

УДК 535.3

## Исследование $R$ -ветви полосы $3\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ в области от 9000 до 9200 $\text{см}^{-1}$

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

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

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.;  
после доработки 25.04.2022 г.;  
принята к печати 16.05.2022 г.

Исследован спектр поглощения  $^{13}\text{CH}_4$  в области от 9000 до 9200  $\text{см}^{-1}$  с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125M при температурах от 208 до 296 К. Проведена идентификация линий  $R$ -ветви полосы  $3\nu_3$   $^{13}\text{CH}_4$  до значения вращательного квантового числа  $J = 11$ . Список идентифицированных линий включает в себя девять ранее неизвестных линий с высокими значениями вращательного квантового числа. Впервые проинтерпретированы по типам симметрии ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $E$ ) 32 уровня состояния (0030) молекулы  $^{13}\text{CH}_4$  до  $J = 10$ .

*Ключевые слова:* Фурье-спектроскопия, спектр поглощения, метан, идентификация линий, полоса  $3\nu_3$ ; Fourier spectroscopy, absorption spectrum, methane, line identification,  $3\nu_3$  band.

### Введение

Концентрация парниковых газов в атмосфере Земли значительно увеличилась за последние 20 лет. Современные концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  являются самыми высокими за все время их регистрации в атмосфере Земли. Поэтому информация о спектрах поглощения парниковых газов при низкой температуре, соответствующей условиям верхней атмосферы, имеет большое значение.

Метан ( $\text{CH}_4$ ) – второй по важности парниковый газ антропогенного происхождения после углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) [1, 2]. Увеличение содержания метана в атмосфере способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в инфракрасной области спектра. С началом индустриальной эпохи метан стал попадать в атмосферу при сжигании ископаемого топлива и при добыче нефти. Дальнейшее увеличение потока  $\text{CH}_4$  в атмосферу приведет к ускорению повышения температуры атмосферы, что чревато серьезными негативными последствиями для планеты [3, 4]. В связи с этим особенно важен контроль в атмосфере концентрации  $^{13}\text{CH}_4$ , так как содержание  $^{13}\text{C}$  – главный признак индустриального воздействия на окружающую среду [5].

Спектр  $^{13}\text{CH}_4$  имеет весьма сложную структуру, поскольку состоит из большого количества перекры-

вающихся полос. Например, исследуемая в настоящей работе полоса 0030–0000 входит в полиаду  $P_6$  – триаконтаду в спектральном диапазоне от 8100 до 9200  $\text{см}^{-1}$ , включающую в себя 30 уровней, содержащих 280 подуровней [6]. В последнее время проводятся исследования спектра метана при низкой температуре, что упрощает спектр и облегчает интерпретацию линий из-за перераспределения заселенности уровней энергии нижнего состояния молекулы.

Возможность регистрации спектров метана и их идентификации на большинстве имеющихся экспериментальных стендов ограничивается областью до 8000  $\text{см}^{-1}$ . Это связано с малой интенсивностью линий в коротковолновой области. В начале 70-х гг. XX в. К. Fox et al. зарегистрировали спектры планет в области до 14000  $\text{см}^{-1}$  [7]. J.P. Maillard et al. получили инфракрасные спектры подобных Юпитеру планет в области от 4000 до 12000  $\text{см}^{-1}$  с помощью Фурье-спектрометра [8]. Они же записали лабораторные спектры газов, в том числе полосы  $3\nu_3$   $^{12}\text{CH}_4$ , в области 9000–9500  $\text{см}^{-1}$ .

Анализ информации по метану в HITRAN 2016 [9] показал, что база данных содержит значительно меньше экспериментальных данных по  $^{13}\text{CH}_4$ , чем по  $^{12}\text{CH}_4$ . Полосы поглощения метана  $2\nu_3$  и  $\nu_2 + 2\nu_3$  в диапазоне от 6280 до 7800  $\text{см}^{-1}$  изучались в [10–12]. Имеются эмпирические списки линий метана с естественной концентрацией изотопических модификаций этой молекулы для области 6600–7692  $\text{см}^{-1}$  [10]. Они включают идентификацию линий изотопологов ( $^{12}\text{CH}_4$ ,  $^{13}\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3\text{D}$ ), положения, интенсивности и эмпирические уровни энергии

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

нижнего состояния, полученные из отношения интенсивностей линий, измеренных при 296 и 80 К. Спектры полосы  $3\nu_3$   $^{12}\text{CH}_4$  и  $^{13}\text{CH}_4$  были зарегистрированы с высокой чувствительностью на внутрирезонаторном спектрометре [13] в области 9000–9200  $\text{см}^{-1}$ , где проведена идентификация линий до вращательного квантового числа  $J = 8$ . В [14] спектр полосы  $3\nu_3$   $^{12}\text{CH}_4$  был зарегистрирован с высокой чувствительностью на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125M до  $J = 11$ .

