

Спектр поглощения углекислого газа в диапазоне 4350–4550 см⁻¹

А.А. Маринина, Ю.Г. Борков, Т.М. Петрова, А.М. Солодов,
А.А. Солодов, В.И. Перевалов*

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

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.

Спектр поглощения естественного образца углекислого газа в диапазоне 4350–4550 см⁻¹ был зарегистрирован с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR, сопряженного с многоходовой 30-метровой газовой кюветой, оснащенной оптической системой Уайта. Регистрация спектра выполнена с разрешением 0,02 см⁻¹ при температуре 301,7 К, давлении газа 306 мбар и длине оптического пути в 1058 м. Достигнута чувствительность, позволившая зарегистрировать спектральные линии с интенсивностью 10⁻²⁸ см⁻¹/(мол. · см⁻²). Измерены центры и интенсивности 453 спектральных линий 17 полос 5 изотопологов углекислого газа: ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹⁶O¹²C¹⁸O, ¹⁶O¹³C¹⁸O и ¹⁶O¹³C¹⁷O. Полосы 33303–02201, 41104–02201, 41104–10002 основного изотополога ¹²C¹⁶O₂ и полосы 31103–00001 изотопологов ¹³C¹⁶O₂ и ¹⁶O¹²C¹⁸O зарегистрированы впервые. Проведено сравнение измеренных центров и интенсивностей спектральных линий со значениями, представленными в базе данных HITRAN2020.

Ключевые слова: углекислый газ, изотопические модификации, спектр высокого разрешения, параметры спектральных линий, база данных HITRAN2020; carbon dioxide, isotopologue, high resolution spectra, spectral line parameters, HITRAN2020 database.

Введение

Спектральная область 4350–4550 см⁻¹ в районе 2,3 мкм принадлежит одному из окон прозрачности венерианской атмосферы [1]. Это окно прозрачности используется для исследования химического и изотопного состава нижней атмосферы Венеры (25–40 км) на основе спектров, зарегистрированных космическим аппаратом Venus Express [2] и спектрометрами наземного базирования [3]. Поглощение углекислым газом в этой области очень слабое [4]. Однако в связи с тем, что Венера имеет плотную углекислотную атмосферу, информация о параметрах слабых линий поглощения углекислого газа очень важна. Поэтому исследованию спектров поглощения CO₂ в окне прозрачности 2,3 мкм посвящено несколько экспериментальных работ [5–13]. В [5, 8–10] были определены только центры спектральных линий. Другие работы были посвящены исследованию конкретных полос [6, 7] либо диапазон длин волн в них отличался от исследуемого в настоящей работе [11, 13], перекрываясь лишь частично.

* Анастасия Александровна Маринина (lukashevskaya@iao.ru); Юрий Геннадьевич Борков (geo@iao.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@iao.ru).

В [12] было проведено исследование спектра образца CO₂, обогащенного изотопом кислорода ¹⁷O. Спектроскопическая база данных HITRAN2020 [4] содержит в себе подробную информацию о параметрах спектральных линий углекислого газа и его изотопических модификаций в широком диапазоне длин волн, включая диапазон, исследуемый в настоящей работе. Данные о центрах линий в HITRAN2020 взяты из банка данных CDS-296 [14], в котором представлены значения, рассчитанные в рамках метода эффективных операторов. Интенсивности спектральных линий для диапазона 4350–4550 см⁻¹ в HITRAN2020 взяты либо из CDS-296, где они были рассчитаны в рамках метода эффективных операторов, либо из вариационных расчетов, базирующихся на *ab initio* рассчитанной поверхности дипольного момента [15–17]. Полученные параметры слабых спектральных линий нуждаются в экспериментальной проверке, что и стало одной из целей настоящей работы.

Вторая цель — обнаружение магнитно-дипольной полосы 11111–00001 основной изотопической модификации CO₂. Порядок ожидаемой величины интенсивностей спектральных линий этой полосы составляет 10⁻²⁹ см⁻¹/(мол. · см⁻²) при 296 К. Напомним, что впервые магнитно-дипольное поглощение углекислым газом (полоса 01111–00001 основной изотопической модификации) было обнаружено

в спектрах марсианской атмосферы [18, 19], а затем исследовалось в лабораторных условиях [20, 21].

