

## 2 計測への分光データの利用:吸収線パラメータデータベースの精度

### Application of the Spectroscopic Data to the Measurements: Accuracy of the Absorption Line Parameters Database

深堀正志 (気象研究所)

Masashi Fukabori (Meteorological Research Institute)

#### 1. はじめに

リモートセンシングにより大気や地表面の情報を得ようとする場合、大気の放射スペクトルや透過スペクトルを測定する必要がある。これらの観測されたスペクトルから大気や地表面の様々な情報を引き出すためには、大気の透過率や吸収率を正確に計算しなければならない。透過率や吸収率を求める際に必要な吸収係数の計算には、吸収線の中心波数、線強度、半値半幅、その温度依存性を表す係数及び回転エネルギー準位などの吸収線パラメータが必要である。これらの吸収線パラメータは、実験や理論研究の成果を吟味して膨大な吸収線データベースとして編集され、リモートセンシングや分子分光学の分野で広く解析に用いられている。

このように編集された各々の吸収線パラメータの精度は、分子や吸収帯毎に大きく異なり、十分な精度を持たないものも数多い。赤外域の強度の大きな吸収線の中心波数や回転エネルギー準位の精度は、近年著しく発展したフーリエ変換型分光光度計などを用いた高い波数精度の測定により、大幅に改善される傾向にある。しかし、線強度や半値半幅については未だ数十%程度の誤差のある吸収線もみられる。倍音帯や結合帯など強度の弱い吸収帯の現れる近赤外域や可視域のパラメータには、線強度や半値半幅のいずれにも大きな誤差が残されている。吸収線パラメータはリモートセンシングにより大気や地表面の情報を得るための最も基礎的な物理量であるにもかかわらず、その精度に十分な信頼性を置けないのが現状である。精密化された放射伝達計算モデルによる解析を進めるためにも、基礎物理量である吸収線パラメータの精度を向上させることは急務である。

気象研究所では、地球大気の微量成分の吸収線パラメータを精密に決定し、吸収線データベースの妥当性を検証する目的で、近赤外領域の高分解吸収実験をフーリエ変換型分光光度計を用いて実施してきた。現在までに、地球の温暖化に関連する二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)、一酸化炭素(CO)及びメタン(CH<sub>4</sub>)の室温下での実験を行い吸収スペクトルから線強度や半値半幅を求め、吸収線データベースの中のHITRANデータベースの妥当性を検証した。

今後吸収線パラメータの温度依存性などの把握のため、低温下での微量成分の吸収実験を計画中である。

#### 2. 吸収線データベース

地球大気や惑星大気のリモートセンシングに有用な吸収線データベースの代表として、現在次のようなデータベースが存在している。

- (1) AFGL/HITRAN database (Air Force Geophysics Laboratory(現在 Phillips Laboratory, Geophysics Directorate)/ High Resolution Transmission molecular absorption database)
- (2) GEISA (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques: Management and Study of Atmospheric Spectroscopic Information) data bank
- (3) ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) molecular line list
- (4) JPL (Jet Propulsion Laboratory) catalog and atlas of microwave and submillimeter transmission.
- (5) SAO (Smithsonian Astrophysical Observatory) line database.

AFGL/HITRANデータベースは、アメリカのAFGL (Air Force Cambridge Research Laboratories)において1960年代後半から編集がなされているデータベースで、これまで数年おきに改訂作業が続けられ現在に至っている。改訂作業の内容は報告書や論文の形態で公表されている(McClatchey et al., 1973; Rothman and McClatchey, 1976; Rothman, 1977; Rothman et al., 1978; Rothman, 1978; Rothman, 1981; Rothman et al., 1981; Rothman et al., 1983a; Rothman et al., 1983b; Rothman et al., 1987; Rothman et al., 1992)。1973年の編集当初、地球大気の研究用として100-10,000cm<sup>-1</sup>の波数域で7分子に対して、約100,000本の吸収線が編集されていた。ところが最新の1996年版(HITRAN96)では、データベース本体に0-23,000cm<sup>-1</sup>の波数域で35分子、999,363本の吸収線に大幅に拡張され、さらに補遺として2分子5,564本が編集されている(Rothman, 1996)。

GEISAデータベースは1976年からフランスで作成されているデータベースで、地球大気のみならず惑星大気の研究に必要な気体の吸収線パラメータが編集さ

れている (Husson et al., 1992)。現時点で最新の1993年版は、0-22,656cm<sup>-1</sup>の波数域で40分子、731,206本の吸収線が編集されている (Husson et al., 1994)。またGEISAでは、CH<sub>4</sub>とCH<sub>3</sub>Dを区別してそれぞれ独立した分子として取り扱っている。

ATMOSデータベースは1985年にスペースシャトルで打ち上げられたATMOSセンサの解析に用いられたデータベースであり、1-10,000cm<sup>-1</sup>の範囲で46分子について合計406,033本の吸収線が主データベースと副データベースに編集されていた (Brown et al., 1987)。1992年から1994年にかけて行われた3回のスペースシャトルからの観測に対する解析用にATMOSの改訂作業がなされ、1995年に最新版が完成した (Brown et al., 1996)。最新のATMOSデータベースは、1-10,000cm<sup>-1</sup>の範囲で30分子、694,359本の吸収線から成る主データベースと725-3,675cm<sup>-1</sup>の範囲で20分子、116,016本の吸収線から成る副データベースとから構成されている。尚、主データベースはHITRAN92を基に改訂されている。また、格納された吸収帯は異なるものの5種類の分子が、主データベースと副データベースの両方に編集されているため、最新版のATMOSデータベースに保存されている分子の数は45種類となる。ATMOSでは、H<sub>2</sub>OとHDOを区別してそれぞれ独立した分子として取り扱っている。

サブミリ波、ミリ波及びマイクロ波の領域ではJPLにより編集されたデータベース (JPLSMM) があり、0-10,000GHz (30μmより長波長) の範囲で、151の原子分子について214,994本の吸収線が編集されている (Poynter and Pickett, 1985)。

SOAデータベースはスミソニアン天文台の気球搭載分光計で観測された80-210cm<sup>-1</sup>の遠赤外スペクトルの解析用に作成され、35分子、154,895本の吸収線が編集されている (Chance et al., 1994)。

これらのデータベースは、分子や吸収帯によっては相互に情報を交換し合いながら改訂、編集作業が続けられている。上記の吸収線データベースの中で、現在HITRANデータベースが世界中で最も多く使われている。尚、HITRAN、GEISA及びATMOSデータベースには、クロロフルオロカーボン類 (CFCs) のような分子量の大きな分子に対する吸収係数の値が別ファイルに格納されている。

