

Сужение колебательного спектра при сжатии жидкой двуокиси углерода

В. Г. Аракчеев, В. Б. Морозов¹⁾

Международный учебно-научный лазерный центр и физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 августа 2009 г.

Уширение и сдвиг Q -полос $1388\text{см}^{-1}/1285\text{см}^{-1}$ ферми-дублета двуокиси углерода измерены с помощью спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света в широком диапазоне плотностей, реализуемом при сжатии в плотном газообразном и жидким состояниях. Спектр низкочастотной Q -полосы демонстрирует значительное сужение при сжатии жидкости в диапазоне плотностей 320–400 Амага от максимальной ширины $\sim 2.2 \text{ см}^{-1}$ до уровня $\sim 1.7 \text{ см}^{-1}$, определяемого упругой дефазировкой. Наблюдаемая зависимость связывается с прогрессирующим сужением спектрального вклада, обусловленного коллапсировавшей вращательной структурой.

PACS: 42.65.Dr, 33.20.Fb, 33.–t

Введение. Двуокись углерода является важнейшим агентом в разнообразных технологических [1, 2] и природных [3] процессах. В газовой фазе ее молекулярные спектры подробно изучены методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинированного рассеяния (КР) [4]. В значительной степени это определяется потребностями в развитии оптических средств диагностики. Интенсивность, форма и ширина спектральных линий двуокиси углерода служат индикаторами состояния среды и особенностей межмолекулярных взаимодействий в конденсированном состоянии, в том числе вблизи критической точки [5]. Поэтому выяснение деталей спектрального поведения в условиях сильного сжатия представляется весьма актуальной задачей. Спектральный дублет $1388/1285 \text{ см}^{-1}$ благодаря особенностям структуры и необычным спектральным свойствам является объектом большого числа исследований, начиная с самого раннего периода развития КР спектроскопии. Розетти [6] обратил внимание, что вместо ожидавшейся одиночной линии, соответствующей полносимметричной продольной колебательной моде ν_1 , наблюдаются две разные линии со сравнимыми интенсивностями. Ферми объяснил удвоение линии наличием резонансного взаимодействия продольной моды ν_1 с первым обертона модой ν_2 [7]. В результате этого взаимодействия величина исходного (невозмущенного) интервала Δ меняется на значение $\delta = \sqrt{\Delta^2 + 4W_{ab}^2}$, где W_{ab} – матричный элемент оператора взаимодействия. По этой причине частоты наблюдаемых линий отличаются от расчетных значе-

ний 1338.8 см^{-1} для моды ν_1 и $2 \cdot 667.4 = 1334.8 \text{ см}^{-1}$ для первого обертона моды ν_2 [8]. Данное Ферми объяснение прояснило природу эффекта, который с тех пор носит его имя и наблюдается в спектрах целого ряда молекул [9]. При детальном изучении структуры ИК спектров $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ и определении констант колебательного и вращательного взаимодействия [10] выявилось расхождение в значениях величин резонансного взаимодействия для молекул изомеров. Это послужило поводом для серии работ, направленных на уточнение взаимного расположения уровней 10^00 и 02^00 в дублете [11–13]. В дальнейшем различными авторами использовались оба альтернативных варианта систематизации верхнего и нижнего уровней и соответствующих им переходов, хотя выбор, по сути дела, не является принципиальным, так как уровни дублета, являющиеся суперпозицией двух исходных невозмущенных состояний, раздвинуты на 102.8 см^{-1} [4] вместо расчетных 4.0 см^{-1} , что свидетельствует о сильном межмодовом взаимодействии. В настоящей статье мы будем обозначать переходы из нулевого колебательного состояния на верхний и нижний уровни дублета и соответствующие им Q -полосы как высокочастотные и низкочастотные.

Вследствие особенностей ферми-резонансного взаимодействия структура каждой из Q -полос обладает определенными особенностями. Высокочастотная Q -полоса 1388 см^{-1} имеет выраженную петлеобразную структуру: от $J = 0$ до $J = 28$ частоты компонент уменьшаются, а начиная с $J = 30$ увеличиваются, при этом, значения частот компонент $J = 0$ и $J = 40$ очень близки [14]. Спектральный интервал, занимаемый компонентами от $J = 0$ до $J = 40$,

¹⁾ e-mail: morozov@phys.msu.ru

составляет $\sim 0.013 \text{ см}^{-1}$. Это соответствует ширине Q -полосы, наблюдаемой при низких плотностях газа, так как согласно больцмановскому распределению при комнатной температуре заметно заселены вращательные подуровни нулевого колебательного состояния как раз до $J \sim 40$. Низкочастотная Q -полоса 1285 см^{-1} имеет гораздо большую ширину. Наиболее интенсивные ее компоненты до $J \sim 40$ занимают интервал $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$. Ее структура в линейном масштабе выглядит регулярной, а частоты наблюдаемых вращательных компонент монотонно увеличиваются с ростом J [14].