1. Эксперимент

Спектр поглощения углекислого газа был зарегистрирован в диапазоне 4350–4550 см^{-1} Фурье-спектрометром Bruker IFS 125HR, сопряженным с многоходовой 30-метровой газовой кюветой, оснащенной оптической системой Уайта [22]. Регистрация спектра выполнена с разрешением 0,02 см^{-1} при температуре 301,7 К и давлении газа 306 мбар. Длина оптического пути составила 1058 м. Использовался естественный образец CO_2 с чистотой 99,9%. Перед напуском газа из спектрометра был откачан воздух до остаточного давления 0,02 мбар с помощью форвакуумного насоса. Спектрометр был укомплектован вольфрамовым источником излучения, InSb-приемником, охлаждаемым жидким азотом, и CaF_2 -светоделителем. Давление углекислого газа измерялось датчиком Vacuubrand DVR-5 capacitance manometer (полная шкала 1100 мбар) с погрешностью 1 мбар. Температура измерялась тремя термометрами, помещенными в разных частях кюветы. Неопределенность измерения температуры оценивается в 0,2 К. Для увеличения отношения сигнала к шуму было проведено усреднение 9800 интерферограмм и использовался интерференционный фильтр с узкой полосой пропускания. Была достигнута чувствительность по коэффициенту поглощения на уровне 10^{-9} см^{-1} , что позволило зарегистрировать спектральные линии с интенсивностью на уровне $10^{-28} \text{ см}^{-1}/(\text{мол.} \cdot \text{см}^{-2})$.

2. Определение параметров спектральных линий

Для идентификации спектральных линий использовалась база данных HITRAN2020. Кроме спектральных линий углекислого газа и его изотопических модификаций были идентифицированы спектральные линии молекул водяного пара, метана и закиси азота. С помощью интенсивностей линий из базы данных HITRAN2020 были определены относительные концентрации примесей: H_2O — $2,8 \cdot 10^{-4}\%$, CH_4 — $1,6 \cdot 10^{-7}\%$, N_2O — $2,6 \cdot 10^{-6}\%$. Отметим, что в исследуемом спектральном диапазоне расположена сильнейшая полоса $2\nu_3$ молекулы закиси азота. На основе центров 31 линии этой полосы молекулы N_2O была произведена калибровка зарегистрированного спектра; точность калибровки относительно линий N_2O без учета сдвига давлением углекислого газа составила $0,00032 \text{ см}^{-1}$. С учетом

того, что давление исследуемого образца было достаточно высоким (306 мбар), у линии может быть достаточно большой сдвиг. Мы не располагаем информацией о сдвигах линий полосы $2\nu_3$ молекулы закиси азота давлением углекислого газа. В HITRAN2020 показаны примерно одинаковые сдвиги линий полосы $2\nu_3$ молекулы N_2O и полос CO_2 в исследуемом диапазоне давлением воздуха. Исходя из этого, мы предположили, что в диапазоне 4350–4550 см^{-1} сдвиги линий полосы $2\nu_3$ молекулы N_2O давлением CO_2 и полос CO_2 собственным давлением примерно одинаковые. В частности, измеренный коэффициент сдвига линий собственным давлением для полосы 20013–00001 углекислого газа лежит в пределах $-0,006$ и $-0,008 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при 296 К [23]. Это дает нам основание полагать, что точность определения центров линий в нашем случае не хуже $0,003 \text{ см}^{-1}$.