Полоса метана  $3\nu_3$  изучена заметно хуже других из-за малой интенсивности линий в ней. Цель настоящей работы – анализ спектров поглощения  $^{13}\text{CH}_4$  в области 9000–9200  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей полосе  $3\nu_3$ .

### Эксперимент

Спектры метана регистрировались на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125M с кюветой, описанной в [14], со спектральным разрешением 0,03  $\text{см}^{-1}$  при диафрагме диаметром 1,1 мм. Отношение сигнала к шуму в зарегистрированных спектрах составило в области измерений не менее 20 для самой слабой идентифицированной линии, что и позволило в высокочастотной полосе  $3\nu_3$  идентифицировать линии с интенсивностью более  $1 \cdot 10^{-25}$   $\text{см}^{-1}/\text{мол}$ .

Регистрация спектров поглощения  $^{13}\text{CH}_4$  проводилась при температурах  $T = 296, 253$  и  $208,3$  К; давление для каждой температуры составляло 298, 255 и 209 мбар соответственно. Температура в помещении поддерживалась с помощью кондиционера на уровне 296 К с погрешностью  $< 1$  К, что обеспечило хорошее качество спектров при длительном

времени измерения. Условия эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия проведения эксперимента	
Параметр	Значение
Спектральный диапазон	9000–9200 $\text{см}^{-1}$
Фотоприемник	Ge
Спектральное разрешение	0,03 $\text{см}^{-1}$
Функция аподизации	boxcar
Диаметр апертуры	1,1 мм
Количество сканов	1644

Спектры  $R$ -ветви полосы  $3\nu_3$   $^{13}\text{CH}_4$  при температурах 296 и 208,3 К показаны на рис. 1. Максимальное ослабление излучения составляет 6%, что соответствует интенсивности линий поглощения  $3 \cdot 10^{-24}$   $\text{см}^{-1}/\text{мол}$ . При  $T = 208,3$  К низко расположенные вращательные уровни имеют более высокую заселенность, а переходы с этих уровней – большую интенсивность.

Параметры линии в настоящей работе определялись с помощью программного комплекса WxSpre, который позволяет выполнять автоматический поиск и обработку пиков с использованием методов теории распознавания образов [15]. Этот программный комплекс не только находит пики в спектре, но также может выполнять подгонку параметров контура методом наименьших квадратов с помощью процедуры регуляризации Тихонова. В работе использовался контур Фойгта. Калибровка частотной шкалы выполнена по линиям водяного пара, центры которых взяты из базы данных HITRAN [9]. Максимальное отличие центров измеренных линий от данных HITRAN не превышает 0,002  $\text{см}^{-1}$ .

