

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 53.082; 535.343

Ударное уширение колебательно-вращательных линий молекул CO₂ буферными газами**К.И. Аршинов¹, О.Н. Крапивная¹, В.В. Невдах², В.Н. Шут^{1*}**¹*Институт технической акустики НАН Беларуси
210023, г. Витебск, пр. Генерала Людникова, 13, Беларусь*²*Белорусский национальный технический университет
220013, г. Минск, ул. Я. Коласа, 13, Беларусь*

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.

С помощью перестраиваемого CO₂-лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом CO₂ и в бинарных газовых смесях CO₂ с различными буферными газами (He, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CO, N₂O, ¹³C¹⁶O₂) на центральных частотах линий R(8), R(22), R(34), P(8), P(22) и P(36) перехода 10⁰–00⁰1 в температурном диапазоне 300–700 К. Описана методика и определены коэффициенты ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ и ударного уширения буферными газами $\gamma_{\text{CO}_2\text{-M}_j}$ линий перехода молекул CO₂. Показано, что эффективность взаимодействия CO₂ с двух- и трехатомными газами определяется величиной электрического момента. При взаимодействии с инертными газами главную роль играет «массовый» фактор. Установлено, что температурные зависимости коэффициентов для чистого CO₂ и всех буферных газов с высокой точностью могут быть аппроксимированы степенными функциями с двумя различными показателями.

Ключевые слова: ненасыщенный коэффициент поглощения, относительный коэффициент ударного уширения, буферный газ; *unsaturated absorption coefficient, relative collisional broadening coefficient, buffer gas.*

Введение

В ряде важных физических задач, таких как расчеты переноса излучения в атмосфере Земли, оптическая диагностика равновесных и неравновесных газовых сред, содержащих углекислый газ (его основной изотоп ¹²C¹⁶O₂), требуется знание температурных зависимостей ударных ширин спектральных линий CO₂ [1–4]. Полная ударная ширина $\Delta\nu_L$ линий CO₂ в многокомпонентной газовой смеси обусловлена парными столкновениями молекул CO₂ между собой, а также с другими компонентами смеси и может быть представлена в виде $\Delta\nu_L = \sum_j \Delta\nu_{M_j}$. Здесь $\Delta\nu_{M_j} = \gamma_{\text{CO}_2\text{-M}_j} \cdot p_{M_j}$ — шири-

на линии CO₂ за счет столкновений молекул CO₂ с компонентой атмосферы M_j (при давлении газа M_j 1 торр); $\gamma_{\text{CO}_2\text{-M}_j}$ — ударная ширина линии CO₂, или коэффициент ударного уширения линии CO₂ при столкновениях молекул CO₂ с M_j; p_{M_j} — парциальное давление компоненты M_j. Следовательно, для оценивания вкладов различных компонент смеси в полную ударную ширину спектральных линий CO₂ необходимо исследовать бинарные смеси молекул CO₂ с соответствующими газами.

Для бинарной смеси CO₂:M_j ударная ширина спектральных линий CO₂ может быть представлена в виде

$$\Delta\nu_L = \gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} \cdot (p_{\text{CO}_2} + \beta_{\text{CO}_2\text{-M}_j} \cdot p_{M_j}),$$

где $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ — коэффициент ударного самоуширения линии CO₂; $\beta_{\text{CO}_2\text{-M}_j} = \gamma_{\text{CO}_2\text{-M}_j} / \gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ — относительный коэффициент ударного уширения линии CO₂ компонентой M_j.

Температурную зависимость коэффициента ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$ принято описывать выражением [1]:

$$\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T) = \gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T_0)(T_0/T)^n, \quad (1)$$

где T₀ — реперная температура, которая обычно принимается равной комнатной (в разных работах — 296 или 300 К). Значения показателя степени n, приводимые в различных экспериментальных и теоретических работах, находятся в диапазоне от 0,35 до 1,0 (см., например, [1, 5–7]).

Анализ экспериментальных результатов подтверждает зависимость n в формуле типа (1) от рассматриваемого температурного диапазона и от выбора реперной температуры в нем. Этот вывод качественно согласуется с результатами [8, 9], в которых также была получена сильная зависимость показателя степени от выбранного температурного диапазона. Для решения этой проблемы в упомянутых работах предлагается рассматривать несколько зависимостей типа (1) для диапазонов температур,

* Константин Иванович Аршинов (itaaki@yandex.by); Ольга Николаевна Крапивная (krapolya@gmail.com); Владимир Владимирович Невдах (v.v.nev@bk.ru); Виктор Николаевич Шут (shut@vitebsk.by).

соответствующих, например, условиям атмосфер разных планет, и для каждой зависимости выбирать свою реперную температуру. Однако авторы не обосновывают выбор значений реперных температур и не объясняют причины получения разных показателей степени n .

Обычно величину $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ определяют экспериментально, непосредственно измеряя контур линии поглощения с помощью перестраиваемого источника излучения (см., например, [10]), либо расчетным путем, используя измеренный ненасыщенный коэффициент поглощения (КП) на одной, например центральной, частоте линии поглощения при давлении, обеспечивающем столкновительно-уширенный контур [5, 11].

Измерение всего контура спектральной линии молекулы CO_2 с высокой точностью является более сложной экспериментальной задачей, чем измерение КП на центральной частоте. Для линий переходов 10^00-00^01 и 02^00-00^01 задача облегчается тем, что в качестве зондирующего можно использовать резонансное излучение стабилизированного по максимуму контура CO_2 -лазера, перестраиваемого по линиям этих же переходов.

Существующие банки спектральных параметров молекулы CO_2 (например, HITRAN2012 [6], CDSD-4000 [12]) содержат информацию о коэффициентах ударного самоуширения колебательно-вращательных линий разных переходов при комнатной температуре и показатели степени n , полученные в основном расчетным путем. Такие расчеты обычно осуществляют методом Robert–Wopany [9, 13–15]. Однако в работах разных авторов, использующих этот метод, температурные зависимости для коэффициентов $\beta_{\text{CO}_2-\text{N}_2}(T)$ и $\beta_{\text{CO}_2-\text{O}_2}(T)$ различаются. Так, в [9, 13, 14] для линий перехода 00^00-22^01 (например, для $R(22)$ и $R(34)$) с ростом температуры функции $\beta_{\text{CO}_2-M_j}(T)$ слабо уменьшаются как для молекул азота, так и для молекул кислорода. В [7] для линий $R(22)$ и $R(34)$ перехода 00^00-00^01 CO_2 получены разнонаправленные температурные зависимости $\beta_{\text{CO}_2-\text{N}_2}(T)$ и $\beta_{\text{CO}_2-\text{O}_2}(T)$.