Параметры спектральных линий были определены их подгонкой к экспериментальному спектру контуром Фойгта с рассчитанным значением доплеровской полуширины. Вклад в спектр примесей моделировался с помощью базы данных HITRAN2020. Для первичной обработки спектра использовался пакет программ OPUS 6.5 (<https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/opus-spectroscopy-software.html>). Он позволил убрать влияние фильтра на спектр. Аподизация была выполнена с помощью функции boxcar. Локальная базовая линия моделировалась с помощью линейной функции от волнового числа. В исследуемом диапазоне длин волн интенсивности линий CO_2 не превышают $10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол.} \cdot \text{см}^{-2})$ при 296 К. Несмотря на очень низкую относительную концентрацию N_2O ($2,6 \cdot 10^{-6}\%$), находящейся в образце в качестве примеси, ее линии доминируют в спектре (рис. 1), что значительно затрудняет определение параметров спектральных линий углекислого газа и ведет к их большой неопределенности. Всего было идентифицировано ~2400 линий различных изотопических модификаций CO_2 . В связи с большой неопределенностью восстановленных параметров слабых спектральных линий в настоящей работе мы публикуем результаты только для наиболее сильных линий с интенсивностями от 10^{-28} до $10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол.} \cdot \text{см}^{-2})$ при 296 К.

В табл. 1 дана информация о полосах углекислого газа, исследованных в настоящей работе, а также представлены источники, в которых ранее изучались некоторые из этих полос. В табл. 2 приведены параметры спектральных линий, которые были измерены впервые. Неопределенности интенсивностей спектральных линий в табл. 2 связаны с ошибками моделирования. Ошибки измерения давления и температуры дают вклад в неопределенность интенсивности, не превышающий 1%.

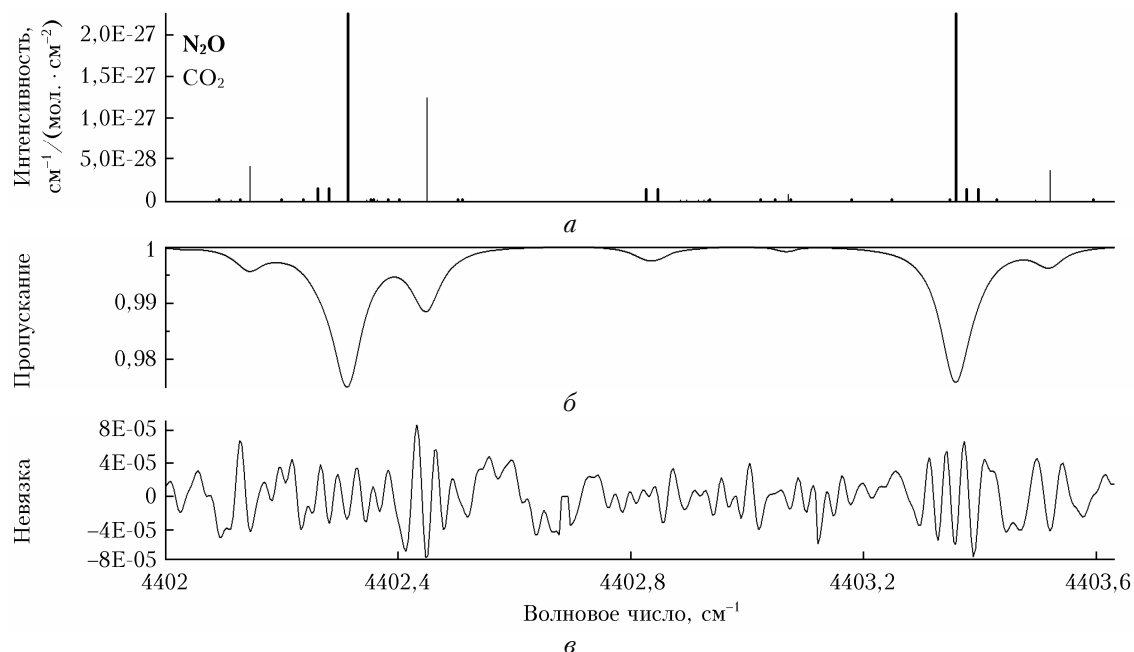


Рис. 1. Диаграмма интенсивностей линий молекулы CO₂, исследованных в настоящей работе, и линий молекулы N₂O, взятых из базы данных HITRAN2020 [4] (а); экспериментальный спектр поглощения молекулы CO₂ в диапазоне 4402–4403,6 см⁻¹ (б); невязки модельного и экспериментального спектров (в)

Таблица 1

Идентифицированные полосы и центры линий CO₂, зарегистрированных в настоящей работе в спектральном диапазоне 4350–4550 см⁻¹, для которых определены интенсивности