### 3. HITRAN データベースの概要

1973年から今日までに編集されたAFGL/HITRANデータベースに対して、格納された分子の数と波数領域及び吸収線の本数をTable 3.1に示す。主要7気体 (H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、CO、CH<sub>4</sub>及びO<sub>2</sub>) についてのデータベースとそれ以外の気体成分のデータベースとの二つのデータベースが作成されていたが、HITRANデータベースの1986年版で二つのデータベースが統合されている。Table 3.2とTable 3.3に、

AFGL/HITRANデータベースに編集された気体成分とAFGL80からHITRAN96までに編集された気体成分毎の吸収線の本数をそれぞれ示す。主要7気体内、格納されたO<sub>3</sub>の吸収線本数が著しく増加しているのが分かる。

Table 3.1 Evolution of the AFGL/HITRAN database.

Database	AFGL 1973	AFGL 1976	AFGL 1978	AFGL 1980	AFGL 1982	HITRAN 1986	HITRAN 1991,1992	HITRAN 1996
Molecules	7	7	7	7	7	28	31	35
Wavenumber (Min.)(cm <sup>-1</sup> )	100	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Wavenumber (Max.)(cm <sup>-1</sup> )	10,000	14,558	17,880	17,880	17,900	17,900	23,000	23,000
No. of lines	~100,000	135,093	~139,000	150,560	180,817	348,043	709,308	999,363
Database		AFGL 1977	AFGL 1980	AFGL 1982				
Trace gases								
Molecules			4	13	21			
Wavenumber (Min.)(cm <sup>-1</sup> )			5	0.0	0.0			
Wavenumber (Max.)(cm <sup>-1</sup> )			2,940	10,000	10,000			
No. of lines			~24,000	33,737	97,162			

Table 3.2 Summary of molecular species on AFGL/HITRAN.

Database	AFGL 1973	AFGL 1976	AFGL 1978	AFGL 1980	AFGL 1982	HITRAN 1986	HITRAN 1991,1992	HITRAN 1996	
Molecules	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O CO CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Database		AFGL 1977	AFGL 1980	AFGL 1982					
Trace gases									
Molecules			NO SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> OH HF HCl HBr HNO H <sub>2</sub> CO HOCl N <sub>2</sub> HCN CH <sub>3</sub> Cl H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>3</sub>	NO SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> OH HF HCl HBr HNO H <sub>2</sub> CO HOCl N <sub>2</sub> HCN CH <sub>3</sub> Cl H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>3</sub>	NO SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> OH HF HCl HBr HNO H <sub>2</sub> CO HOCl N <sub>2</sub> HCN CH <sub>3</sub> Cl H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NO NH <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> OH HF HCl HBr HNO H <sub>2</sub> CO HOCl N <sub>2</sub> HCN CH <sub>3</sub> Cl H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NO NH <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> OH HF HCl HBr HNO H <sub>2</sub> CO HOCl N <sub>2</sub> HCN CH <sub>3</sub> Cl H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>3</sub>	NO SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> OH HF HCl HBr HNO H <sub>2</sub> CO HOCl N <sub>2</sub> HCN CH <sub>3</sub> Cl H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>3</sub>	NO SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub> OH HF HCl HBr HNO H <sub>2</sub> CO HOCl N <sub>2</sub> HCN CH <sub>3</sub> Cl H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>3</sub>

1986年以降、AFGLからHITRANデータベースになり大きく変化したもののひとつは、吸収線データベースの保存形式である。AFGLデータベースの形式は、1本の吸収線につき、計算機入力用のカードイメージの80カラムであったものが、HITRANデータベースから100カラムと情報量は増加した。その結果、遷移確率、吸収気体同士の衝突による半値半幅 (self-broadened halfwidth) 及び吸収気体と空気の衝突による半値半幅 (air-broadened halfwidth) の温度依存性を表す係数などが新たに編集されるようになった。また振動エネルギー準位の表現の方法も変化し、振動量子数そのものの表現から各振動準位に付けられた指標で表す形式となった。さらに格納されている中心波

数、線強度及び半値半幅の精度に関する情報も併せて編集されている。Table 3.4 に HITRAN データベースに保存されている吸収線パラメータの一覧を示す。

Table 3.3 Summary of numbers of absorption lines on AFGL/HITRAN.

Molecules	AFGL80	AFGL82	HITRAN86	HITRAN01,02	HITRAN06
H <sub>2</sub> O	45574	48742	47202	48523	49444
CO <sub>2</sub>	57008	56510	59554	60790	60802
O <sub>3</sub>	27418	43977	59080	168481	275133
N <sub>2</sub> O	15884	15845	24125	24125	26174
CO	574	574	574	3600	4477
CH <sub>4</sub>	11053	13005	17774	47415	48032
O <sub>2</sub>	2059	2184	2254	2254	5292
NO	1299	7385	7385	7385	15331
SO <sub>2</sub>	17420	18189	23650	24225	38853
NO <sub>2</sub>	9456	9456	20067	55488	100680
NH <sub>3</sub>	721	5556	5817	5817	11152
HNO <sub>3</sub>	2183	12777	35988	143021	165428
OH	166	8490	8676	8676	8676
HF	62	62	62	107	107
HCl	200	200	200	371	533
HB+	256	256	256	398	576
HI	145	145	145	237	237
ClO	306	6020	6020	6020	7230
OCS	362	737	737	737	858
H <sub>2</sub> CO	1161	2701	2702	2702	2702
HOCl		7723	15565	15565	15665
N <sub>2</sub>		117	117	120	120
HCN		772	772	772	772
CH <sub>3</sub> Cl		6687	6687	6687	9355
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		2389	3272	5444	5444
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		306	1139	1258	1668
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		4328	4328	4749	4749
PH <sub>3</sub>		2886	2886	2886	2886
COP <sub>2</sub>			46894	46894	54866
SF <sub>6</sub>			11520	11520	
H <sub>2</sub> S			661	7151	3388
HCOOH					26963
HO <sub>2</sub>					2
O					32199
ClONO <sub>2</sub>					470354
Seven molecules	159550	180817	201563	356588	529009
Trace gases	33737	97162	146480	353720	529009
Total	193287	277979	348043	709308	993363

Table 3.4 List of the absorption line parameters on HITRAN. After Rothman et al.(1992).