Имеются также немногочисленные результаты измерения $\beta_{\text{CO}_2-M_j}(T)$, которые либо были получены для некоторых фиксированных температур, либо показывают отличающиеся температурные зависимости. В частности, в [16] приведены значения $\beta_{\text{CO}_2-M_j}(M_j: \text{H}_2, \text{D}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr})$ лишь для двух температур, 300 и 523 К, поэтому вид функций $\beta_{\text{CO}_2-M_j}(T)$ в рассмотренном температурном диапазоне не установлен. В [17] даны значения $\gamma_{\text{CO}_2-M_j}$ только одной линии $P(20)$ в полосе 10^00-00^01 для целого ряда буферных газов ($\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{D}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{NH}_3, \text{CH}_4$) при $T = 300$ К. В [5, 18] были исследованы температурные зависимости коэффициентов $\beta_{\text{CO}_2-M_j}$ для He и N_2 и получены отличающиеся результаты: в [18] температурная зависимость отсутствует, а в [5] — обнаружена.

В настоящей работе дополнены и систематизированы результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей коэффициентов ударного уширения линий перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 различными буферными газами (He, Ar, Kr, Xe, $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{N}_2\text{O}, ^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$), а также оптимизирован алгоритм расчета коэффициентов $\gamma_{\text{CO}_2-M_j}(T)$.

Методика

Температурные зависимости коэффициентов ударного уширения колебательно-вращательных линий перехода 10^00-00^01 молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ определялись по результатам измерения ненасыщенных КП на центральных частотах спектральных линий [19]. В качестве источника зондирующего излучения использовался стабилизированный по максимуму контура усиления перестраиваемый CO_2 -лазер.

Выражение для КП на центральной частоте ν_0 любой линии перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 в общем случае может быть представлено в виде [5]:

$$\alpha_{if}(\nu_0) = N_{\text{CO}_2} A_{fi} \times \times \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2} g_f Q_V^{-1} Q_{Rf}^{-1} \left(e^{-\frac{E_i}{kT}} - e^{-\frac{E_f}{kT}} \right) F(\nu_0), \quad (2)$$

где индекс i соответствует нижнему уровню 10^00 с энергией E_i ; f — верхнему уровню 00^01 с энергией E_f ; N_{CO_2} — концентрация молекул CO_2 ; A_{fi} — вероятность спонтанного излучения; Q_{Rf} — вращательная и Q_V — колебательная статистические суммы молекулы CO_2 ; $g_f = 2J_f + 1$ — вырождение уровня f [20]; $F(\nu_0)$ — форм-фактор в центре линии поглощения.

Форм-фактор на центральной частоте лоренцевского контура описывается известным выражением

$$F_L(\nu_0) = \frac{2}{\pi\Delta\nu_L} = \frac{2}{\pi\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}. \quad (3)$$

В [19] было показано, что коэффициент ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ может быть определен с достаточной точностью по измеренным КП на центральных частотах линий поглощения при давлении CO_2 в диапазоне 5–30 торр. При таких давлениях уширение линий поглощения обусловлено эффектом Доплера и столкновением молекул, а контуры линий являются фойгтовскими. Известно, что столкновения молекул приводят не только к уширению спектральных линий и их сдвигу, но также к эффекту Дике и эффекту ветра [21–24]. В [21, 22] приведены оценки влияния эффектов Дике и ветра для молекулы воды, которая, в отличие от диоксида углерода, обладает постоянным электрическим дипольным моментом. Коэффициенты уширения γ_{SDV} , полученные с помощью SDV-контуров (speed dependence voigt), учитывающих эффект ветра, оказались на 6% больше соответствующих величин, полученных для обычных контуров Фойгта [22]. Эффект Дике может приводить к увеличению высоты контура на 10% [21].

Молекулы CO_2 в газовой смеси активного элемента перестраиваемого CO_2 -лазера и в поглощающей среде кюветы находятся при давлениях и температурах, обеспечивающих сравнимый сдвиг центров линий излучения и линий поглощения. Кроме того, для неполярной молекулы CO_2 влияние эффектов Дике и ветра на форму контура будет существенно меньше, чем для полярных молекул воды. Поэтому упомянутые в нашей работе эффекты не учитывались и в расчетах использовался традиционный контур Фойгта. Наиболее простое и достаточно точное (модуль относительной ошибки $\delta < 0,9\%$) аналитическое выражение для фойгтовского форм-фактора в центре линии имеет вид

$$F(v_0) = \left[\Delta v_L + \sqrt{\left(\frac{\pi-2}{2}\right)^2 (\Delta v_L)^2 + \frac{\pi}{4 \ln(2)} (\Delta v_D)^2} \right]^{-1},$$

где $\Delta v_D = \frac{2v_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln(2) kT}{M}}$ – доплеровская ширина линии поглощения (на полувысоте), M – масса молекулы CO_2 .

Согласно используемой методике измерялись коэффициенты поглощения на исследуемой линии в чистом диоксиде углерода при фиксированной температуре и разных давлениях (5–30 торр). Записывалась избыточная система уравнений вида (2), линейных относительно A_{fi} и нелинейных относительно $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$, из которой эти параметры определялись совместно методом наименьших квадратов. Здесь мы рассматриваем только один из этих параметров – коэффициент ударного уширения линии.

Для решения фундаментальной системы уравнений совокупность взвешенных квадратов отклонений измеренных значений $\hat{\alpha}_j$ от рассчитанных значений КП $\alpha_j(A_{fi}; \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2})$

$$Z = \sum_j w_j (\hat{\alpha}_j - \alpha_j)^2 \quad (4)$$

(w_j – весовой коэффициент j -го измерения) минимизировалась относительно искомых параметров $\{A_{fi}, \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}\}$ путем варьирования коэффициента ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ с последующим расчетом вероятности спонтанного излучения A_{fi} по выражению $A_{fi} = \sum_j w_j \hat{\alpha}_j \varphi_j / \sum_j w_j (\varphi_j)^2$, полученному из условия $\partial Z / \partial A_{fi} = 0$ ($\varphi_j = \partial \alpha_j / \partial A_{fi}$).

Таким образом определялись два параметра $\{A_{fi}, \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}\}$, которым соответствует минимальное значение Z . Для первой итерации брались весовые коэффициенты $w_j^{(1)} = 1$, а для $(u+1)$ -й – в виде [25]:

$$w_j^{(u+1)} = \left[\hat{\alpha}_j - \alpha_j(A^{(u)}, \gamma^{(u)}) \right]^{-2}.$$

Погрешности искомых параметров определялись путем расчета ковариационных матриц [25, 26]. Диагональные элементы ковариационной матрицы представляют собой дисперсии искомых параметров.