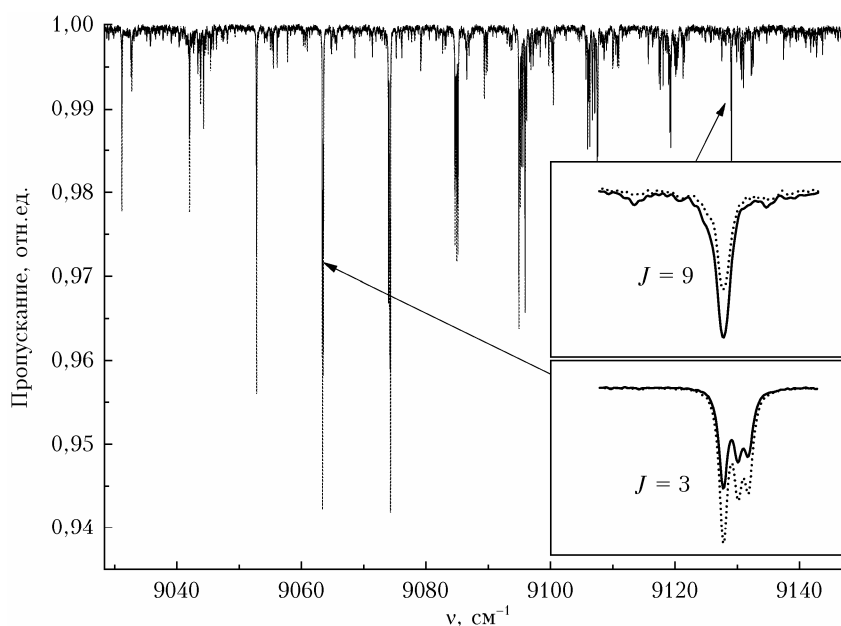


Рис. 1. Спектр пропускания  $^{13}\text{CH}_4$  в области 9020–9140  $\text{см}^{-1}$  при  $T = 296$  (сплошная линия) и 208,3 К (точечная линия).

## Идентификация переходов

Для определения энергии нижнего состояния по зависимости интенсивностей линий требуется два спектра, записанных при разных температурах, – 2Т-метод, который использовался, например, в [11]. В настоящей работе был также применен температурный метод с использованием трех значений температуры (далее Т-метод) ко всем линиям полосы  $3\nu_3$ , обработанным в программном комплексе WxSpre.

Энергия нижнего состояния перехода рассчитывается из отношения интенсивностей при двух температурах [11]:

$$\ln \left( \frac{S_{v_0}(T)T^{3/2}}{S_{v_0}(T_0)T_0^{3/2}} \right) = E'' \left( \frac{1}{kT_0} - \frac{1}{kT} \right), \quad (1)$$

где  $S_{v_0}(T)$  – интенсивность линий метана при некоторой температуре  $T$  ( $T_0 = 296$  К;  $T = 253$ ;  $208,3$  К);  $k$  – постоянная Больцмана.

Из формулы (1) определялись нижние уровни энергии  $E''$  для каждой линии. При понижении температуры интенсивность переходов с высоковозбужденных ( $J > 5$ ) состояний уменьшается, а с низковозбужденных ( $J \leq 5$ ) – увеличивается. Вращательное квантовое число  $J$  определяется энергией  $E$  и вращательной постоянной основного колебательного состояния  $B_0$  [11]:

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

Изменения интенсивностей линий переходов, рассчитанных по формуле (1), при изменении температуры метана для разных значений  $J = 0 \dots 9$  представлены на рис. 2. Видно, что с ростом температуры интенсивность низковозбужденных переходов уменьшается, а высоковозбужденных – увеличивается. Интенсивность нормирована на ее значение при комнатной температуре.

После составления списка линий и определения их параметров, таких как положение и интенсивность, по формуле (2) были вычислены вращательные квантовые числа  $J$ . Линии переходов с малыми значениями  $J$  имеют большую интенсивность, чем с более высокими  $J$ , а соответствующие им линии поглощения хорошо разрешены, поэтому их отне-

сение к вращательному квантовому числу не представляет сложности. Спектр в области высоких  $J$  очень плотный, на него накладываются линии других полос. В этом случае отнесение линий поглощения к конкретному переходу возможно с использованием формул (1) и (2).

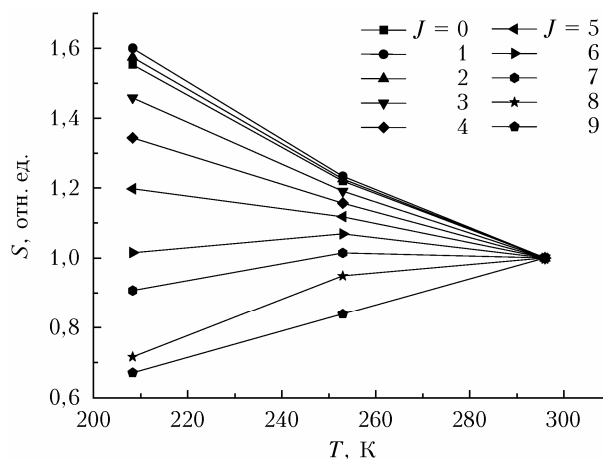


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности линий переходов метана от температуры для  $J = 0 \dots 9$

В табл. 2 приведены результаты отнесения линий R-ветви полосы 0030 к вращательным квантовым числам  $J$ . Видно, что для высоких  $J$  восстановление оказывается довольно точным, тогда как при малых  $J = 0; 1$  погрешность идентификации значительная. В этом случае идентификация с применением формул (1) и (2) неточная, но линии с  $J = 0; 1$  в спектре одиночны и достаточно интенсивны, чтобы проинтерпретировать их. При этом  $J$  определяется точнее из спектров, зарегистрированных при  $T = 296$  и  $208,3$  К. Полученные положения линий хорошо согласуются с данными [13] до  $J = 8$ .