	Parameters	Format
Mol	Molecule number	I2
Iso	Isotope number(1=most abundant, 2=second most abundant, etc.)	I1
$\nu_0$	Frequency in cm <sup>-1</sup>	F12.6
S	Intensity in cm <sup>-1</sup> /(molecule-cm <sup>-2</sup> ) at 296K	E10.3
R  <sup>2</sup>	Transition probability-squared in Debye <sup>2</sup>	E10.3
$\gamma_{air}$	Air-broadened halfwidth(HWHM) in cm <sup>-1</sup> /atm at 296K	F5.4
$\gamma_{self}$	Self-broadened halfwidth(HWHM) in cm <sup>-1</sup> /atm at 296K	F5.4
E"	Lower state energy in cm <sup>-1</sup>	F10.4
n	Coefficient of temperature dependence of air-broadened halfwidth	F4.2
$\delta$	Air-broadened pressure shift of line transition in cm <sup>-1</sup> /atm at 296K	F8.6
$\nu', \nu''$	Upper state global quanta index, lower state global quanta index	2I3
Q', Q''	Upper state local quanta, lower state local quanta	2A9
IER	Accuracy indices for frequency, intensity, and air-broadened halfwidth	3I1
IREF	Indices for table of references corresponding to frequency, intensity, and halfwidth	3I2

Table 3.4 の第3カラム目は各パラメータが格納さ

れている形式を示す。線強度や半値半幅には、温度  $T_{ref}=296K$ 、圧力  $P_{ref}=1atm$  の値が格納されている。吸収線強度の温度依存性は、振動と回転の相互作用と誘導放出の効果を無視すると次のように書ける。

$$S(T) = S(T_{ref}) \left( \frac{T_{ref}}{T} \right)^j \times \frac{Q_v(T_{ref}) \exp(-hcE''/k_B T)}{Q_v(T) \exp(-hcE''/k_B T_{ref})} \quad (1)$$

ここで  $Q_v$  は振動の分配関数を表し、 $c$ 、 $h$  及び  $k_B$  はそれぞれ光速、プランク定数及びボルツマン定数を表す。また  $j$  は、線形分子に対して 1.0、非線形分子に対して 1.5 の値をとる。

圧力  $p$ 、温度  $T$  における半値半幅  $\gamma_{air}(p, T)$  の値は、半値半幅の圧力及び温度依存性を考慮すると次式で表される。

$$\gamma_{air}(p, T) = \left( \frac{T_{ref}}{T} \right)^n \left( \gamma_{air}(p_{ref}, T_{ref}) \frac{p}{p_{ref}} \right) \quad (2)$$

ここで  $\gamma_{air}(p_{ref}, T_{ref})$  は圧力  $p_{ref}$ 、温度  $T_{ref}$  における、空気と吸収気体の衝突による半値半幅であり、 $p$  は全圧を表す。

尚、吸収線の圧力によるシフト量を表すカラムには、HITRAN86 では、CO<sub>2</sub> の 618,667 及び 721cm<sup>-1</sup> 吸収帯のラインミキシングに関連する係数が格納されていた。

#### 4. 実験

吸収スペクトルの測定にはフーリエ変換型分光光度計 (Bruker IFS-120HR) を使用した。近赤外域測定のため、光源にはタングステンハロゲンランプを用い、検知器には InSb を使用した。実験条件を Table 4.1 に示す。試料気体には高純度な吸収気体を用い、加圧用気体として窒素 (N<sub>2</sub>) あるいは酸素 (O<sub>2</sub>) を使用した。吸収気体だけのスペクトルと吸収気体と N<sub>2</sub> あるいは O<sub>2</sub> の混合気体に対するスペクトルを取得した。試料の圧力範囲は 0.01-1.0atm であり、その圧力測定には MKS Baratron 122A (フルスケール 1000torr 及び 10torr) を用いた。圧力測定の測定精度は、フルスケールの 1% 以内である。CO<sub>2</sub> の測定に用いた吸収セルは、鏡間の距離が 80.8cm のホワイト型の多重反射セルである。

Table 4.1 Experimental conditions.

	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>
Temperature (K)	297±1	297.5±1	297±1	298±1
Cell length (cm)	2598	67.7	8.75	20.0
Window plates	KBr	KBr	ZnSe	KBr
Spectral	0.08	0.008	0.006	0.003
Resolution (cm <sup>-1</sup> )	0.01		0.01	0.0045
	0.015			0.0078
	0.02			

## 5. 解析

非線形最小二乗法を用いて、実験スペクトルと計算スペクトルの残差の二乗和が最小になるように、吸収線強度及び半値半幅を求めた。また実験スペクトルの一次微分が零になる点を中心波数とした。室温下でのドップラー幅 $\gamma_D$ は、分子量の小さな $\text{CH}_4$ に対して $6000\text{ cm}^{-1}$ において約 $0.011\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{CO}_2$ に対して $6300\text{ cm}^{-1}$ において約 $0.007\text{ cm}^{-1}$ であり、Lorentz線形の $0.1\text{ atm}$ における半値半幅 $\gamma_L$ より大きいと同程度の大きさである。このため低圧の条件では、吸収線形としてVoigt線形を考慮する必要がある。Voigt線形の線形因子 $f_\nu$ は、吸収線の中心波数を $\nu_0$ とすると次式のように表せる。

$$f_\nu(\nu - \nu_0) = AK(x, y) \quad (3)$$

$$A = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (4)$$

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (5)$$

$$y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2} \quad (6)$$

$$x = \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2} \quad (7)$$

Voigt線形の計算にはArmstrong(1967)及びDrayson(1976)のアルゴリズムを用いた。

$\text{CH}_4$ のように、極狭い波数域に2本以上の吸収線が出現するmanifoldの解析では、非線形最小二乗法で精度良く線強度や半値半幅を求めることは容易ではない。このため線強度の情報のみ限定し、等価幅を用いて解析を行った。1本の吸収線の実験スペクトルから得られる等価幅( $W_{\text{EXP}}$ )は、次のように測定された吸収率 $A_\nu$ の波数積分量として表される。

$$W_{\text{EXP}} = \int_{-\infty}^{+\infty} A_\nu d\nu \quad (8)$$

一方、既知の吸収線パラメータを用いて計算される等価幅( $W_{\text{CAL}}$ )は以下のように書ける。

$$W_{\text{CAL}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \{1 - \exp(-Sf_\nu u)\} d\nu \quad (9)$$