В нашем случае ковариационная матрица – это матрица 2×2 с диагональными элементами $\sigma_A^2, \sigma_\gamma^2$. В общем случае связь между ковариационными матрицами прямо $\{\hat{\alpha}_j\}$ и косвенно $\{A, \gamma\}$ измеряемых параметров может быть записана в виде

$$\text{COV} = (\mathbf{b}^T \text{COV}_\alpha^{-1} \mathbf{b})^{-1}, \quad (5)$$

где \mathbf{b} – матрица с элементами $b_{jl} = \partial \alpha_j / \partial y_l$ ($l = 1, 2$; $y_1 = A, y_2 = \gamma$) в точке квазирешения; \mathbf{b}^T – транспонированная матрица \mathbf{b} . При прямых некоррелированных измерениях КП $\hat{\alpha}_j$ с одинаковым среднеквадратичным отклонением (СКО) σ_α измеряемых КП выражение (5) принимает вид

$$\text{COV} = \sigma_\alpha^2 (\mathbf{b}^T \mathbf{b})^{-1}. \quad (6)$$

Выражение (6) связывает СКО искомых параметров $\{\sigma_A, \sigma_\gamma\}$ и СКО входных величин (КП) σ_α , которое не превышало $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. С использованием (6) была рассчитана температурная зависимость СКО σ_γ коэффициента ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ для линии $R(22)$ перехода $10^0 0 - 00^0 1 \text{ CO}_2$. Согласно нашим оценкам в диапазоне температур 300–700 К σ_γ минимально и не превышает 0,35 МГц/торр.

Для определения коэффициентов ударного уширения спектральных линий CO_2 атомами/молекулами буферных газов $\gamma_{\text{CO}_2-M_j}$ сравнивались измеренные КП α_{CO_2} в чистом CO_2 и $\alpha_{\text{CO}_2-M_j}$ в бинарных смесях $\text{CO}_2 : M_j$ с соотношением компонент $p_{\text{CO}_2} : p_{M_j} = 1 : Y$ (Y – множитель, который показывает превышение парциального давления буферного газа M_j в газовой смеси по отношению к CO_2) при фиксированной температуре и давлениях, обеспечивающих лоренцевский контур линии поглощения [27].

Из выражения

$$\alpha_{\text{CO}_2} / \alpha_{\text{CO}_2-M_j} = 1 + Y \cdot \beta_{\text{CO}_2-M_j} \quad (7)$$

вначале определялись относительные коэффициенты ударного уширения $\beta_{\text{CO}_2-M_j}$. Затем с помощью полученных ранее коэффициентов $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ определялись $\gamma_{\text{CO}_2-M_j}$.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие CO_2-CO_2 . На рис. 1, *a* приведены измеренные при разных температурах зависимости КП в чистом диоксиде углерода от давления для линии $R(22)$ перехода $10^0 0 - 00^0 1 \text{ CO}_2$ [19].

Эти результаты использовались в качестве входных данных для нахождения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ (рис. 1, *б*).

На рис. 1, *б* видно, что функция $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ имеет два участка – крутой и пологий. Здесь же представлены аппроксимации экспериментальных данных аналитическими выражениями, полученные методом наименьших квадратов. Сплошной линией показана обычно используемая зависимость (1) с одним показателем степени n и заданной реперной температурой 296 К, имеющая вид

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T) = 11,55(296/T)^{1,298}. \quad (8)$$

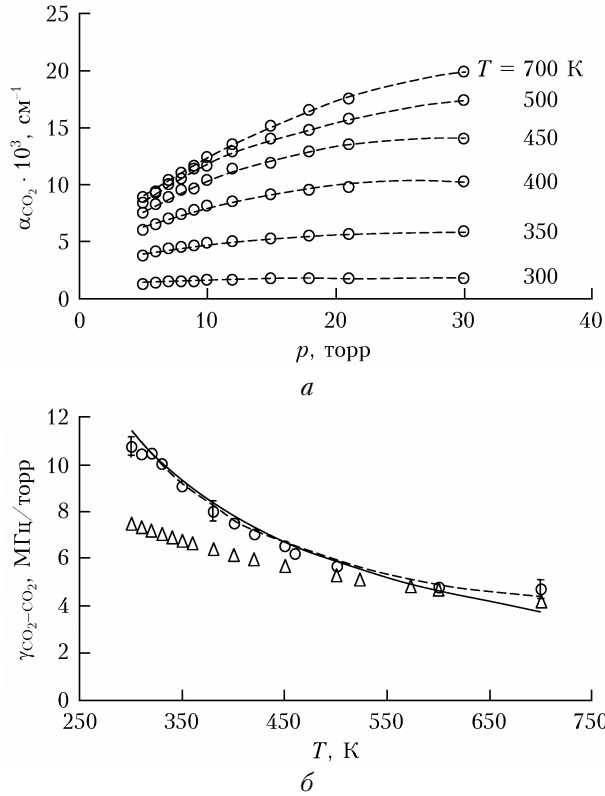


Рис. 1. Зависимости коэффициентов поглощения от давления диоксида углерода (а); зависимость коэффициента ударного самоуширения от температуры (б) для линии R(22) перехода $10^0-00^0_1$ CO_2 : \circ – настоящая работа; Δ – [12]

Штриховой линией показана зависимость, описываемая формулой с двумя показателями степени n_1 , n_2 и температурой T_c , получаемыми из эксперимента:

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T) = [\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_c)](T_c/T)^n, \quad (9)$$

где $T_c = 463$ К; $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_c) = 6,315$ МГц/торр; $n = n_1 = 1,361$ при $T < T_c$; $n = n_2 = 0,887$ при $T > T_c$.

Искомые параметры $\{n_1, n_2, \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_c), T_c\}$ мы определяли, используя экспериментальные данные из всего температурного диапазона (q коэффициентов ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ на крутом участке и $m - q$ на пологом участке) и минимизируя функционал

$$Z = \sum_{j=1}^q w_j (\bar{\gamma}_j - \gamma_j)^2 + \sum_{j=q+1}^m w_j (\bar{\gamma}_j - \gamma_j)^2, \quad (10)$$

Следует отметить, что ранее нами использовался иной подход для расчетов коэффициента ударного самоуширения вида (9) [19]. Пологий и крутой участки зависимости $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ рассматривались отдельно. По одному участку определялись три параметра (например, $n_1, \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_c), T_c$). Затем по полученным значениям двух параметров ($\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_c), T_c$) вычислялся четвертый параметр n_2 по данным другого участка.