Использование Т-метода позволило идентифицировать высоковозбужденные переходы до  $J = 11$ , включая девять ранее неизвестных линий переходов с высокими значениями вращательного квантового числа. Для анализа использованы спектры, зарегистрированные при трех значениях температуры, которые при усреднении ( $\langle J \rangle$  в табл. 2) дают наилучший результат. Подобный подход позволяет увеличить точность определения  $J$ .

Т а б л и ц а 2

Результаты идентификации линий

Частота, $\text{см}^{-1}$	$J$	$S(296 \text{ К})$	$S(253 \text{ К})$	$S(208,3 \text{ К})$	$J_1$	$J_2$	$\langle J \rangle$
1	2	3	4	5	6	7	8
9031,155	0	7,62E-25	9,30E-25	1,18E-24	2,4	2,5	2,4
9042,024	1	7,29E-25	8,99E-25	1,17E-24	1,9	2,0	1,9
9052,793	2	2,06E-24	2,52E-24	3,24E-24	2,2	2,3	2,2
9063,375	3	2,09E-24	2,50E-24	3,05E-24	3,3	3,3	3,3
9063,464	3	1,17E-24	1,40E-24	1,76E-24	2,9	3,1	3,0
9063,530	3	1,28E-24	1,54E-24	1,84E-24	3,5	3,1	3,3
9073,986	4	1,24E-24	1,44E-24	1,67E-24	4,2	4,1	4,2
9074,160	4	1,10E-24	1,24E-24	1,46E-24	4,3	4,7	4,5
9074,218	4	1,01E-24	1,15E-24	1,52E-24	3,0	4,5	3,7
9074,300	4	2,33E-24	2,69E-24	2,96E-24	4,7	4,1	4,4

1	2	3	4	5	6	7	8
9084,677	5	1,09E-24	1,22E-24	1,30E-24	5,2	4,9	5,1
9084,809	5	6,80E-25	7,69E-25	8,09E-25	5,3	4,6	5,0
9084,959	5	1,21E-24	1,36E-24	1,40E-24	5,5	4,8	5,1
9085,150	5	1,17E-24	1,32E-24	1,42E-24	5,1	4,7	4,9
9094,945	6	1,88E-24	2,01E-24	1,91E-24	6,5	5,8	6,1
9095,137	6	1,12E-24	1,17E-24	1,12E-24	6,6	6,1	6,3
9095,333	6	8,66E-25	9,22E-25	8,75E-25	6,5	5,9	6,2
9095,581	6	8,91E-25	9,55E-25	9,32E-25	6,3	5,7	6,0
9095,934	6	1,80E-24	1,86E-24	1,88E-24	6,3	6,3	6,3
9096,162	6	5,44E-25	5,56E-25	5,82E-25	6,1	6,6	6,3
9106,009	7	7,74E-25	7,85E-25	7,02E-25	7,2	6,7	6,9
9106,161	7	3,88E-25	3,85E-25	3,77E-25	6,8	7,1	6,9
9106,337	7	7,70E-25	7,84E-25	7,42E-25	6,8	6,6	6,7
9106,766	7	6,51E-25	6,15E-25	5,59E-25	7,5	7,8	7,6
9107,142	7	4,87E-25	4,99E-25	4,91E-25	6,5	6,5	6,5
9107,537	7	7,67E-25	7,64E-25	6,63E-25	7,5	7,0	7,2
9107,618	7	7,52E-25	7,52E-25	6,61E-25	7,4	6,9	7,1
9117,477	8	2,78E-25	2,64E-25	1,99E-25	8,5	7,7	8,1
9117,653	8	3,22E-25	2,94E-25	2,60E-25	7,9	8,2	8,0
9118,115	8	3,46E-25	3,19E-25	2,80E-25	7,9	8,1	8,0
9119,031	8	3,04E-25	2,89E-25	2,38E-25	8,0	7,7	7,9
9119,195	8	6,58E-25	5,90E-25	4,82E-25	8,4	8,5	8,4
9119,341	8	7,58E-25	6,74E-25	5,62E-25	8,3	8,6	8,5
9129,081	9	1,14E-24	9,57E-25	7,65E-25	8,9	9,3	9,1
9129,919	9	1,50E-25	1,26E-25	8,86E-26	9,5	9,2	9,3
9130,187	9	1,88E-25	1,55E-25	1,18E-25	9,2	9,4	9,3
9130,541	9	1,12E-25	8,82E-26	7,99E-26	8,5	10,0	9,3
9130,592	9	1,40E-25	1,22E-25	1,01E-25	8,4	8,8	8,6
9130,735	9	2,31E-25	1,89E-25	1,50E-25	9,0	9,6	9,3
9131,001	9	6,27E-25	5,25E-25	3,90E-25	9,2	9,3	9,3
9137,487	10	1,77E-25	1,34E-25	8,64E-26	10,3	10,4	10,4
9138,522	10	1,77E-25	1,35E-25	8,12E-26	10,6	10,4	10,5