ここで $S$ は線強度、 $u$ は吸収物質量を表す。 $W_{\text{EXP}}$ と $W_{\text{CAL}}$ を一致させるように線強度を試行錯誤的に調整し線強度を求めた。

## 6. 結果と考察

### 6.1 $\text{CO}_2$

これまで $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 付近に存在する $\text{CO}_2$ の吸収帯{高波数側から(30011←00001),(30012←00001),(30013←00001),(30014←00001)帯}内の線強度について、等価幅を用いて既存の吸収線データベース(HITRAN86,92)の値の検証を行ってきた(Fukabori et al., 1995)。その結果、HITRANデータベースの

線強度には改善を要する波数領域が確認された。HITRAN92の線強度は、1970年代のフーリエ変換型分光光度計による実験結果に基づいていた(Suarez and Valero, 1978a; Suarez and Valero, 1978b; Valero and Suarez, 1978)。特に強度の小さな(30011←00001),(30014←00001)帯に対するFukabori et al. (1995)の実験値は、HITRAN92の値と比較して約10-20%程度小さな値であった。HITRANデータベースの半値半幅に関しては、HITRAN86とHITRAN92では編集値が大きく異なり、どちらの値が真値に近いかを検証する必要がある。このため、 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 帯の4個の吸収帯の半値半幅と線強度を非線形最小二乗法を用いて求め、さらに線強度の吸収帯内の分布から振動-回転相互作用の効果を議論した。

Fig. 6.1に4個の吸収帯に対する本研究で得られた $\text{CO}_2$ 同士の衝突による半値半幅の値( $\circ, \triangle, \square, \diamond$ )とHITRAN92の値( $\bullet$ )を示す。本研究の半値半幅の大きさは、バラツキはあるものの、広い $|m|$ 数( $m=J+1:R$ 枝,  $m=-J:P$ 枝,  $J$ は遷移に関わる下位準位の回転量子数)の範囲で、HITRAN92の値と一致した。因みに、HITRAN92の値は最近行われた高分解実験の結果に基づくものである(Johns, 1987; Margottin-Maclou et al., 1988; Dana et al., 1989; Dana et al., 1992)。

$\text{CO}_2$ と $\text{N}_2$ の衝突による半値半幅については、Fig. 6.2に示すように、小さい $|m|$ 数でわずかに違いが見られるものの、4個の吸収帯に対してほぼ同じ値であった。これらの値は最近の高分解実験の結果とほぼ一致していた(Johns, 1987; Margottin-Maclou et al., 1988; Dana et al., 1989; Dana et al., 1992)。このことから半値半幅に関して、本研究の値はHITRAN86よりもHITRAN92の値を支持するものである。尚、HITRAN96の半値半幅はHITRAN92のそれと同一であった。

(30011←00001)帯の線強度( $\circ$ )とAFGL82, HITRAN86, HITRAN92の線強度(それぞれ一点鎖線、破線、点線)をFig. 6.3に示す。本研究の値は、過去のいずれのデータベースの値よりも小さかった。この傾向は等価幅の解析で得られたものと同様であった。

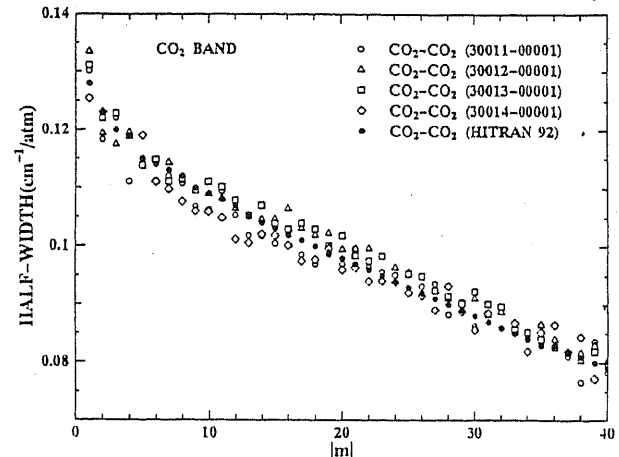


Fig. 6.1 Variations of the self-broadened half-width of the  $1.6\text{ }\mu\text{m}$  bands of  $\text{CO}_2$ , with  $|m|$ .

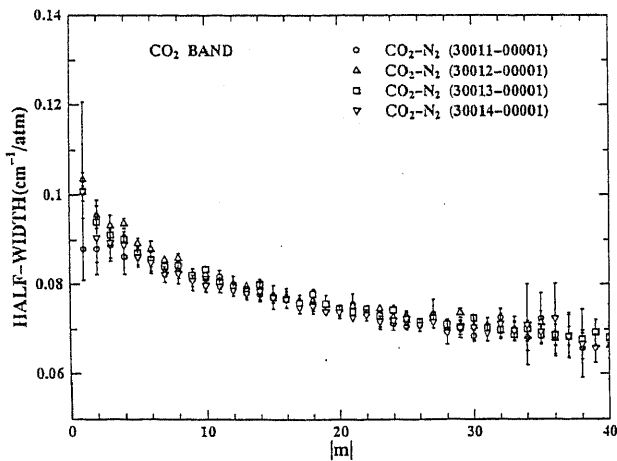


Fig. 6.2 Variations of the N<sub>2</sub>-broadened half-width of the 1.6 μm bands of CO<sub>2</sub>, with |m|.

HITRAN96になり(30011←00001)帯と(30014←00001)帯に対して、線強度が改訂された。本研究の値とHITRAN96の値をFig. 6.4に示す。両者は極めて良い一致を示しており、(30011←00001)帯の線強度に関して、HITRAN96の線強度は著しく改善されている。ところが(30014←00001)帯に関しては、HITRAN96の値には本研究の値より20%近く大きな吸収線も見られ、HITRAN96の値はさらに検討を要することが分かった。(30012←00001)帯と(30013←00001)帯の線強度に関しては、HITRAN92とHITRAN96の値には変化が無かったが、それらの値は本研究の値と数%以内で一致していた。

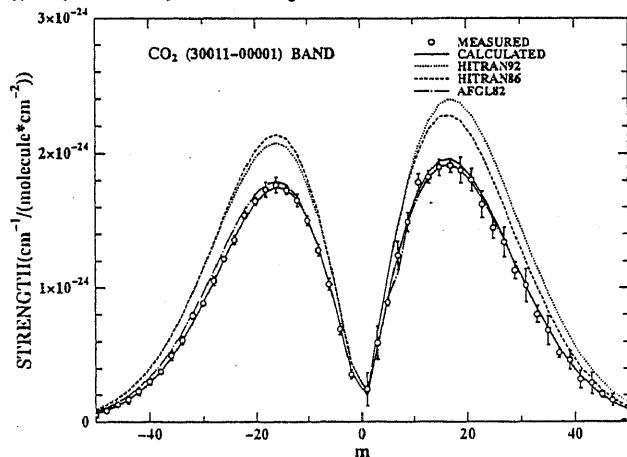


Fig. 6.3 Comparison of the measured line strengths with the compiled values for the (30011←00001) band of CO<sub>2</sub>.