Изотополог	Полоса	ΔP^*	Центр полосы ^{**} , см ⁻¹	Число линий	J^{***} для полос P/Q/R	Предыдущие исследования	
						центр линий ν	интенсивности линий S
¹² C ¹⁶ O ₂	31103–00001	7	4591,12	11	52–72/–/–	[5], [6], [11]	[6], [11]
	31104–00001	7	4416,15	83	12–68/4–44/2–68	[5], [7], [10], [13]	[7], [13]
	32203–01101	7	4578,08	21	38–64/–/–	[5], [6]	[6]
	32204–01101	7	4379,88	55	19–43/–/6–44	[13]	[13]
	33303–02201	7	4567,58	5	26–36/–/–		
	40004–01101	7	4529,87	44	17–59/8–36/3–25	[5], [6]	[6]
	40005–01101	7	4354,97	24	–/20,26/5–49	[10], [13]	[13]
	41104–02201	7	4495,67	2	–/–/26,28		
	41104–10002	7	4545,39	8	22–42/–/–		
	41105–10002	7	4353,10	10	–/–/14–36		
¹³ C ¹⁶ O ₂	31103–00001	7	4527,28	20	22–50/–/16–28		
¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O	11111–00001	6	4346,18	9	–/–/7–30		
	31103–00001	7	4504,91	22	28–37/–/11–48		
	31104–00001	7	4339,82	2	–/–/22,27		
¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O	00021–00001	6	4508,75	101	1–53/–/0–55	[5], [9], [12]	[12]
	01121–01101	6	4485,59	10	19–29/–/–	[8], [12]	[12]
¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O	00021–00001	6	4524,88	25	9–28/–/8–30	[5], [8], [12]	[12]

* $\Delta P = P_{\text{upper}} - P_{\text{lower}}$; $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$, где V_i ($i = 1, 2, 3$) – главные колебательные квантовые числа.

** Приближенные значения центров полос.

*** Значения квантового числа полного углового момента для наблюдавшихся линий каждой из ветвей.

Таблица 2

Экспериментальные значения центров и интенсивностей впервые наблюдавшихся спектральных линий CO₂ в диапазоне 4350–4550 см⁻¹

Линия	ν , см ⁻¹	$S \cdot 10^{28}$, см ⁻¹ /(мол. · см ⁻²), при 296 K	Неопределенность S , %
1	2	3	4
¹² C ¹⁶ O ₂ (626)			
33303–02201 P 28e	4546,1212	1,20	10,1
33303–02201 P 31f	4543,8771	1,37	28,9