Примечание.  $J_1$  вычислено по спектрам, зарегистрированным при  $T = 208,3$  и  $296$  К,  $J_2$  – при  $T = 253$  и  $296$  К,  $\langle J \rangle$  – значение, усредненное по  $J_1$  и  $J_2$ .

### Определение симметрии колебательно-вращательных уровней

Переходы линий  $R$ -ветви полосы (0030) заканчиваются на колебательно-вращательных термах  $F^{(-)}$  колебательного подуровня, которые при пренебрежении тетраэдрическим расщеплением вращательных уровней приблизительно задаются выражением [16]:

$$E(J) = v_0 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + 2B_v \zeta(J+1), \quad (3)$$

где  $\zeta$  – параметр взаимодействия Кориолиса;  $B_v$  – вращательная постоянная;  $D_v$  – параметр центробежного искажения;  $v_0$  – колебательная энергия верхнего состояния. Если пренебречь параметром Кориолиса (для наших расчетов не важен), то энергия терма  $F^{(-)}$  будет определяться серийной формулой

$$E(J) = v_0 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2. \quad (4)$$

Полоса  $3\nu_3$  подобна по структуре полосе  $\nu_2 + 2\nu_3$ , поэтому ее идентификация выполнена с помощью серийной формулы (4) [16] для колебательного подуровня  $F^{(-)}$ , аналогично идентификации полосы  $\nu_2 + 2\nu_3$   $^{12}\text{CH}_4$  в [12].

Зависимости от  $J(J+1)$  вращательной энергии  $E(J) - v_0$  уровней с типами симметрии  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $E$  приведены на рис. 3, а. Вращательные энергии

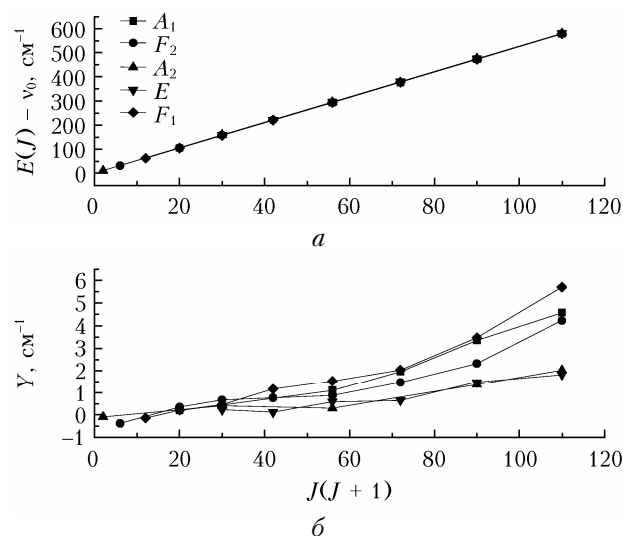


Рис. 3. Зависимости  $E(J) - v_0$  (а) и  $Y = E(J) - v_0 - B_v J(J+1)$  (б) от  $J(J+1)$  для переходов разных типов симметрии

разных типов симметрии различаются незначительно (разница примерно равна волновому числу) и на рисунке ложатся на одну кривую. Если мы из выражения (4) для вращательной энергии удалим слагаемое, описываемое вращательной постоянной  $B_v$ , то значения выражения

$$Y = E(J) - \nu_0 - B_v J(J + 1) = -D_v J^2(J + 1)^2,$$

будучи функцией  $J(J + 1)$ , уже различаются для переходов разных типов симметрии (рис. 3, б). Отнесение зарегистрированных переходов к определенному типу симметрии производилось таким образом, чтобы добиться гладкости данных зависимостей. В качестве дополнительной информации по идентификации использовались интенсивности переходов. На рис. 4 показана зависимость интенсивностей линий переходов для двух типов симметрии от  $J(J + 1)$  при комнатной температуре (296 К).