(30011←00001)帯のR、P枝の線強度の大きさとその分布から、遷移に関する双極子モーメント{R(Debye)}の大きさ及び振動と回転の相互作用の効果を表す因子(F-factor)を求めた。F-factorには、 $F=1+am+bm^2$ の関係を用いた。得られた双極子モーメントとF-factorの係数をTable 6.1に示す。F-factorの係数bは、Suarez and Valero及びHITRANと逆の

傾向を示し、Toth et al.(1971)と同傾向を示した。Rの大きさはSuarez and Valeroより約8%小さいが、Toth et al.の値と良い一致を示した。4個の吸収帯についてF-factorの係数を求めた結果、係数bの値は吸収帯の中心波数と線形関係にある傾向を示した。しかし、係数aの値には、そのような傾向は見られなかった。

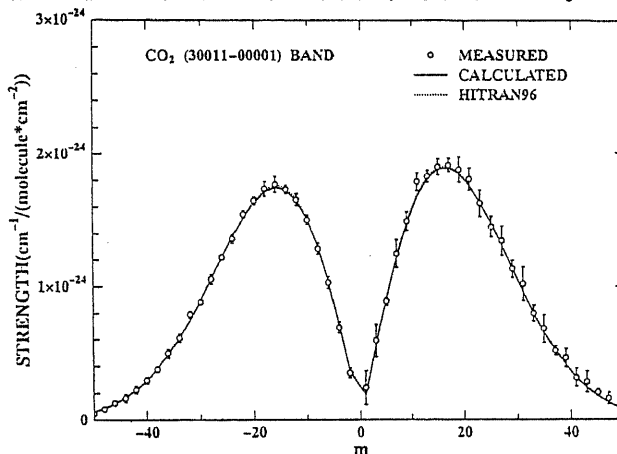


Fig. 6.4 Comparison of the measured line strengths with the compiled values for the (30011←00001) band of CO<sub>2</sub>.

Table 6.1 The rotationless transition moment and the coefficients of the Herman-Wallis factor for the (30011←00001) band of CO<sub>2</sub>.

Investigators	R (10 <sup>-4</sup> )	a(10 <sup>-3</sup> )	b(10 <sup>-5</sup> )
Suarez and Valero	1.541	2.3	7.8
Toth et al.	1.45	0.37	-6.2
HITRAN92		2.3	8.13
Present Work	1.42	0.547	-5.97

## 6.2 N<sub>2</sub>O

2~3μmまでの近赤外領域に、6個のN<sub>2</sub>Oによる吸収帯(2.0, 2.1, 2.3, 2.5, 2.6及び2.9μm帯)が存在する。HITRANデータベースにおけるこれらの吸収帯内の吸収線パラメータには、線強度について編集当初からの値がHITRAN92まで改訂されずに格納されており、その値の妥当性が問題になっている。高圧実験から得られた吸収帯強度とAFGL80の値には、吸収帯によっては50%以上もの相違が確認されている(Fukabori et al., 1986)。また半値半幅については、1982年版までToth(1971)の値、1986年版以後Lacome et al.(1984)の値が格納されている。両者の半値半幅の値には10%以上もの相違があり、また両者の値はいずれも実験に基づくものであることから、それらの値の妥当性を検証することが必要である。HITRAN96では2.9μm帯の一部の吸収帯で線強度の改訂がなされたにすぎず、多くの吸収帯の線強度の精度には依然として問題が残っている。

Fig. 6.5に2.3 $\mu\text{m}$ 帯の実験スペクトルの一例を示す。2.3 $\mu\text{m}$ 帯は(0002 $\leftarrow$ 0000)、(0112 $\leftarrow$ 0110)及び(2310 $\leftarrow$ 0000)帯の3個の吸収帯から構成されている。この中で強度の最大な(0002 $\leftarrow$ 0000)帯について、等価幅による解析と非線形最小二乗法による解析を行った。Fig. 6.6に実験と計算による等価幅の比を示す。R枝(Jが正の領域)では $W_{\text{EXP}}$ が $W_{\text{CAL}}$ より約5%程度小さい値を示したが、P枝では両者はほぼ等しい値を示した。

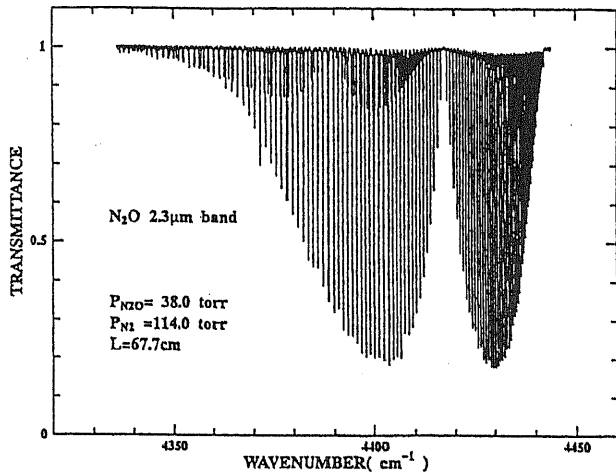


Fig. 6.5 A sample spectrum of the 2.3 $\mu\text{m}$  band of  $\text{N}_2\text{O}$ .

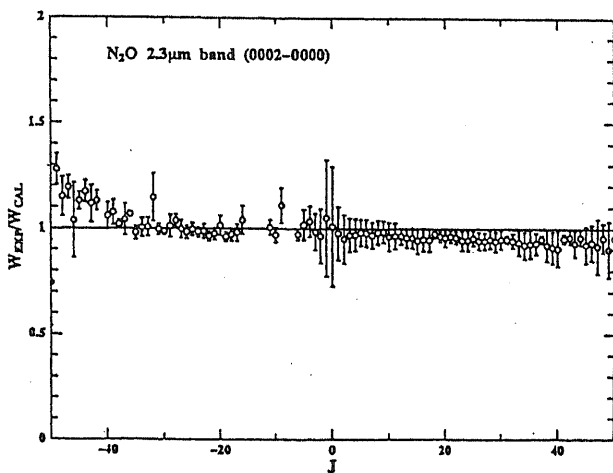


Fig. 6.6 Comparison between the experimental and calculated equivalent widths for the (0002 $\leftarrow$ 0000) band in the 2.3  $\mu\text{m}$  band of  $\text{N}_2\text{O}$ .