Была проведена оценка достоверности аппроксимации экспериментальных данных модельными функциями (8) и (9) по величине коэффициента аппроксимации [28]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (\gamma_j - \hat{\gamma}_j)^2}{\sum (\gamma_j - \bar{\gamma})^2}, \quad (11)$$

где γ_j – j -е значение экспериментально наблюдаемой функции; $\hat{\gamma}_j$ – j -е значение модельной функции; $\bar{\gamma}$ – среднее значение наблюдаемых данных.

Из предлагаемых модельных функций более корректной та, для которой коэффициент аппроксимации (11) ближе к 1. Для линии R(22) коэффициент $R^2 = 0,967$ соответствует зависимости (8). В случае расчетов по формуле (9) $R^2 = 0,978$ при раздельном рассмотрении двух участков и $R^2 = 0,982$ при рассмотрении всего температурного диапазона. Следовательно, из рассмотренных вариантов выражение типа (9) наиболее точно описывает температурную зависимость $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ при использовании экспериментальных данных всего температурного диапазона.

Лучшая аппроксимация экспериментальных данных функцией с двумя показателями степени согласуется с известными представлениями об изменении механизма взаимодействия сталкивающихся молекул CO_2 при изменении температуры газа [29, 30]. При высоких температурах и больших скоростях сталкивающихся молекул основную роль играют близкодействующие силы отталкивания, и температурная зависимость $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ имеет свой показатель степени. При низких температурах и меньших скоростях молекул возрастает роль дальнедействующих электростатических сил притяжения, чье действие может приводить к различным ориентационным эффектам, к образованию кластеров из молекул CO_2 , появлению наведенных электрических моментов. Следовательно, при низких температурах $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ имеет другой показатель степени. Реперная температура T_c разделяет два диапазона температур, в которых преобладают разные механизмы межмолекулярного взаимодействия.

Аналогичные результаты были получены для всех рассматриваемых линий: P(8), P(22), P(36), R(8), R(34). Значения параметров $\{n_1, n_2, \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_c), T_c\}$ аналитических выражений (9) для этих линий приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры температурных зависимостей коэффициентов ударного самоуширения линий перехода $10^0-00^0_1$ CO_2

Линия	n_1	n_2	$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_c)$, Гц/торр	T_c , К
R(8)	2,464	0,561	8,633	390
R(22)	1,361	0,887	6,315	463
R(34)	2,897	0,906	9,302	321
P(8)	2,071	0,810	9,919	350
P(22)	1,301	0,983	7,886	354
P(36)	3,724	0,772	7,496	333

Взаимодействие CO₂ – инертные газы. Измерения были выполнены на линиях R(8), R(22), P(8) и P(22) перехода 10⁰⁰–00⁰¹ в чистом CO₂ и в газовых смесях CO₂: He/Ar/Kr/Xe = 1:2 при давлении p_{CO₂} = p_{CO₂-M_j} = 100 торр. Температурные зависимости КП на линии R(22) представлены на рис. 2, а [31].

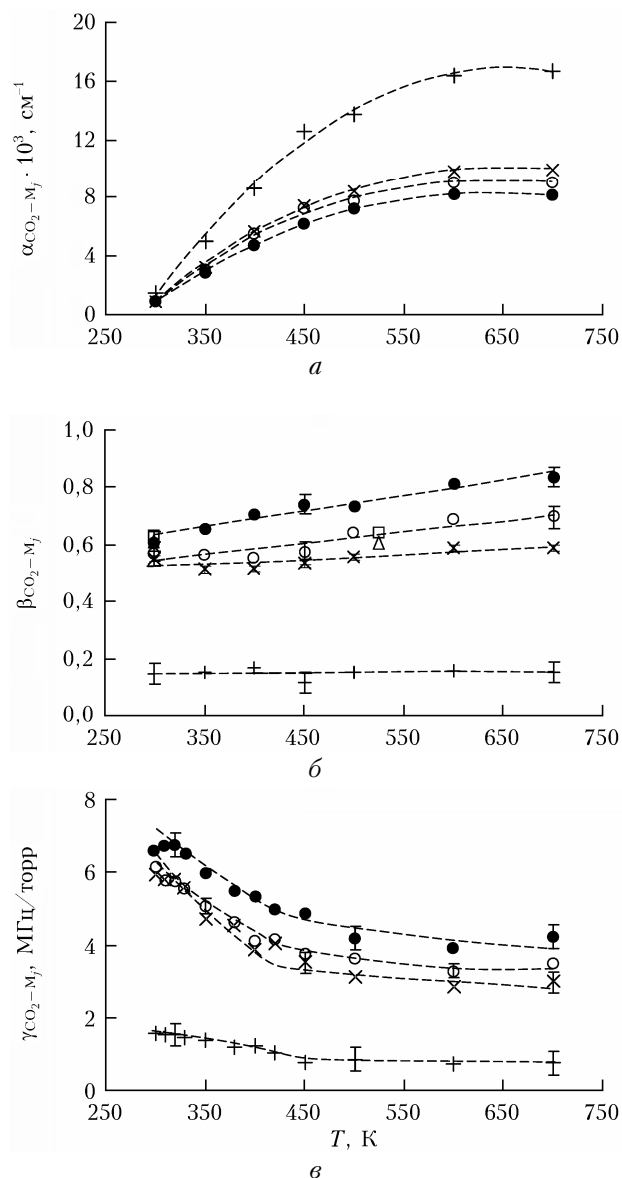


Рис. 2. Температурные зависимости для линии R(22) перехода 10⁰⁰–00⁰¹ CO₂: а – КП в смесях CO₂: M_j = 1:2 при p_{CO₂-M_j} = 100 торр (● – смесь CO₂: He, ○ – CO₂: Ar, × – CO₂: Kr, + – CO₂: Xe); б – относительных коэффициентов ударного уширения β_{CO₂-M_j}(T) и их линейные аппроксимации (штриховые линии) в настоящей работе, □ – He, Δ – Ar в [17]; в – коэффициентов ударного уширения γ_{CO₂-M_j}(T) и их аппроксимации уравнениями (9) (штриховые линии)

Значения относительных коэффициентов ударного уширения β_{CO₂-He}, β_{CO₂-Ar}, β_{CO₂-Kr} и β_{CO₂-Xe}, полученные с помощью выражения (7), представ-

лены на рис. 2, б. Штриховыми линиями показаны линейные аппроксимации температурных зависимостей β_{CO₂-M_j}(T) = a₀ + a₁ · T, полученные методом наименьших квадратов (a₀ и a₁ – постоянные коэффициенты).