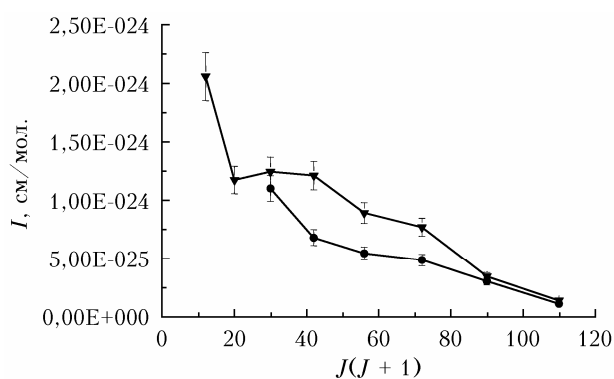


Рис. 4. Зависимость интенсивности линий переходов от  $J(J + 1)$  для типов симметрии  $F_1$ (▼),  $E$ (●)

Кривые на рис. 3, б имеют нелинейный вид, поэтому для описания энергетической структуры вращательных уровней необходимо использовать и параметр центробежного искажения  $D_v$ , в отличие от [12], где анализировались только уровни с малыми  $J$  ( $J \leq 4$ ). Как видно из рис. 3, б, зависимости  $Y$  различных типов симметрии термина  $F^{(-)}$  колебательного подуровня состояний (0030)  $^{13}\text{CH}_4$  от  $J(J + 1)$  представляют собой гладкие кривые.

Значения  $\nu_0$ ,  $B_v$ ,  $D_v$ , определенные из подгонки экспериментальных центров линий переходов к серийной формуле (4), даны в табл. 3. Полученные вращательные постоянные хорошо согласуются с постоянными термина  $F^{(-)}$  колебательного под-

Таблица 3  
Параметры верхних подуровней колебательного состояния (0030)  $^{13}\text{CH}_4$  (см<sup>-1</sup>)

Тип симметрии	$\nu_0$	$B_v$	$D_v$
$A_1$	9021,760	5,214	3,86E-04
$A_2$	9020,707	5,265	1,65E-04
$E$	9020,876	5,261	1,57E-04
$F_1$	9021,758	5,218	4,54E-04
$F_2$	9021,523	5,226	3,25E-04

уровня состояния (0120)  $^{13}\text{CH}_4$  ( $B_v = 5,298 \text{ см}^{-1}$  и  $D_v = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [17]).

Критерием качества отнесения уровней колебательно-вращательной энергии к определенному типу симметрии является гладкость зависимостей от вращательного квантового числа и стремление к минимуму выражения  $\Delta = E^{\text{эксп}}(J) - [\nu_0 + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2]$ , где  $E^{\text{эксп}}(J)$  – экспериментальное значение энергии. Зависимости  $\Delta$  от  $J(J + 1)$  для типов симметрии  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $E$  показаны на рис. 5.