(0002  $\leftarrow$  0000)帯のR(16)に対して非線形最小二乗法により求めた線強度(S)と半値半幅( $\gamma^0(\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2)$ )の値をTable 6.2に示す。線強度については、本実験の値はHITRANデータベースより約4%小さく、等価幅の比較から得られた結果とほぼ一致している。また半値半幅については、本実験の値はLacome et al.の値より約3%大きな結果となった。今後種々の条件下で実験データを蓄積し、線強度や半値半幅の精度を向上させる必要がある。

Table 6.2 Comparison of the line strengths and half-widths of the R(16) line in the (0002 $\leftarrow$ 0000) band of  $\text{N}_2\text{O}$ .

	S ( $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ )	$\gamma_{\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2}^0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
HITRAN92	1.21E-21	7.88E-2
Present Work	1.16E-21	8.13E-2

また、2.0 $\mu\text{m}$ 帯において、4860–4950 $\text{cm}^{-1}$ にHITRANデータベースに未編集の吸収帯を確認した。さらに、2.3 $\mu\text{m}$ 帯において、4300–4360 $\text{cm}^{-1}$ でHITRANデータベースにはQ枝を持つ吸収帯が編集されているが、実験スペクトルにQ枝を確認出来ず、R及びP枝の線強度がHITRANの値より小さい吸収帯を確認した。

### 6.3 CO

HITRANデータベースの半値半幅には、編集開始当初の1973年版からHITRAN86まではHunt et al.(1968)によるCO同士の衝突による幅( $\gamma_{\text{CO-CO}}^0$ )が格納されていたが、HITRAN92では、Hartmann et al.(1988)による $\gamma_{\text{CO-CO}}^0$ の計算値とNakazawa and Tanaka(1982)によるCOと空気の衝突による幅( $\gamma_{\text{CO-air}}^0 = 0.79\gamma_{\text{CO-N}_2}^0 + 0.21\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ )が格納されている。 $\gamma_{\text{CO-CO}}^0$ について、新旧のデータベースの値はほぼ一致していた。最新版のHITRAN96の半値半幅は改訂されておらず、HITRAN92とHITRAN96の半値半幅の値は同じであった。

一方線強度に関してはHITRAN92で見直しがなされ、2.3 $\mu\text{m}$ 付近に存在するCOの第一倍音(2 $\leftarrow$ 0)帯に対して、それ以前の値より約2.3%大きな値が編集されていたが、その精度は約10%程度と見積もられていた。HITRAN96では線強度にさらに変更が加えられ、HITRAN92より2%大きな値が編集されている。

COは最も簡単な構造の直線2原子分子であり、分子構造や電気的特性を解明するため、数多くの実験が過去になされてきたが、その多くは基音(1 $\leftarrow$ 0)帯に対するものであった。本研究では、近赤外域に存在するCOの(2 $\leftarrow$ 0)帯の吸収特性を明らかにするために実験を行った。

Fig. 6.7にCOの純気体、及びCOと $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ との混合気体の実験で得られた線強度(o)とHITRAN92の値(—), HITRAN96の値(⋯)を示す。図中の誤差は3個の実験から得られた線強度の標準偏差である。両者は実験誤差の範囲内で良く一致しており、HITRAN92及びHITRAN96の値の妥当性がほぼ確認された。現在実験データをさらに蓄積するとともに、振動と回転の相互作用の効果についての解析が進行中である。

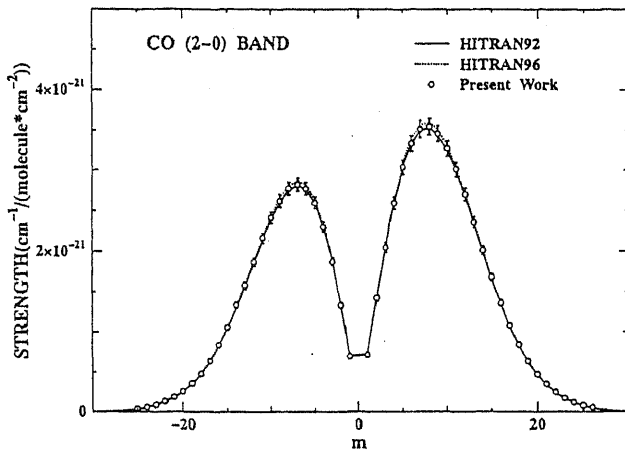


Fig. 6.7 Comparison of the line strengths for the (2←0) band of CO.

Fig. 6.8に実験とHITRAN92による $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ を示す。本研究の値( $\circ$ )は、最近報告されたチューナブルダイオードレーザー分光法によるAnselm et al.(1993)( $\Delta$ )や高分解フーリエ分光法によるHamdouni et al.(1993)( $\square$ )の実験結果と良く一致した。HITRAN92の $\gamma_{\text{CO-air}}^0$ の基礎となっているNakazawa and Tanaka(1982)の $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ 値( $\bullet$ )は $5 \leq |m| \leq 15$ 付近で本研究の値より約5%大きな傾向にあった。Nakazawa and Tanakaは、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ が $|m|$ の増加に伴い単調に減少せずに $|m|=10$ 付近で減少率が小さくなる傾向を報告している。このような $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ の変化は、Bouanich and Brodbeck(1973)の結果にも現れているが、本研究や近年の高分解実験の結果とわずかに異なっている。 $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ の値に関して、 $|m|$ の小さな領域では本研究の値はNakazawa and Tanakaの値より約5%大きかったが、 $|m| \geq 10$ では両者の値はほぼ一致した。

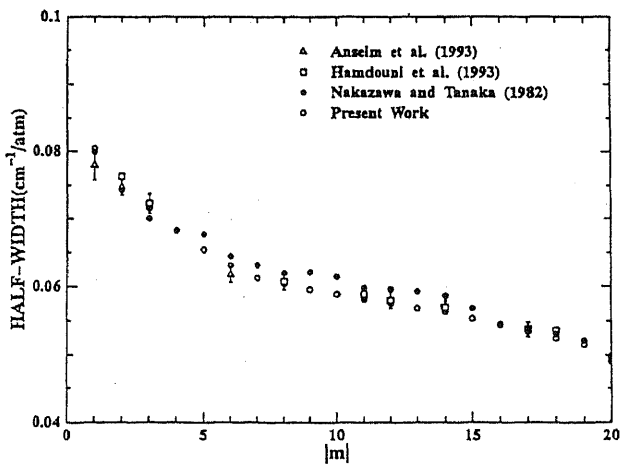


Fig. 6.8 Comparison of the N<sub>2</sub>-broadened half-widths for the (2←0) band of CO.