1	2	3	4
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (626)			
33303–02201 <i>P 34e</i>	4541,6455	0,652	14,8
33303–02201 <i>P 35f</i>	4540,9030	0,855	7,9
33303–02201 <i>P 36e</i>	4540,1578	0,989	12,1
41104–02201 <i>R 26e</i>	4515,5505	0,72	31,2
41104–02201 <i>R 28e</i>	4516,9207	0,59	17,1
41104–10002 <i>P 22e</i>	4528,0068	2,30	21,4
41104–10002 <i>P 28e</i>	4523,1851	2,11	5,6
41104–10002 <i>P 30e</i>	4521,5704	2,01	15,0
41104–10002 <i>P 32e</i>	4519,9521	2,45	3,6
41104–10002 <i>P 34e</i>	4518,3336	2,35	1,8
41104–10002 <i>P 38e</i>	4515,0771	2,03	7,6
41104–10002 <i>P 40e</i>	4513,4438	1,65	3,7
41104–10002 <i>P 42e</i>	4511,8049	1,33	5,4
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (636)			
31103–00001 <i>P 22e</i>	4510,0891	2,47	7,4
31103–00001 <i>P 26e</i>	4506,9598	2,04	3,0
31103–00001 <i>P 30e</i>	4503,8225	2,30	4,7
31103–00001 <i>P 32e</i>	4502,2529	2,37	2,5
31103–00001 <i>P 34e</i>	4500,6806	2,29	2,2
31103–00001 <i>P 36e</i>	4499,1080	2,12	7,2
31103–00001 <i>P 38e</i>	4497,5324	1,82	6,4
31103–00001 <i>P 40e</i>	4495,9590	1,65	3,6
31103–00001 <i>P 42e</i>	4494,3815	1,36	5,1
31103–00001 <i>P 46e</i>	4491,2175	0,951	3,0
31103–00001 <i>P 48e</i>	4489,6307	1,03	5,3
31103–00001 <i>P 50e</i>	4488,0487	0,692	11,9
31103–00001 <i>R 6e</i>	4532,7366	0,824	16,6
31103–00001 <i>R 10e</i>	4535,8615	1,95	13,3
31103–00001 <i>R 12e</i>	4537,4162	2,73	12,4
31103–00001 <i>R 14e</i>	4538,9727	3,36	5,9
31103–00001 <i>R 18e</i>	4542,0868	4,88	5,7
31103–00001 <i>R 20e</i>	4543,6403	4,42	5,2
31103–00001 <i>R 22e</i>	4545,1975	6,19	4,8
31103–00001 <i>R 28e</i>	4549,8407	7,15	7,9
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (628)			
31103–00001 <i>P 28e</i>	4484,0244	0,757	5,2
31103–00001 <i>P 35e</i>	4478,7194	0,603	5,4
31103–00001 <i>P 37e</i>	4477,1930	0,642	5,2
31103–00001 <i>R 11e</i>	4513,6870	0,731	16,0
31103–00001 <i>R 12e</i>	4514,4172	1,32	10,4
31103–00001 <i>R 13e</i>	4515,1396	1,12	5,3
31103–00001 <i>R 18e</i>	4518,7582	2,03	18,7
31103–00001 <i>R 19e</i>	4519,4809	2,38	10,6
31103–00001 <i>R 20e</i>	4520,2036	1,91	9,7
31103–00001 <i>R 23e</i>	4522,3585	2,02	2,8
31103–00001 <i>R 25e</i>	4523,7882	2,57	8,4
31103–00001 <i>R 26e</i>	4524,5067	2,16	6,3
31103–00001 <i>R 28e</i>	4525,9381	2,26	26,1
31103–00001 <i>R 29e</i>	4526,6450	1,97	5,0
31103–00001 <i>R 30e</i>	4527,3578	2,09	6,7
31103–00001 <i>R 34e</i>	4530,1991	2,31	17,0
31103–00001 <i>R 35e</i>	4530,9031	2,30	12,3
31103–00001 <i>R 37e</i>	4532,3175	1,61	6,6
31103–00001 <i>R 39e</i>	4533,7177	1,33	5,6
31103–00001 <i>R 40e</i>	4534,4229	1,20	5,9
31103–00001 <i>R 45e</i>	4537,9122	0,926	16,9
31103–00001 <i>R 48e</i>	4539,9967	0,670	21,8

3. Сравнение с базой данных HITRAN2020

Как мы уже отмечали во введении, параметры спектральных линий углекислого газа, представленные

в базе данных HITRAN2020 для исследуемого диапазона, были получены полуэмпирическими и теоретическими расчетами. На рис. 2 приведено сравнение измеренных в настоящей работе центров спектральных линий со значениями, представленными в HITRAN2020.

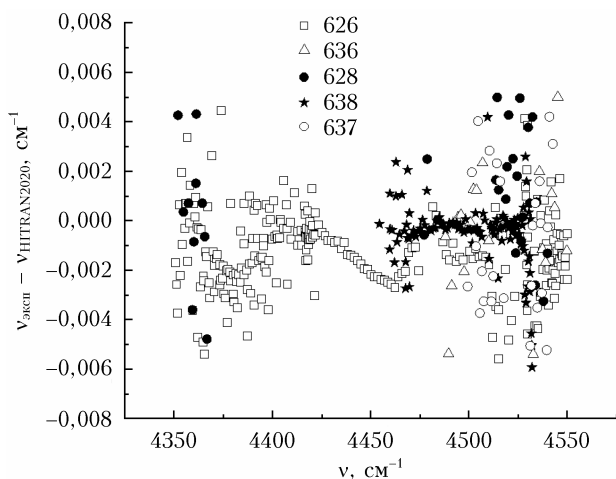


Рис. 2. Разности между измеренными в настоящей работе центрами спектральных линий и значениями из HITRAN2020