В рассматриваемых случаях столкновений молекул CO₂ с атомами инертных газов, не обладающих собственным электрическим дипольным моментом, их взаимодействие носит дисперсионный характер и уширение спектральных линий молекул CO₂ зависит от поляризуемости атомов и от их массы. По мере возрастания размеров атомов (He, Ar, Kr, Xe) их поляризуемость увеличивается, и это должно приводить к росту коэффициентов ударного уширения линий. Однако, согласно полученным экспериментальным данным, коэффициенты β_{CO₂-He/Ar/Kr/Xe} уменьшаются при переходе от атомов He к атомам Xe. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае основную роль играет изменение «массового» фактора столкновительных партнеров ~ [m₁/(m₁ + m₂)]^{μ/2}, где m₁ – масса поглощающей молекулы; m₂ – масса атомов буферного газа; μ = (q – 3)/(q – 1) для потенциала межмолекулярного взаимодействия типа r^{-q} [32]. Оценки, сделанные для смесей молекул CO₂ с атомами инертных газов на основе приведенного выше соотношения (при q = 6 [33], μ = 3/5), качественно согласуются с нашими экспериментальными результатами [31]. Полученные нами значения коэффициентов γ_{CO₂-Xe} при T = 300 К достаточно хорошо соответствуют данным работы [34]: 2,57 и 2,29 МГц/торр для линий P(8) и R(8) перехода 10⁰⁰–00⁰¹ CO₂ в нашей работе; 3,15 МГц/торр для линии R(0) перехода 00⁰⁰–30⁰¹ CO₂ в [34].

Температурные зависимости относительных коэффициентов ударного уширения β_{CO₂-He/Ar/Kr/Xe}(T) всех спектральных линий CO₂ при взаимодействии с инертными газами являются линейными (табл. 2). Учитывая, что γ_{CO₂-M_j}(T) = β_{CO₂-M_j}(T) × γ_{CO₂-CO₂}(T), зависимости γ_{CO₂-M_j}(T) должны описываться формулами типа (9) (рис. 2, в).

Таблица 2

Параметры аппроксимаций температурных зависимостей коэффициентов ударного уширения буферными газами линий перехода 10⁰⁰–00⁰¹ CO₂

Газ	a ₀	a ₁ , K ⁻¹	n ₁	n ₂	γ _{CO₂-M_j} (T _C), МГц/торр	T _C , К
1	2	3	4	5	6	7
P(8)						
He	0,448	0,00032	1,585	0,388	6,373	370
Ar	0,588	0,00006	2,227	0,618	7,038	354
Kr	0,575	0,00004	2,464	0,657	6,516	358
Xe	0,160	0,00005	1,045	0,695	1,876	406
O ₂	0,611	0,00016	1,944	0,697	6,472	354
N ₂	0,579	0,00021	1,894	0,649	6,257	358
CO	0,697	0,00007	2,063	0,778	7,186	349

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
<i>P</i> (22)						
He	0,486	0,00045	1,873	0,752	5,578	329
Ar	0,509	0,00018	1,991	0,935	5,123	325
Kr	0,417	0,00025	1,991	0,752	4,186	337
Xe	0,121	0,00005	1,455	0,899	1,274	329
O ₂	0,605	0,00025	1,991	0,868	6,046	329
N ₂	0,678	0,00023	2,030	0,868	6,469	333
CO	0,577	0,00038	1,912	0,772	6,034	333
<i>P</i> (36)						
O ₂	0,542	0,00031	3,921	0,522	4,802	333
N ₂	0,766	0,00017	3,920	0,637	6,126	333
CO	0,605	0,00033	4,555	0,522	5,346	329
<i>R</i> (8)						
He	0,478	0,00025	3,470	0,311	4,995	362
Ar	0,587	0,00006	4,161	0,407	5,325	358
Kr	0,588	0,00006	3,020	0,426	5,49	362
Xe	0,114	0,00001	5,404	0,407	1,058	346
O ₂	0,494	0,00019	3,218	0,369	5,005	366
N ₂	0,613	0,00030	2,674	0,369	6,378	374
CO	0,612	0,00022	3,268	0,350	6,042	366
<i>R</i> (22)						
He	0,470	0,00055	1,124	0,330	4,514	459
Ar	0,423	0,00041	1,282	0,215	3,693	454
Kr	0,512	0,00013	1,361	0,407	3,333	467
Xe	0,143	0,00001	1,242	0,100	0,761	560
O ₂	0,501	0,00027	1,238	0,657	4,247	430
N ₂	0,634	0,00008	1,238	0,810	4,229	475
CO	0,698	0,00025	1,139	0,599	4,946	495
N ₂ O	0,673	0,00081	1,040	0,407	6,350	483
¹³ C ¹⁶ O ₂	0,456	0,00047	1,805	0,721	5,181	351
<i>R</i> (34)						
O ₂	0,431	0,00050	1,124	0,273	4,229	459
N ₂	0,488	0,00073	1,045	0,311	5,454	442

Взаимодействие CO₂ – двухатомные газы. Измерения были выполнены на линиях *P*(8), *P*(22), *P*(36), *R*(8), *R*(22) и *R*(34) перехода 10⁰–00⁰1 в чистом CO₂ и в газовых смесях CO₂: O₂/N₂/CO = 1:2 при давлениях $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2:M_j} = 100$ торр. Температурные зависимости КП на линии *R*(22) в диапазоне температур 300–700 К показаны на рис. 3, а.

Относительные коэффициенты ударного уширения $\beta_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$, $\beta_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$, $\beta_{\text{CO}_2\text{-CO}}$, полученные из соответствующих выражений (7), представлены на рис. 3, б. Видно, что температурные зависимости коэффициентов хорошо аппроксимируются линейными функциями (штриховые линии).

Известно, что ударное уширение спектральных линий молекул происходит наиболее эффективно, если сталкивающиеся молекулы обладают постоянными или наведенными электрическими дипольными моментами. Молекулы CO₂ не имеют постоянного дипольного момента, но имеют квадрупольный момент $8,4 \pm 0,6$ Д · Å [17]. Их столкновительные партнеры – CO – обладают постоянным электрическим

