrophys. 1991. V. 383. P. 29–32.
7. *Encrenaz T.* Remote sensing analysis of solar-system objects // Phys. Scr. 2008. V. 130. P. 014037.
8. *Goody R.M., Yung Y.L.* Atmospheric Radiation: Theoretical Basis. New York: Oxford University Press Inc., 1995. 544 p.
9. *Sung K., Mantz A.W., Smith M.A.H.* Cryogenic absorption cells operating inside a Bruker IFS 125HR: First results for  $^{13}\text{CH}_4$  at  $7\ \mu\text{m}$  // J. Mol. Spectrosc. 2010. V. 262. P. 122–134.
10. *Mantz A.W., Sung K., Brown L.R.* A cryogenic Herriott cell vacuum-coupled to a Bruker IFS 25HR // J. Mol. Spectrosc. 2014. V. 304. P. 12–24.
11. *Jennings D.E., Hillman J.J.* Shock isolator for diode-laser operations on a closed-cycle refrigerator // Rev. Sci. Instrum. 1977. V. 48. P. 1568–1569.
12. *Mantz A.W., Malathy D.V., Benner D.C., Smith M.A.H., Predoi-Cross A., Dulick M.* A multispectrum analysis of widths and shifts in the  $2010\text{--}2260\ \text{cm}^{-1}$  region of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  broadened by Helium at temperatures between  $80\text{--}297$  K // J. Mol. Struct. 2005. V. 742. P. 99–110.
13. *Kassi S., Gao B., Romanini D., Campargue A.* The near infrared ( $1.30\text{--}1.70\ \mu\text{m}$ ) absorption spectrum of methane down to  $77$  K // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 4410–9.
14. *Campargue A., Wang Le, Kassi S., Masat M., Votava O.* Temperature dependence of the absorption spectrum of  $\text{CH}_4$  by high resolution spectroscopy at  $81$  K: (II) The icosad region ( $1.49\text{--}1.30\ \mu\text{m}$ ) // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 1141–1151.
15. *Margolis J.S., Fox K.* Infrared absorption spectrum of  $\text{CH}_4$  at  $9050\ \text{cm}^{-1}$  // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 2451–2452.

16. *Maillard J.P., Combes M., Encrenaz Th., Lecacheux J.* New infrared Spectra of the Jovian planets from 12000 to 4000 cm by Fourier Transform spectroscopy // *Astrophys.* 1973. V. 25. P. 219–232.

17. *Синица Л.Н.* Высокочувствительная лазерная спектроскопия высоких колебательно-вращательных состояний молекул: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск: Ин-т оптики атмосф. СО РАН, 1988. 420 с.

*V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa, A.A. Lugovskoi, N.M. Emelyanov.* **The low-temperature cell for studying the absorption spectra of greenhouse gases.**

A low temperature vacuum cell 220 cm long with windows of quartz, ZnSe, and KBr has been developed for work with the Bruker IFS 125-M high resolution Fourier spectrometer providing a threshold sensitivity to absorption on the order of  $10^{-7}$  cm<sup>-1</sup>. The cell allows recording the absorption spectra of gases in the temperature range from 200 to 296 K with the accuracy of 0.9 K in the region 1000–20000 cm<sup>-1</sup>.