Как следует из рис. 2, абсолютное большинство центров линий согласуется в пределах неопределенности $0,003 \text{ см}^{-1}$ измеренных значений. В высокочастотной области спектра ($4480\text{--}5550 \text{ см}^{-1}$) разности достигают $0,006 \text{ см}^{-1}$. Это связано с тем, что в указанной области фильтр сильно ослабляет излучение, приводя к резкому уменьшению отношения сигнала к шуму. При моделировании в этой области неопределенность восстановленных центров линий для очень слабых линий достигает $0,003 \text{ см}^{-1}$. На рис. 3 сравниваются измеренные интенсивности линий со значениями, представленными в базе данных HITRAN2020. Видно, что относительные разности достигают 40%, они коррелируют с ошибками измерений.

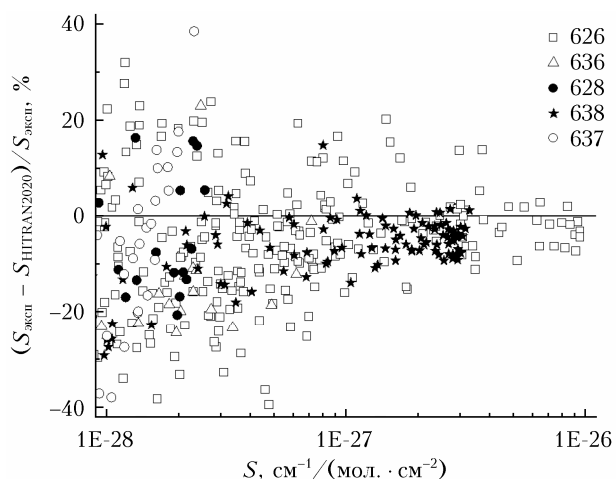


Рис. 3. Сравнение измеренных в настоящей работе интенсивностей спектральных линий со значениями из HITRAN2020

На рис. 4 представлено сравнение измеренных интенсивностей линий для наиболее сильной полосы исследованного диапазона длин волн, а именно полосы 00021–00001, изотопической модификации

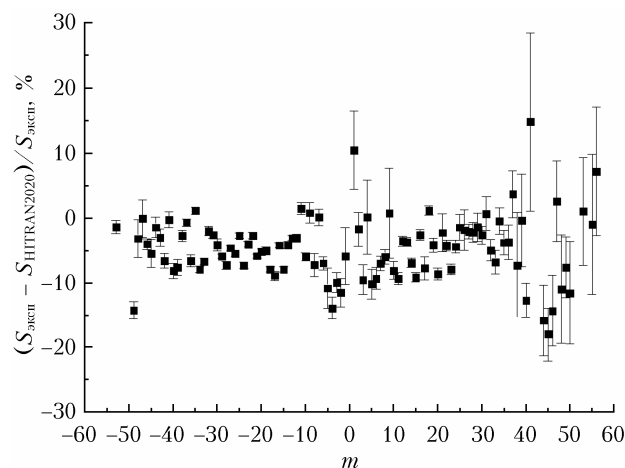


Рис. 4. Сравнение измеренных в настоящей работе интенсивностей спектральных линий со значениями из HITRAN2020 для полосы 00021–00001 изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Из рисунка следует, что измеренные интенсивности линий в среднем на 5% меньше значений из HITRAN2020. Однако отметим, что реальных относительных концентраций различных изотопических модификаций в исследуемом образце углекислого газа мы не знаем. Мы предположили, что в образце содержатся изотопические модификации в естественных концентрациях.