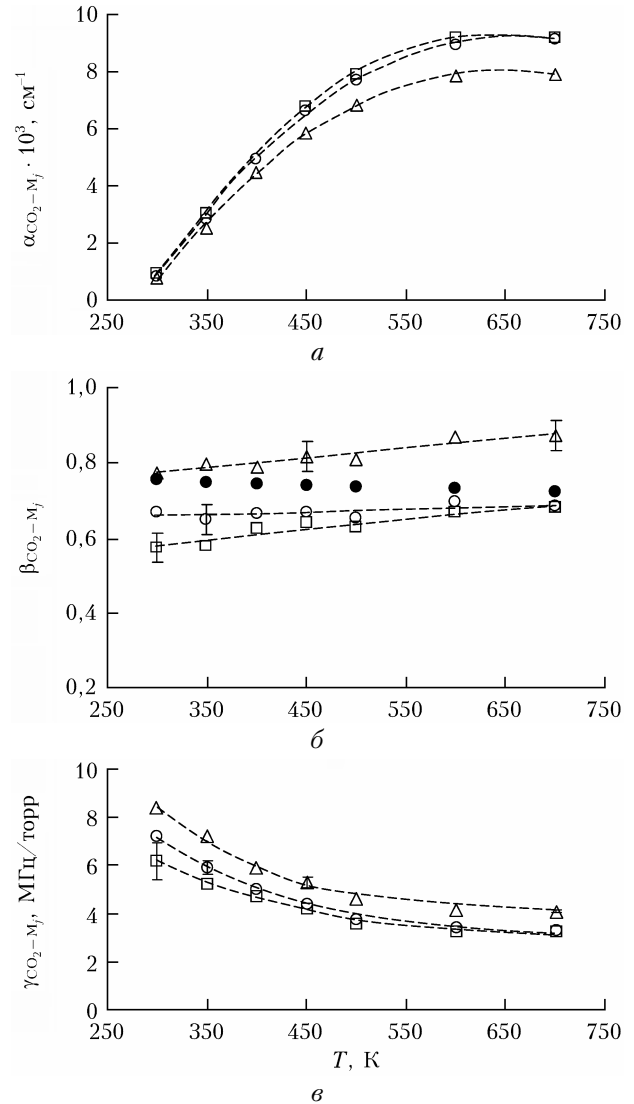


Рис. 3. Температурные зависимости для линии *R*(22) перехода 10⁰–00⁰1 CO₂: а – КП в смесях CO₂: M_j = 1:2 при $p_{\text{CO}_2-M_j} = 100$ торр (○ – смесь CO₂: N₂, □ – CO₂: O₂, Δ – CO₂: CO); б – относительных коэффициентов ударного уширения $\beta_{\text{CO}_2-M_j}(T)$ и их линейные аппроксимации (штриховые линии) в настоящей работе, ● – CO₂: N₂ из [9, 13]; в – коэффициентов ударного уширения $\gamma_{\text{CO}_2-M_j}(T)$ и их аппроксимации уравнениями (9) (штриховые линии)

дипольным моментом, равным 0,1098 Д [2], а N₂ и O₂ имеют разные по величине квадрупольные моменты: N₂ – $7,3 \pm 1,2$ Д · Å, O₂ – $3,4 \pm 0,7$ Д · Å [17]. Как следует из рис. 3, б, именно столкновения с молекулами CO наиболее эффективно уширяют спектральные линии CO₂ всех рассмотренных двухатомных буферных газов.

Используя полученные коэффициенты $\beta_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$, $\beta_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$, $\beta_{\text{CO}_2\text{-CO}}$ и $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}}$, мы определяли коэффициенты ударного уширения за счет столкновений молекул CO₂ с молекулами кислорода $\gamma_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$, азота $\gamma_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$ и монооксида углерода $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}}$. Результаты для линии *R*(22) представлены на рис. 3, б, в. Штриховыми линиями на рис. 3, в показаны аппроксима-

ции $\gamma_{\text{CO}_2-\text{O}_2}(T)$, $\gamma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}(T)$ и $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}}(T)$ уравнениями (9). Аналогичные результаты получены для всех исследованных линий. Параметры соответствующих аппроксимаций приведены в табл. 2.

Взаимодействие CO_2 — трехатомные газы.

На рис. 4, а представлены результаты измерения КП на линии $R(22)$ в смесях CO_2 с трехатомными молекулами — закисью азота N_2O и изотопом углекислого газа $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

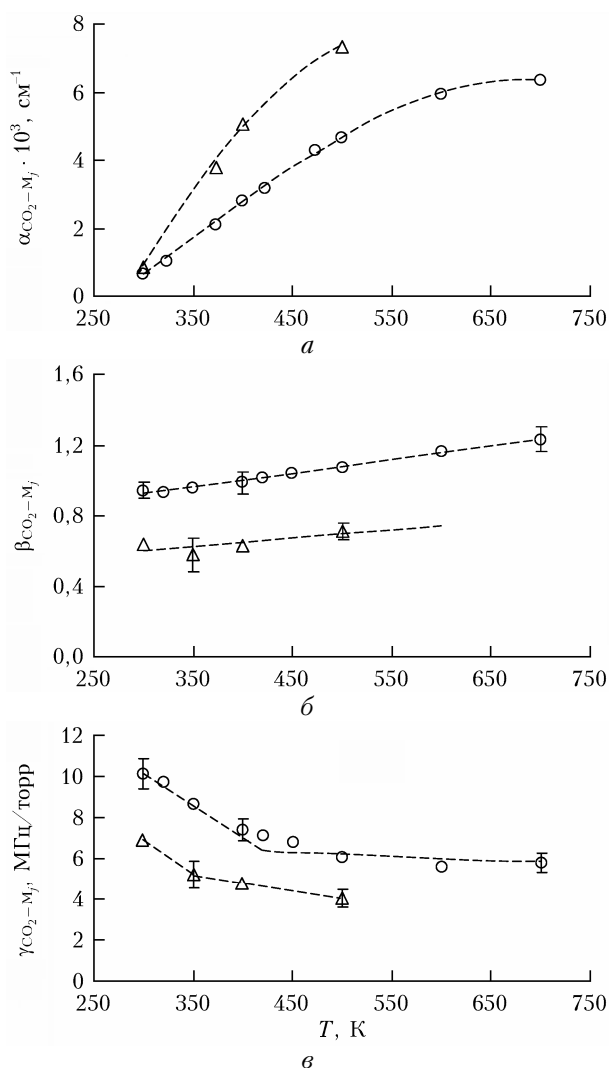


Рис. 4. Температурные зависимости для линии $R(22)$ перехода $10^0-00^0_1$ CO_2 : а — КП в смесях $\text{CO}_2:M_j = 1:2$ при $p_{\text{CO}_2-M_j} = 100$ торр (○ — смесь $\text{CO}_2:\text{N}_2\text{O}$, Δ — $\text{CO}_2:^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$); б — относительных коэффициентов ударного уширения $\beta_{\text{CO}_2-M_j}(T)$ и их линейные аппроксимации (штриховые линии); в — коэффициентов ударного уширения $\gamma_{\text{CO}_2-M_j}(T)$ и их аппроксимации уравнениями (9) (штриховые линии)

Из-за ограниченного количества изотопа измерения КП в смеси $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2:^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ были проведены в меньшем диапазоне температур — 300–500 К. Относительные коэффициенты ударного уширения $\beta_{\text{CO}_2-\text{N}_2\text{O}}$ и $\beta_{\text{CO}_2-^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2}$, полученные из соответ-

ствующих выражений (7), приведены на рис. 4, б. Как и для других исследованных буферных газов, эти коэффициенты хорошо аппроксимируются линейными зависимостями (штриховые линии). Столкновения молекул CO_2 с молекулами N_2O наиболее эффективно уширяют спектральные линии CO_2 . Это обусловлено тем, что молекулы N_2O обладают достаточно большим постоянным электрическим дипольным моментом, равным 0,1608 Д [2].

