

- [3] Войтович А. П., Сардыко В. И. — *Опт. и спектр.*, 1982, т. 53, в. 6, с. 1079.
 [4] Галактионова Н. М., Мак А. А., Орлов О. А., Хюппенен А. П. — *Письма в ЖЭТФ*, 1973, т. 18, с. 507.
 [5] Winter E., Veith G., Schmidt A. J. — *Opt. Commun.*, 1978, v. 25, p. 87.
 [6] Алексеев В. А., Зельдович Б. Я., Собельман И. И. — *УФН*, 1976, т. 118, с. 385.
 [7] Хриплович И. Б. Несохранение четности в атомных явлениях. М., 1981, с. 122.
 [8] Баев В. М., Беликова Т. П., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. — *ЖЭТФ*, 1978, т. 74, с. 43.

Поступило в Редакцию 1 августа 1984 г.

УДК 535.34-15+539.194

Опт. и спектр., т. 59, в. 2, 1985

ПАРАМЕТРЫ ЛИНИЙ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ (20 012)—(00 001) $^{13}\text{CO}_2$ В УСЛОВИЯХ НЕРЕЗОНАНСНОГО САМОУШИРЕНИЯ

Борисова Н. Ф., Букова Е. С., Ладыгин И. Н.

Параметры колебательно-вращательных линий CO_2 используются в решении задач переноса излучения и теплового режима атмосфер Земли, Венеры и Марса. Наряду с параметрами линий других компонентов атмосферы Земли они сведены в [1, 2]. Входящие в [1] спектроскопические постоянные и интегральные интенсивности 560 полос основной изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и ее изотопозамещенных приведены в [3]. Однако экспериментальные данные по интенсивности и уширению линий модификации $^{13}\text{CO}_2$, содержание которой в CO_2 составляет около 1.1 %, практически отсутствуют. Экспериментальные данные [4] по интенсивностям линий полосы ν_3 $^{13}\text{CO}_2$ позволили авторам [3] пересчитать интенсивности всех полос $^{13}\text{CO}_2$ по сравнению с [5]. Желательно было бы сопоставить расчет [3] с измерениями интенсивности других переходов в $^{13}\text{CO}_2$. Данные по самоуширению $^{13}\text{CO}_2$ отсутствуют в литературе. Между тем можно ожидать, что уширение линий $^{13}\text{CO}_2$ в среде $^{12}\text{CO}_2$ (естественная изотопная смесь) будет несколько меньше, чем в изотопически чистых $^{13}\text{CO}_2$ или $^{12}\text{CO}_2$, за счет отсутствия резонансных членов в энергии взаимодействия. Мы провели экспериментальное исследование спектра поглощения углекислого газа с естественным содержанием $^{13}\text{CO}_2$ в области 4894—4908 см^{-1} , где линии перехода (20 012)—(00 001) $^{13}\text{CO}_2$ превосходят не менее чем на порядок интенсивности линий переходов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

Спектры поглощения углекислого газа регистрировались на инфракрасном спектральном комплексе высокого разрешения, идентичном описанному в [6]. Спектрометр двойного прохождения построен по схеме Литтрова с базой 5 м, дифракция излучения в 4 порядке осуществлялась на решетке 200 штрихов/мм размером 200×300 мм^2 и углом блеска 51°. Предварительный монохроматор с призмой из фтористого кальция обеспечивал разделение порядков. Приемником излучения служил германиевый болометр (эквивалентная мощность шума 4·10⁻¹² ВтГц^{-1/2} при 4.2 К [7]). Градуировка спектрометра осуществлялась по линиям излучения неона в высоких порядках дифракции и по линиям изучаемого перехода (20012)—(00001) $^{13}\text{CO}_2$, приведенным в [1]. Аппаратная функция спектрометра считалась треугольной. Ее ширина была определена методом минимизации [8] по линиям с известными параметрами ($P(36)$ — $P(40)$ перехода (20012)—(00001) $^{12}\text{CO}_2$ [9]) и составила 0.064±0.005 см^{-1} . Такая погрешность в определении ширины аппаратной функции дает ошибку 0.003 см^{-1} в определении полуширины исследуемых линий.

Спектры полосы 4887.387 см^{-1} CO_2 с содержанием основного вещества 98 % (изотопный состав не определялся) были записаны трижды при температуре 294±0.4 К и давлениях 0.687 и 0.749±0.007 атм. Параметры линий $R(10)$ — $R(28)$ были определены из этих записей методом минимизации [8]. Форма контура линий считалась лорентцевской. Отношение сигнал/шум составляло 50 : 1.