#### 6.4 CH<sub>4</sub>

CH<sub>4</sub>の2ν<sub>3</sub>帯の線強度を求める実験はこれまで主に

低分解でなされたものが多く (Margolis, 1973; Sarangi and Varanasi, 1973)、近年Margolis (1990) によりフーリエ変換型分光光度計を用いて初めて高分解測定がなされた。AFGL82に初めて2ν<sub>3</sub>帯が格納され、1986年と1992年に吸収線パラメータの改訂がなされている。HITRAN92とHITRAN96のパラメータは同一であり、線強度はMargolis (1990)の実験値に基づいている。2ν<sub>3</sub>帯の線強度について、等価幅の解析から、おおむねHITRAN92の値は信頼性が高いことが確認されている (Fukabori et al., 1995)。しかし、HITRAN92とFukabori et al. (1995)の線強度に、P枝の一部に実験誤差以上の相違がみられた。

CH<sub>4</sub>のスペクトルでは、R(0)、R(1)、Q(1)及びP(1)の吸収線は1本の吸収線から成っており、manifoldを形成していない。これらの吸収線に最小二乗法を用いて線強度と半値半幅を求めた。線強度に関しては、等価幅の解析結果とほぼ同様の結果が得られた。Table 6.3に、得られた半値半幅の値とHITRAN92の値を示す。本研究のCH<sub>4</sub>同士の衝突幅 (Self-broadened half-width) は、HITRAN92の値より大きい傾向を示した。またCH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>との衝突幅 (N<sub>2</sub>-broadened half-width) について、本研究の値とHITRAN92の値はR(0)とR(1)に対してほぼ同じであった。

Table 6.3 Self- and N<sub>2</sub>-broadened half-widths of the R(0),R(1),Q(1) and P(1) lines in the 2ν<sub>3</sub> band of CH<sub>4</sub>.

	Half-widths (cm <sup>-1</sup> )			
	R(0)	R(1)	Q(1)	P(1)
Present Work (Self-broadened)	0.089	0.086	0.082	0.060
HITRAN92	0.079	0.079	0.079	0.079
Present Work (N <sub>2</sub> -broadened)	0.067	0.067	0.058	
HITRAN92	0.066	0.066	0.066	0.066

#### 7. 結論

近赤外域に存在するCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CO及びCH<sub>4</sub>の吸収帯に対し、高分解吸収実験を行い吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルから非線形最小二乗法を用いて線強度と半値半幅を、また等価幅の解析から線強度を求め、既存の吸収線データベース (HITRAN)の値と比較しその値の妥当性を検証した。その結果全ての分子に対して、最新のHITRAN96にも線強度や半値半幅に検討・改善を要する吸収帯がみられた。またN<sub>2</sub>Oのように、明らかに未編集の吸収帯や誤って編集されたと思われる吸収帯も確認された。今後、これらの吸収帯の吸収線パラメータを精密に決定し、データベースの改善を図る必要がある。また吸収線パラメータの温度依存性を正確に把握するために、室温以外での実験を行う必要もある。

近年高分解のフーリエ変換型分光光度計による実験結果が多数報告されているが、高分解回折格子分光装

置やチューナブルダイオードレーザーなどによるフーリエ変換分光法と異なる原理の分光法を用いて同一の吸収帯を測定し、吸収線パラメータの精度をさらに検証することも重要であると思われる。

#### REFERENCES

- Anselm, N., K.M.T.Yamada, R.Schieder and G.Winnewisser, 1993:Measurements of foreign gas pressure shift and broadening effect in the (1-0) band of CO with N<sub>2</sub> and Ar. *J. Mol. Spectrosc.*, **161**, 284-296.
- Armstrong, B.H., 1967:Spectrum line profiles:The Voigt function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **7**, 61-88.
- Bouanich, J.-P., and C.Brodbeck, 1973:Mesure des largenurs et des déplacements des raies de la bande 0→2 de CO autoperturbé et petrurbé par N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, NO et CO<sub>2</sub>. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **13**, 1-13.
- Brown, L.R., C.B.Farmer, C.P.Rinsland and R.A.Toth, 1987: Molecular line parameters for the atmospheric trace molecule spectroscopy experiment. *Appl. Opt.*, **26**, 5454-5182.
- Brown L.R., M.R.Gunson, R.A.Toth, F.W.Irion, C.P.Rinsland and A.Goldman , 1996:1995 atmospheric trace molecule spectroscopy(ATMOS) linelist. *Appl. Opt.*, **35**, 2828-2848.
- Chance, K., K.W.Jucks, D.G.Joneson and W.A.Traub, 1994: The Smithsonian astrophysical observatory database SAO92. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**, 447-457.
- Dana, V., A.Valentin, A.Hamdouni and L.S.Rothman, 1989:Line intensities and broadening parameters of the 11101 ← 10002 band of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. *Appl. Opt.*, **28**, 2562-2565.
- Dana, V., J.-Y. Mandin, G. Guelachvili, Q. Kou, M. Morillon-Chapey, R.B. Wattson and L.S. Rothman, 1992:Intensities and self-broadening coefficients of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> lines in the laser band region. *J. Mol. Spectrosc.*, **152**, 328-341.
- Drayson, S.R., 1976:Rapid computation of the Voigt profile. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **16**, 611-614.
- Fukabori, M., T.Nakazawa and M.Tanaka, 1986 :Absorption properties of infrared active gases at high pressures -II. N<sub>2</sub>O and CO. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **36**, 283-288.
- Fukabori, M., T.Aoki, T.Aoki, M.Suzuki, T.Moriyama, H.Ishida and T.Watanabe, 1995: Measurements of the line strengths of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in the near infrared region. *Bunkô Kenkyû*, **44**, 187-192 (in Japanese).
- Hamdouni, A., A.Barbe, J.-J.Plateaux, V.Langlois, V.Dana, J.-Y.Mandin and M.Badaoui, 1933: Measurements of N<sub>2</sub>-induced shifts and broadening coefficients of lines in CO fundamental from Fourier transform spectra. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **50**, 247-255.
- Hartmann , J.M., L.Rosenmann, M.Y.Perrin and J.Taine, 1988:Accurate calculated tabulations of CO line broadening by H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in the 200-300-K temperature range. *Appl. Opt.*, **27**, 3063-3065.
- Hunt, R.H., R.A.Toth and E.Plyler, 1968:High-resolution determination of the widths of self-broadened lines of carbon monoxide. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3909-3912.
- Husson, N., B.Bonnet, N.A.Scott and A.Chedin, 1992: Management and study of spectroscopic information: The GEISA program. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 509-518.
- Husson, N., B.Bonnet, A.Chedin, N.A.Scott, A.A.Chursin, V.F. Golovko and V.L. G. Tyuterev, 1994: The GEISA data bank in 1993: A PC/AT compatible computers' new version. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**, 425-438.
- Johns, J.W.C., 1987:Absolute intensity and pressure broadening measurements of CO<sub>2</sub> in the 4.3- $\mu$ m region. *J. Mol. Spectrosc.*, **125**, 442-464.
- Lacome, N., A.Levy and G.Guelachvili, 1984:Fourier transform measurement of self-, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>-broadening of N<sub>2</sub>O lines: temperature dependence of linewidths. *Appl. Opt.*, **23**, 425-435.
- Margolis, J.S., 1973:Line strength measurements of the 2 $\nu_3$  band of methane. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **13**, 1097-1103.
- Margolis, J.S., 1988:Measured line positions and strengths of methane between 5500 and 6180 cm<sup>-1</sup>. *Appl. Opt.*, **27**, 4038-4051.
- Margottin-Maclou, M., P. Dahoo, A. Henry, A. Valentin and L. Henry, 1988:Self-, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>-broadening parameters in the  $\nu_3$  and  $\nu_1+\nu_3$  band of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. *J. Mol. Spectrosc.*, **131**, 21-35.
- McClatchey, R.A., W.S.Benedict, S.A.Clough, D.E.Burch, R.F.Calfee, K.Fox, L.S.Rothman and J.S.Garing, 1973:AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation. AFCRL-TR-0096, AFCRL, Bedford, MA.
- Nakazawa, T. and M.Tanaka, 1982:Measurements of intensities and self- and foreign-gas-broadened half-widths of spectral lines in the CO fundamen-