На рис. 4, в показаны температурные зависимости коэффициентов ударного уширения для линии $R(22)$ молекул CO_2 при взаимодействии с N_2O и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (экспериментальные точки) и их аналитические аппроксимации (штриховые линии) формулами (9). Параметры аппроксимационных зависимостей приведены в табл. 2.

Заключение

С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера измерены значения ненасыщенных коэффициентов поглощения при давлениях CO_2 в диапазоне 5–30 торр, когда контур линии поглощения является смешанным, и при различных температурах в интервале 300–700 К. Измерения выполнены на центральных частотах спектральных линий $P(8)$, $P(22)$, $P(36)$, $R(8)$, $R(22)$, $R(34)$ перехода $10^0-00^0_1$ CO_2 . При каждой температуре была решена избыточная система уравнений для коэффициентов поглощения при разных давлениях, из которой методом наименьших квадратов определялась величина коэффициента ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$.

Проведены измерения температурных зависимостей коэффициентов поглощения на всех линиях в бинарных газовых смесях $\text{CO}_2:M_j$ с различными буферными газами: атомами инертных газов He, Ar, Kr, Xe; двухатомными молекулами N_2 , O_2 , CO ; трехатомными N_2O , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в диапазоне температур 300–700 К при давлениях $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2:M_j} = 100$ торр, когда контур линии поглощения является лоренцевским. Для каждой фиксированной температуры из отношения коэффициентов поглощения в чистом CO_2 и в бинарной смеси $\text{CO}_2:M_j$ были определены относительные коэффициенты ударного уширения $\beta_{\text{CO}_2-M_j}$. Показано, что для всех буферных газов температурные зависимости $\beta_{\text{CO}_2-M_j}(T)$ аппроксимируются возрастающими линейными зависимостями. Эффективность взаимодействия CO_2 с двух- и трехатомными газами определяется величиной электрического момента. Наиболее эффективно спектральные линии молекул CO_2 уширяют буферные газы, обладающие постоянными дипольными моментами: $\beta_{\text{CO}_2-\text{N}_2\text{O}} = 0,916$; $\beta_{\text{CO}_2-\text{CO}} = 0,773$ (для $R(22)$ при 300 К).

Установлено, что при взаимодействии с инертными газами главную роль играет «массовый» фактор. Значения коэффициентов ударного уширения уменьшаются при переходе от атомов He к атомам

Хе, причем последние по сравнению с атомами других рассмотренных инертных газов имеют аномально низкую эффективность ударного уширения спектральных линий молекулы $\text{CO}_2 - \beta_{\text{CO}_2-\text{Xe}}(T) \approx 0,2$ во всем рассматриваемом температурном диапазоне.

С использованием полученных значений $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и $\beta_{\text{CO}_2-\text{M}_j}$ были определены коэффициенты ударного уширения линий CO_2 при столкновениях со всеми буферными газами $\gamma_{\text{CO}_2-\text{M}_j}$. Показано, что коэффициенты ударного уширения для чистого CO_2 и для всех буферных газов лучше аппроксимируются температурными зависимостями $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ и $\gamma_{\text{CO}_2-\text{M}_j}(T)$ в виде степенных функций с двумя различными показателями степени. Это обусловлено изменением механизма взаимодействия сталкивающихся молекул CO_2 между собой и с атомами/молекулами буферных газов в исследованном температурном диапазоне.

В настоящей работе дополнены и систематизированы результаты исследований по определению КП, относительных коэффициентов ударного уширения и коэффициентов ударного уширения линий CO_2 при взаимодействии с буферными газами различной природы.

1. Ачасов О.И., Кудрявцев Н.Н., Новиков С.С., Солоухин Р.И., Фолин Н.А. Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах. Минск: Наука и техника, 1985. 208 с.
2. Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов / под общ. ред. К.М. Фирсова. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. 308 с.
3. Predoi-Cross A., Liu W., Murphy R., Povey C., Gamache R.R., Laraia A.L., McKellar A.R.W., Hurtmans D.R., Malathy Devi V. Measurement and computations for temperature dependences of self-broadened carbon dioxide transitions in the 30012–00001 and 30013–00001 bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 1065–1079.
4. Аршинов К.И., Крапивная О.Н., Невдах В.В. Лазерная диагностика равновесной газовой смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2$ // Оптика атмосфер. и океана. 2014. Т. 27, № 5. С. 387–391; Arshinov K.I., Kravivnaya O.N., Nevдах V.V. Laser diagnostics of equilibrium a $\text{CO}_2:\text{N}_2$ gas mixture // Atmos. Ocean. Opt. 2014. V. 27, N 4. P. 381–385.
5. Аршинов К.И., Аршинов М.К., Невдах В.В. Исследование параметров столкновительно уширенной линии поглощения $R(22)$ перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 . I. Эксперимент // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112, № 6. С. 914–919.
6. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner C.D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I., Wagner G. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
7. Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J. Accurate calculated tabulations of IR and Raman CO_2 line broadening by CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 in the 300–2400 K temperature range // Appl. Opt. 1988. V. 27, N 18. P. 3902–3907.
8. Huang X., Gamache R.R., Freedman R.S., Schwenke D.W., Lee T.J. Reliable infrared line lists for $^{13}\text{CO}_2$ isotopologues up to $E' = 18,000 \text{ cm}^{-1}$ and 1500 K, with line shape parameters // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 147. P. 134–144.
9. Lamouroux J., Gamache R.R., Laraia A.L., Hartmann J.-M., Boulet C. Semiclassical calculations of half-widths and line shifts for transitions in the 30012 ← 00001 and 30013 ← 00001 bands of CO_2 . III: Self collisions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 1536–1546.
10. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. Влияние температуры на ударное уширение ИК-спектральных линий молекулы CO_2 // Квант. электрон. 2002. Т. 32, № 7. С. 647–653.
11. Young C., Chapman R.E. Line-width and band strengths for the 9.4- and 10.4- μm CO_2 bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1974. V. 14. P. 679–690.
12. Tashkun S.A., Perevalov V.I. CDS4-4000: High-resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 1403–1410.
13. Gamache R.R., Lamouroux J., Laraia A.K., Hartmann J.-M., Boulet C. Semiclassical calculations of half-widths and line shifts for transitions in the 30012 ← 00001 and 30013 ← 00001 bands of CO_2 , I: Collisions with N_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 976–990.
14. Gamache R.R., Lamouroux J., Laraia A.K., Hartmann J.-M., Boulet C. Semiclassical calculations of half-widths and line shifts for transitions in the 30012 ← 00001 and 30013 ← 00001 bands of CO_2 , II: Collisions with O_2 and air // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 991–1030.
15. Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J. Collisional broadening of CO_2 IR lines. II. Calculations // J. Chem. Phys. 1988. V. 88(5). P. 2999–3006.
16. Булашин М.О., Булычев В.П., Ходос Э.Б. Определение параметров колебательно-вращательных линий в полосах 9,4 и 10,4 мкм CO_2 при разных температурах // Опт. и спектр. 1980. Т. 48, вып. 4. С. 732–737.
17. Meyer T.W., Rhodes C.K., Haus H.A. High-resolution line broadening and collisional studies in CO_2 using nonlinear spectroscopic techniques // Phys. Rev. A. 1975. V. 12, N 5. P. 1993–2008.
18. Robinson A.M., Weiss J.S. Absorption at 10 μm in CO_2 -He and CO_2 - N_2 mixtures at elevated temperatures // Can. J. Phys. 1982. V. 60. P. 1656–1659.
19. Аршинов К.И., Крапивная О.Н., Невдах В.В. Коэффициенты столкновительного самоуширения и вероятности спонтанного излучения линий перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 // Оптика атмосфер. и океана. 2017. Т. 30, № 3. С. 193–197; Arshinov K.I., Kravivnaya O.N., Nevдах V.V. Collisional self-broadening coefficients and probabilities of spontaneous emission of the CO_2 10^00-00^01 transition lines // Atmos. Ocean. Opt. 2017. V. 30, N 4. P. 311–315.
20. Šimečkova M., Jacquemart D., Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A. Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2006. V. 98. P. 130–155.
21. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Введение в колебательно-вращательную спектроскопию много-