Параметры линий полосы (20012)—(00001) $^{13}\text{CO}_2$

$J(R)$	ν_0 , cm^{-1}	$S^0 \cdot 10^3$, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1} \text{STP}$	$S^0 \cdot 10^3$ из [5], $\text{cm}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1} \text{STP}$	$S^0 \cdot 10^3$ из [1], $\text{cm}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1} \text{STP}$	γ^0 ($^{13}\text{CO}_2$ — $^{12}\text{CO}_2$), $\text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при 294 К	γ^0 ($^{12}\text{CO}_2$ — $^{12}\text{CO}_2$) из [9], $\text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при 294 К
10	4895.523	0.218 ± 0.006	0.157	0.271	0.100 ± 0.004	0.107 ± 0.010
12	4896.914	0.236 ± 0.010	0.170	0.293	0.102 ± 0.005	0.116 ± 0.012
14	4898.277	0.238 ± 0.003	0.177	0.306	0.094 ± 0.002	0.113 ± 0.008
16	4899.613	0.237 ± 0.003	0.179	0.309	0.092 ± 0.001	0.115 ± 0.012
18	4900.922	0.235 ± 0.005	0.175	0.301	0.096 ± 0.001	0.107 ± 0.007
20	4902.199	0.227 ± 0.010	0.167	0.287	0.097 ± 0.004	0.107 ± 0.006
22	4903.453	0.202 ± 0.002	0.155	0.268	0.096 ± 0.002	0.109 ± 0.010
24	4904.680	0.181 ± 0.005	0.141	0.244	0.081 ± 0.001	0.104 ± 0.009
26	4905.879	0.163 ± 0.008	0.126	0.217	0.084 ± 0.005	0.093 ± 0.009
28	4907.047	0.134 ± 0.010	0.110	0.189	0.078 ± 0.007	0.095 ± 0.009

Слабые линии перехода (20012)—(00001) молекул $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и перехода (21112)—(01101) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ учитывались по [1], причем значения частот последнего перехода исправлены в соответствии с [10]. Нам удалось определить параметры нескольких линий перехода (20012)—(00001) молекулы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и получить значения интенсивности на 15 % большие и положения центров линий на 0.02 cm^{-1} выше, чем приведенные в [1].

Значения определенных нами параметров (интегральной интенсивности S^0 и лорентцевской полуширины γ^0) приведены в таблице вместе с расчетными значениями интенсивностей линий из [5] и [1]. В целях сравнения в таблице помещены также значения полуширин линий основного изотопа $^{12}\text{CO}_2$ того же перехода (полоса 4977.839 cm^{-1}), определенные в [9] методом эквивалентных ширин. Ошибки значений S^0 и γ^0 , приведенные в таблице, представляют собой среднеквадратичное отклонение среднего значения оценок параметров, полученных по трем записям исследуемых линий. Проведенный анализ показал, что с учетом ошибок в значении аппаратной функции, уровня 100 % пропускания и параметров налагающихся линий погрешность в S^0 достигает $0.01 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ и в γ^0 — $0.007 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Вычисленная из интенсивностей линий $R(10)$ — $R(28)$ интегральная интенсивность полосы (20012)—(00001) $^{13}\text{CO}_2$ равна $(6.2 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$, приведенная к 1 атм природного CO_2 , что существенно ниже значения $7.99 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$, указанного в [3]. Сопоставление измеренных нами полуширин с полученными в [9] для условий резонансного самоуширения $^{12}\text{CO}_2$ показывает, что в условиях нашего эксперимента значения полуширин систематически ниже. Средняя разность составляет $0.015 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, т. е. больше тех $0.002 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, в которые авторы [9] оценивают свою возможную систематическую ошибку. Для надежного отнесения этой разности к резонансному механизму передачи возбуждения необходимы данные по самоуширению чистого $^{13}\text{CO}_2$.

Литература

- [1] Rothman Z. S. — Appl. Opt., 1981, v. 20, N 5, p. 791.
- [2] Rothman Z. S., Gamache R. R., Barbe A., Goldman A., Gillis J. R., Brown Z. R., Toth R. A., Flaud J.-H., Camy-Peyret. — Appl. Opt., 1983, v. 22, N 15, p. 2247.
- [3] Rothman Z. S., Joung Z. D. G. — JQSRT, 1981, v. 25, N 10, p. 505.
- [4] Rinsland C. P., Baldacci A., Rao N. K. — J. Mol. Spectr., 1980, v. 81, N 1, p. 256.
- [5] Calfee R. F., Benedict W. S. — NBS Tech. Note 332, W., D. C. 20 025, 1966.
- [6] Багданскис Н. И., Букреев В. С., Жижин Г. Н. — Материалы советско-французского симпозиума по оптико-спектральным приборам и приборам для обработки изображений. М., 1977, с. 8—11; Междунар. научно-техническая конф. стран-членов СЭВ по научным приборам «Научприбор СЭВ-78». М., 1978, с. 14—15.
- [7] Панкратов Н. А., Карынин Н. И. — ОМП, 1981, № 9, с. 22.
- [8] Осипов В. М., Борисова Н. Ф., Шереметьева Т. А. — Опт. и спектр., 1975, т. 39, в. 3, с. 458.
- [9] Valero F. P. J., Suarez C. B., Voese R. W. — JQSRT, 1980, v. 23, N 3, p. 337.
- [10] Arcus P. H., Arie E., Cuisinier M., Maillard J. B. — Can. J. Phys., 1983, v. 61, N 6, p. 857.