Заключение

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование спектра естественного образца углекислого газа в диапазоне $4350\text{--}4550 \text{ см}^{-1}$. Чувствительность спектрометра по коэффициенту поглощения составила 10^{-9} см^{-1} . Были измерены центры и интенсивности 453 спектральных линий 17 полос 5 изотопических модификаций углекислого газа с интенсивностями, близкими или превышающими $10^{-28} \text{ см}^{-1}/(\text{мол.} \cdot \text{см}^{-2})$ при 296 К. Центры и интенсивности пяти полос поглощения этой молекулы публикуются впервые. Сравнение измеренных центров линий со значениями, представленными в базе данных HITRAN2020, показывает, что большинство из них совпадает в пределах неопределенности измерений ($0,003 \text{ см}^{-1}$). В связи с тем, что измеренные интенсивности линий очень малы (меньше, чем $10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол.} \cdot \text{см}^{-2})$ при 296 К) и перекрытием исследуемых линий как с очень сильными линиями закиси азота, присутствующей в образце в качестве примеси, так и с более сильными линиями углекислого газа, эти интенсивности имеют большую неопределенность, вплоть до 30%. Разности измеренных интенсивностей линий и значений из HITRAN2020, лежат практически в пределах экспериментальной неопределенности. Таким образом, существенных противоречий между данными HITRAN2020 и измерениями, проведенными в настоящей работе, не обнаружено.

Отметим, что линии магнитно-дипольной полосы 11111–00001 основного изотополога углекислого газа в настоящей работе не обнаружены. По нашим оценкам, эти линии очень слабые, с интенсивностями на уровне 10^{-29} см⁻¹/(мол. · см⁻²) и меньше при 296 К. Практически все предсказанные центры линий этой магнитно-дипольной полосы находятся под контурами очень сильных линий полосы $2\nu_3$ молекулы закиси азота или перекрыты более сильными линиями электро-дипольных переходов углекислого газа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Taylor F.W., Crisp D., Bézard B. Near-infrared sounding of the lower atmosphere of Venus / S.W. Bougher, D.M. Hunten, R.J. Phillips (eds.) // Venus II: Geology, Geophysics, Atmosphere, and Solar Wind Environment. Tucson: University of Arizona Press, 1997. P. 325–351.
2. Marcq E., Bézard B., Drossart P., Piccioni G., Reess J.M., Henry F. A latitudinal survey of CO, OCS, H₂O, and SO₂ in the lower atmosphere of Venus: Spectroscopic studies using VIRTIS-H // J. Geophys. Res. 2008. V. 113. P. E00B07.
3. Marcq E., Encrenaz T., Bézard B., Birlan M. Remote sensing of Venus' lower atmosphere from ground-based IR spectroscopy: Latitudinal and vertical distribution of minor species // Planet Space Sci. 2006. V. 54. P. 1360–1370.
4. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Perrin A., Shine K.P., Smith M.A.H., Tyuterev V.G., Barbe A., Cané E., Császár A.G., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lee T.J., Long D.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tóbi R., Leças T.J., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Viganin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021 (в печати).
5. Mandin J.Y. Interpretation of the CO₂ absorption bands observed in the Venus infrared spectrum between 1 and 2.5 μm // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 67. P. 304–321.
6. Giver L.P., Kshirsagar J., Freedman R.S., Chackerian C.Jr. Line intensity and position measurements and derived band parameters of the 31103–00001 ¹²C¹⁶O₂ band and its two nearby hot bands // The 5th HITRAN Conf., 23–25 June 1998, Hanscom AFB, Massachusetts. P. 30–31.
7. Giver L.P., Chakerian Jr.C. Rovibrational intensities for the (3110)IV–(0000) band of ¹²C¹⁶O₂ at 4416 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 148. P. 80–85.
8. Ding Y., Macko P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.L., Hu S.M., Campargue A. High sensitivity cw-cavity ringdown and Fourier transform absorption spectroscopies of ¹³CO₂ // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 226. P. 146–160.
9. Miller C.E., Montgomery M.A., Onorato R.M., Johnstone C., McNicholas T.P., Kovaric B., Brown L.R. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide. II. ¹⁶O¹³C¹⁶O and ¹⁶O¹³C¹⁸O line positions // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 228. P. 355–374.
10. Garnache A., Liu A., Cerutti L., Campargue A. Intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser at 2.3 μm: Application to water and carbon dioxide // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 22–27.
11. Toth R.A., Brown L.R., Miller C.E., Malathy Devi V., Benner D.C. Line strengths of ¹²CO₂: 4540–000 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 239. P. 221–242.
12. Borkov Y.G., Jacquemart D., Lyulin O.M., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of ¹⁷O- and ¹⁸O-enriched carbon dioxide: Line positions and intensities in the 3200–4700 cm⁻¹ region. Global modeling of the line positions of the ¹⁶O¹²C¹⁷O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 137. P. 57–76.
13. Vasilchenko S., Konefal M., Mondelain D., Kassi S., Čermák P., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Campargue A. The CO₂ absorption spectrum in the 2.3 μm transparency window by high sensitivity CRDS: (I) Rovibrational lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 184. P. 233–240.
14. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Gamache R.R., Lamouroux J. CDSD-296, high-resolution carbon dioxide spectroscopic databank: An update // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 228. P. 124–131.
15. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L., Lodi L., Zobov N.F., Tashkun S.A., Perevalov V.I. A room temperature CO₂ line list with *ab initio* computed intensities // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 177. P. 31–42.
16. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L., Lodi L., Zobov N.F., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Room temperature line lists for CO₂ asymmetric isotopologues with *ab initio* computed intensities // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 265–281.
17. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L., Lodi L., Zobov N.F., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Room temperature linelists for CO₂ symmetric isotopologues with *ab initio* computed intensities // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 189. P. 267–80.
18. Trokhimovskiy A., Perevalov V., Korablev O., Fedorova A., Olsen K.S., Bertaux J.L., Patrakeev A., Shkun A., Montmessin F., Lefuvre F., Lukashevskaya A. First observation of the magnetic dipole CO₂ absorption band at 3.3 μm in the atmosphere of Mars by ExoMars Trace Gas Orbiter ACS instrument // Astron. Astrophys. 2020. V. 639. P. A142.
19. Perevalov V.I., Trokhimovskiy A.Yu., Lukashevskaya A.A., Korablev O.I., Fedorova A.A., Montmessin F. Magnetic dipole and quadrupole absorption in carbon dioxide // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 259. P. 107408.
20. Borkov Yu.G., Solodov A.M., Solodov A.A., Perevalov V.I. Line intensities of the 01111–00001 magnetic dipole absorption band of ¹²C¹⁶O₂: Laboratory measurements // J. Mol. Spectrosc. 2021. V. 376. P. 111418.
21. Fleurbaey H., Grilli R., Mondelain D., Kassi S., Yachmenev A., Yurchenko S.N., Campargue A. Electric-quadrupole and magnetic-dipole contributions to the $\nu_2 + \nu_3$ band of carbon dioxide near 3.3 μm // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 266. P. 107558.

22. Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Petrova T.M., Naumenko O.V. FTIR spectrometer with 30 m optical cell and its applications to the sensitive measurements of selective and nonselective absorption spectra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 177. P. 253–260.

23. Li J., Durry G., Cousin J., Joly L., Parvitte B., Zeninari V. Self-induced pressure shift and temperature dependence measurements of CO₂ at 2.05 μm with a tunable diode laser spectrometer // Spectrochim. Acta. Part A. 2012. V. 85. P. 74–78.

A.A. Marinina, Yu.G. Borkov, T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov, V.I. Perevalov. **Carbon dioxide absorption spectrum in the 4350–4550 cm⁻¹ region.**

The absorption spectrum of a natural sample of carbon dioxide has been recorded in the 4350–4550 cm⁻¹ wavenumber range with a Bruker IFS 125HR spectrometer and a 30 m multipass gas cell with a White-type optical system. The spectrum was recorded with a spectral resolution of 0.02 cm⁻¹ at a pressure of 306 mbar, a temperature of ~301.7 K, and a path length of about 1058 m. That, along with 9800 interferograms, allowed attaining a sensitivity of 10⁻⁹ cm⁻¹. The positions and intensities of 453 spectral lines of 17 bands of 5 carbon dioxide isotopologues (¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹⁶O¹²C¹⁸O, ¹⁶O¹³C¹⁸O, and ¹⁶O¹³C¹⁷O) were measured. The 33303–02201, 41104–02201, and 41104–10002 bands of the principal isotopologue ¹²C¹⁶O₂ and the 31103–00001 band of both ¹³C¹⁶O₂ and ¹⁶O¹²C¹⁸O isotopologues were recorded for the first time. The measured line positions and intensities are compared with the values from the HITRAN2020 database.