- атомных молекул. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. 274 с.
22. Петрова Т.М., Солодов А.А., Щербаков А.П., Дейчули В.М., Солодов А.А., Пономарев Ю.Н., Чеснокова Т.Ю. Параметры уширения линий поглощения молекулы воды давлением аргона, полученные с помощью различных моделей формы контура // Оптика атмосф. и океана. 2016. Т. 29, № 10. С. 821–827; *Petrova T.M., Solodov A.A., Shcherbakov A.P., Deichuli V.M., Solodov A.A., Ponomarev Yu.N., Chesnokova T.Yu.* Parameters of broadening of water molecule absorption lines by argon derived using different line profile models // *Atmos. Ocean. Opt.* 2017. V. 30, N 2. P. 123–128.
 23. Козодоев А.В., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З., Филиппов Н.Н. Систематизация источников спектральных данных, содержащих параметры спектральных линий молекулы диоксида углерода и ее изотопологов в ИС W@DIS // Оптика атмосф. и океана. 2017. Т. 30, № 4. С. 329–341; *Kozodoev A.V., Privezentsev A.I., Fazliev A.Z., Filippov N.N.* Systematization of sources of data on spectral line parameters for the CO₂ molecule and its isotopologues in the W@DIS Information System // *Atmos. Ocean. Opt.* 2018. V. 31, N 2. P. 201–215.
 24. Hartmann J.-M., Tran H., Armante R., Boulet C., Campargue A., Forget F., Gianfrani L., Gordon I., Guerlet S., Gustafsson M., Hodges J.T., Kassi S., Lisak D., Thibault F., Toon G.C. Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 213. P. 178–227.
 25. Мудров В.И., Кушко В.Л. Методы обработки измерений. М.: Радио и связь, 1983. 304 с.
Лешенюк Н.С., Пашкевич В.В. Точностные характеристики диагностики активных сред CO₂-лазеров по измерениям коэффициентов усиления // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1987. Т. 46, вып. 4. С. 567–573.
 27. Аришинов К.И., Крапивная О.Н., Невдах В.В., Шут В.Н. Ударное уширение линий перехода 10⁰⁰–00⁰¹ молекулы CO₂ молекулами N₂ и O₂ в диапазоне температур 300–700 К // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2017. Т. 84, № 5. С. 679–683.
 28. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
 29. Чен Ш., Такео М. Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами // *Успехи физ. наук.* 1958. Т. 66, вып. 3. С. 391–474.
 30. Невдах В.В., Орлов Л.Н., Лешенюк Н.С. Зависимость от температуры констант скоростей колебательной релаксации уровня 00⁰¹ молекулы CO₂ в бинарных смесях // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2003. Т. 70, № 2. С. 246–253.
 31. Аришинов К.И., Крапивная О.Н., Невдах В.В., Сырцов С.Р., Шут В.Н. Ударное уширение линий перехода 10⁰⁰–00⁰¹ молекул CO₂ атомами инертных газов диапазоне температур 300–700 К // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125, вып. 1. С. 5–9.
 32. Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. Narrowing and broadening parameters of H₂O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm⁻¹ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2001. V. 68. P. 273–298.
 33. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностранной литературы, 1959. 756 с.
 34. Shinji Nakamichi, Yoshimitsu Kawaguchi, Hisato Fukuda, Shinichi Enami, Satoshi Hashimoto, Masahiro Kawasaki, Toyofumi Umekawa, Isamu Morino, Hiroshi Suto, Gen Inoue. Buffer-gas pressure broadening for the (30⁰¹)_{III}–(00⁰⁰) band of CO₂ measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 364–368.

K.I. Arshinov, O.N. Krapivnaya, V.V. Nevдах, V.N. Shut. Collisional broadening of vibrational-rotational CO₂ lines by buffer gases.

Unsaturated absorption coefficients in pure CO₂ and binary mixtures of CO₂ with buffer gases M_j (He, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CO, N₂O, ¹³C¹⁶O₂) were measured at the central frequencies of the R(8), R(22), R(34), P(8), P(22), and P(36) CO₂ spectral lines of the 10⁰⁰–00⁰¹ transition at 300–700 K with a tunable CO₂ laser. A technique is described and the coefficients of self-broadening and broadening of CO₂ spectral lines by a buffer gas M_j are calculated. It is shown that the efficiency of CO₂ interaction with diatomic and triatomic molecules is determined by the electric moment; in the case of inert gases, the mass factor plays the major role. It is ascertained that the temperature dependences of the collisional broadening of CO₂ spectral lines can be highly accurate approximated by power functions with two different exponents.