- tal band. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **28**, 409–416.
- Poynter, R.L. and H.M.Pickett, 1985: Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog. *Appl. Opt.*, **24**, 2235–2240.
- Rothman, L.S. and R.A.McClachey, 1976: Updating of the AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation. *Appl. Opt.*, **15**, 2616–2617.
- Rothman, L.S., 1977: Atmospheric optics, OSA technical group meeting, Tucson, 19 October 1976. *Appl. Opt.*, **16**, 277–278.
- Rothman, L.S., S.A.Clough, R.A.McClachey, L.G.Young, D.E.Snider and A.Goldman, 1978: AFGL trace gas compilation. *Appl. Opt.*, **17**, 507.
- Rothman, L.S., 1978: Update of the AFGL atmospheric absorption line parameters compilation. *Appl. Opt.*, **17**, 3517–3518.
- Rothman, L.S., 1981: AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1980 version. *Appl. Opt.*, **20**, 791–795.
- Rothman, L.S., A.Goldman, J.R.Gillis, R.H.Tipping, L.S.Brown, J.S.Margolis, A.G.Maki and L.D.G.Young, 1981: AFGL trace gas compilation: 1980 version. *Appl. Opt.*, **20**, 1323–1328.
- Rothman, L.S., R.R. Gamache, A. Barbe, A. Goldman, J.R. Gillis, L.R. Brown, R.A. Toth, J.-M. Flaud and C.Camy-Peyret, 1983: AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1982 edition. *Appl. Opt.*, **22**, 2247–2256.
- Rothman, L.S., A.Goldman, J.R.Gillis, R.R.Gamache, H.M.Pickett, R.L.Poynter, N.Husson and A.Chedin, 1983: AFGL trace gas compilation: 1982 version. *Appl. Opt.*, **22**, 1616–1627.
- Rothman, L.S., R.R.Gamache, A.Goldman, L.R.Brown, R.A.Toth, H.M.Pickett, R.L. Poynter, J.-M.Flaud, C.Camy-Peyret, A.Barbe, N.Husson, C.P. Rinsland and M. A. H. Smith, 1987: The HITRAN database: 1986 edition. *Appl. Opt.*, **26**, 4058–4097.
- Rothman, L.S., R.R.Gamache, R.H.Tipping, C.P.Rinsland, M.A.H.Smith, D.Chris Benner, V. Malathy Devi, J.-M.Flaud, C.Camy-Peyret, A.Perrin, A.Goldman, S.T.Massie, L.R.Brown and R.A.Toth, 1992: The HITRAN molecular database: edition of 1991 and 1992. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 469–507.
- Rothman, L.S., 1996: HITRAN 1996 (CD-ROM), private communication.
- Saranghi, S. and P.Varanasi, 1974: Measurement of intensities of multiplets in the  $2\nu_3$ -band of methane at low temperatures. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **14**, 365–376.
- Suarez, C.B. and F.P.J.Valero, 1978a: Absolute Intensity Measurements at different Temperatures of the  $C^{12}O_2^{16}$  bands  $30^0_1 I \leftarrow 00^0_0$  and  $30^0_1 IV \leftarrow 00^0_0$ . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **19**, 569–578.
- Suarez, C.B. and F.P.J.Valero, 1978b: Intensities, self-broadening by Ar and  $N_2$  for the  $30^0_1 III \leftarrow 00^0_0$  band of  $CO_2$  measured at different temperatures *J. Mol. Spectrosc.*, **71**, 46–63.
- Toth, R.A., 1971: Line strengths of  $N_2O$  in the 2.9 micron region. *J. Mol. Spectrosc.*, **40**, 588–604.
- Toth, R.A., R.H.Hunt and E.K.Plyler, 1971: Lines intensities of the  $CO_2$   $\sigma$ - $\sigma$  bands in the 1.43–1.65  $\mu$  region. *J. Mol. Spectrosc.*, **38**, 107–117.
- Valero, F.P.J. and C.B.Suarez, 1978: Measurement at different temperatures of absolute intensities, line half-widths, and broadening by Ar and  $N_2$  for the  $30^0_1 II \leftarrow 00^0_0$  band of  $CO_2$ . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **19**, 579–590.