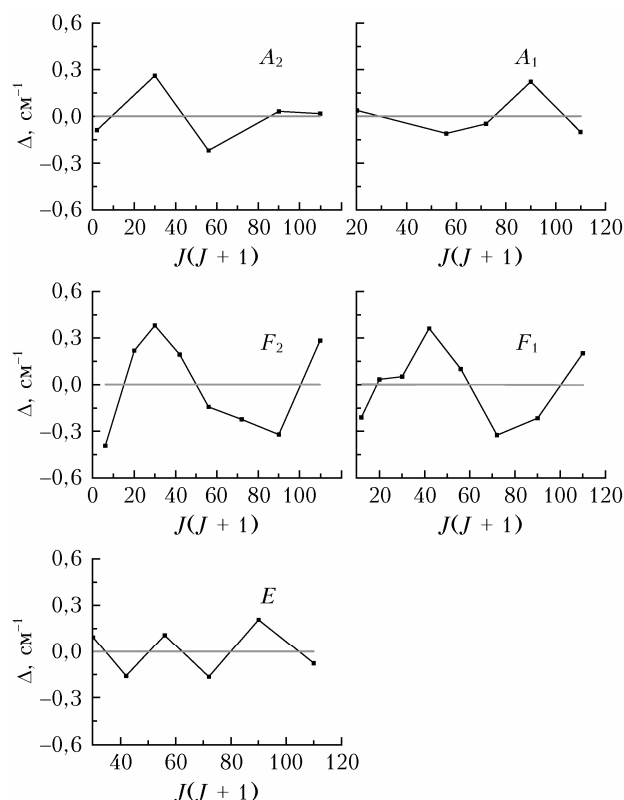


Рис. 5. Зависимости  $\Delta$  от  $J(J + 1)$  для пяти типов симметрии

Видно, что серийная формула (4) для состояния (0030) описывает верхние состояния с погрешностью менее  $0,4 \text{ см}^{-1}$ . Для уменьшения погрешности нужно учитывать более тонкие внутримолекулярные взаимодействия, однако для идентификации переходов по типам симметрии этой погрешности достаточно.

Таким образом, использование серийной формулы (4) метода эффективных гамильтонианов показало ее достаточную точность при идентификации уровней (0030)  $^{13}\text{CH}_4$ . Отклонение значения  $\Delta$  от нуля для различных типов симметрий не превышает  $\pm 0,4 \text{ см}^{-1}$  до  $J' = 11$ , что подтверждает правильность идентификации. В табл. 4 представлены результаты отнесения линий  $R$ -ветви  $3\nu_3$  к вращательным квантовым числам  $J$  с учетом типов симметрии уровней.

Таблица 4

Результаты идентификации симметрии переходов  $^{13}\text{CH}_4$ 

$J'$	Частота, $\text{см}^{-1}$	Тип симметрии	$J'$	Частота, $\text{см}^{-1}$	Тип симметрии
1	9031,155	$A_2$	8	9399,302	$F_2$
2	9052,507	$F_2$	8	9399,474	$F_1$
3	9084,237	$F_1$	8	9399,906	
4	9126,254	$A_1$	8	9400,310	$E$
4	9126,344	$F_1$	8	9400,716	
4	9126,411	$F_2$	8	9400,802	
5	9178,764	$F_1$	9	9494,316	$F_2$
5	9178,939	$E$	9	9494,497	$A_1$
5	9178,999	$F_2$	9	9494,918	$F_1$
5	9179,085	$A_2$	9	9495,784	$E$
6	9241,808	$F_2$	9	9495,999	$A_2$
6	9241,945	$E$	9	9496,163	
6	9242,103	$F_1$	10	9599,902	$A_1$
6	9242,296		10	9600,796	$F_2$
7	9314,869	$A_1$	10	9601,074	
7	9315,063	$F_2$	10	9601,436	$E$
7	9315,264		10	9601,335	$F_1$
7	9315,528	$F_1$	10	9601,588	
7	9315,886	$A_2$	10	9601,878	$A_2$
7	9316,117	$E$	11	9712,570	
8	9399,145	$A_1$	11	9713,601	

## Заключение

Использование температурных зависимостей интенсивности линий  $^{13}\text{CH}_4$  в области температур 208–296 К позволило провести идентификацию высоковозбужденных переходов полосы  $3\nu_3$  до вращательного квантового числа  $J = 11$ , обработав 42 линии, в том числе 9 ранее неизвестных линий. Т-метод с использованием трех температур позволил повысить точность определения  $J$ . С применением сериальной формулы впервые проинтерпретированы по типам симметрии 32 вращательных уровня состояния (0030) с высокими значениями вращательного квантового числа  $J' \leq 10$ . Полученные данные по полосе  $3\nu_3$   $^{13}\text{CH}_4$  могут быть использованы для корректировки *ab initio* расчетов метана  $^{13}\text{CH}_4$ .

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность А.П. Щербакову за предоставленную программу WxSre.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН с использованием оборудования ЦКП «Атмосфера» при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-661).

## Список литературы

1. Warneck P. Chemistry of the Natural Atmosphere. New York: Academic, 2000. 757 p.
2. Бажин Н.М. Метан в атмосфере // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 3. С. 52–57.
3. Sepulveda E., Schneider M., Hase F., Garcia O.E., Gomez-Pelaez A., Dohe S., Blumenstock T., Guerra J.C. 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, N 6. P. 1425–1441.
4. Seiler W., Conrad R., Dickinson R.E. The Geophysiology of Amazonia: Vegetation and Climate Interactions / R.E. Dickinson (ed.). 1987. P. 133–160.
5. Schaefer H., Mikaloff Fletcher S.E., Veidt C., Lasey K.R., Brailsford G.W., Bromley T.M., Dlugokencky E.J., Michel S.E., Miller J.B., Levin I., Lowe D.C., Martin R.J., Vaughn B.H., White J.W.C. A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by  $^{13}\text{CH}_4$  // Science. 2016. V. 352, N 6281. P. 80–84.
6. Boudon V., Rey M., Loete M. The vibrational levels of methane obtained from analyses of high-resolution spectra // J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer. 2006. V. 98, N 3. P. 394–404.
7. Margolis J.S., Fox K. Infrared absorption spectrum of  $\text{CH}_4$  at  $9050 \text{ cm}^{-1}$  // J. Chem. Phys. 1968. V. 49, N 5. P. 2451–2452.
8. Maillard J.P., Combes M., Encrenaz T., Lecacheux J. New infrared spectra of the Jovian planets from 12000 to  $4000 \text{ cm}^{-1}$  by Fourier transform spectroscopy. I. Study of Jupiter in the  $3\nu_3$   $\text{CH}_4$  band // Astron. Astrophys. 1973. V. 25. P. 219.
9. 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., Gama-che 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 S.A., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN 2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
10. Campargue A., Béguier S., Zbiri Y., Mondelain D., Kassi S., Karlovets E.V., Nikitin A.V., Rey M., Starikova E., Tyuterev V. The  $^{13}\text{CH}_4$  absorption spectrum in the Icosad range ( $6600\text{--}7692 \text{ cm}^{-1}$ ) at 80 K and 296 K: Empirical line lists and temperature dependence // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 326. P. 115–121.
11. Campargue A., Le W., 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, N 9. P. 1141–1151.
12. Hippler 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  $7510 \text{ cm}^{-1}$  in slit jet expansions and at room temperature // J. Chem. Phys. 2002. V. 116, N 14. P. 6045–6055.
13. Kochanov V.P., Serdyukov V.I., Sinitza L.N. Use of the F-2: LiF colour-centre laser in intracavity laser spectroscopy // Opt. Acta: Inter. J. Opt. 1985. V. 32, N 9–10. P. 1273–1280.
14. Сердюков В.И., Сеница 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.I., Sinitza L.N., Lugovskoi A.A., Emelyanov N.M. Low-temperature cell for studying absorption spectra of greenhouse gases // Atmos. Ocean. Opt. 2019. V. 32, N 2. P. 220–226.
15. Круглова Т.В., Щербаков А.П. Автоматический поиск линий в молекулярных спектрах на основе методов непараметрической статистики. Регуляризация в оценке

параметров спектральных линий // Опт. и спектроскоп. 2011. Т. 111, № 3. С. 383–386.

16. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Иностран. лит-ра, 1949. 648 с.

17. Синица Л.Н., Сердюков В.И., Луговской А.А. Спектр поглощения полосы (0120)–(0000)  $^{13}\text{CH}_4$  при низкой температуре. Идентификация спектра // Оптика атмосф. и океана. 2020. Т. 33, № 9. С. 668–676.

*V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa, N.M. Emelyanov.* **Study of the *R*-branch of the  $3\nu_3$  band of  $^{13}\text{CH}_4$  in the  $1\ \mu\text{m}$  region.**

The absorption spectrum of  $^{13}\text{CH}_4$  in the range from 9000 to 9200  $\text{cm}^{-1}$  is studied using a Bruker IFS 125M Fourier spectrometer at temperatures from 208 to 296 K. The lines of the *R*-branch of the  $3\nu_3$   $^{13}\text{CH}_4$  band are identified up to the rotational quantum number  $J = 11$ . The list of identified lines includes nine previously unknown lines with high rotational quantum numbers. For the first time, 32 levels of the state (0030) of the  $^{13}\text{CH}_4$  molecule were interpreted according to the symmetry types ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $E$ ) up to  $J = 10$ .