Параметры уширения и особенности кинетики дефазировки обеих Q -полос исследовались в большом количестве работ методами спонтанного [15–17] и когерентного КР [14, 18–26]. Для изучения уширения близко расположенных компонент вращательной структуры необходимо достаточно высокое спектральное разрешение, поэтому когерентные методы, среди которых самой распространенной является спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС), оказываются наиболее информативными. В газовой фазе поведение обеих Q -полос было детально изучено с использованием стационарного (frequency-domain) [14, 18–22] и нестационарного (time-domain) [23, 24] вариантов когерентной спектроскопии. При анализе экспериментальных данных весьма сложной является задача разделения спектральных вкладов, определяемых различными механизмами уширения. Прояснению ситуации, как правило, способствует проведение измерений в широком диапазоне плотностей. Однако, например, в разреженном газе Q -полоса 1388 см^{-1} оказывается настолько узкой, что спектральные интервалы между отдельными вращательными компонентами оказываются меньше, чем доплеровская ширина ($\Delta\omega_D \approx 0.0012 \text{ см}^{-1}$), поэтому вращательная структура спектра неразрешима даже при минимальных плотностях [20]. В импульсных откликах, регистрируемых методом пикосекундной КАРС-спектроскопии, вклады основных механизмов дефазировки распознаются легко и наглядно в диапазоне плотностей от разреженного до сильно сжатого газа [23, 24]. Однако при больших плотностях точность нестационарных измерений снижается из-за быстрого спада откликов. В этом случае наиболее продуктивным оказывается совместный анализ дополняющих друг друга данных нестационарного и стационарного подходов [25, 26].

Основными механизмами дефазировки, определяющими форму Q -полос в газовой фазе, являются доплеровская дефазировка, упругая столкновитель-

ная дефазировка, вращательное расщепление и вращательно неупругие столкновения (rotational energy transfer). Вклад доплеровского уширения становится несущественным при плотностях газа, превышающих ~ 0.2 Амага (1 Амага соответствует молярной концентрации $44.6 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$) в соответствии с проявлением механизма его подавления, известного как эффект Дике [27]. Упругая столкновительная дефазировка приводит к увеличению однородной ширины линии и с ростом плотности газа становится преобладающей.

Основные различия в характере трансформации импульсных откликов и соответствующих спектров рассматриваемых Q -полос обусловлены различиями в ширине и форме их вращательной структуры и особенностями проявления вращательно неупругих столкновений. Результатом таких столкновений могут быть наблюдаемые с ростом плотности коллапс и последующее прогрессирующее сужение вращательного спектра [28]. Подобная ситуация имеет место в случае высокочастотной Q -полосы рассматриваемого фермиеевского дублета. При увеличении плотности выше 1 Амага ширина ее спектра определяется практически только однородным столкновительным уширением. Механизм уменьшения ширины спектрального вклада вращательной структуры и упоминавшийся выше механизм сужения Дике в определенном смысле близки по своей природе [29]. Их совместное проявление при плотностях 0.2–0.4 Амага, при которых столкновительное уширение еще невелико, в экспериментах по нестационарной КАРС-спектроскопии позволяет наблюдать видимое общее замедление дефазировки с ростом плотности газа [23, 24, 26].

Низкочастотная Q -полоса имеет гораздо более широкое распределение вращательных компонент. Эксперименты по нестационарной и стационарной КАРС-спектроскопии и теоретическое моделирование показали, что вращательная структура, перестающая быть разрешенной при плотностях выше ~ 0.5 Амага вплоть до плотностей газа в десятки Амага продолжает давать существенный вклад в общую спектральную ширину [25]. То есть наблюдающийся с ростом плотности газа коллапс вращательной структуры, соответствующий переходу свободного вращения в спектральную диффузию [30], не сопровождается прогрессирующим сужением вращательного спектрального вклада, как в случае высокочастотной Q -полосы. При плотностях газа выше 20 Амага общая ширина спектра низкочастотной Q -полосы примерно на 30–50% превышает ширину высокочастотной. Разделить в общей ее ширине спектра вклады, обу-

словленные вращательной структурой и столкновительной дефазировкой, было бы можно на основе со-поставления результатов измерений в условиях зна-чительного изменения соотношения этих двух ме-ханизмов. Настоящая работа посвящена выяснению ха-рактера и определению величины уширения Q -полос ферми-дублета двуокиси углерода в широком диапа-зоне плотностей, реализуемом при сжатии в плотном газообразном и жидким состояниях.

Эксперимент. В экспериментах использовался КАРС-спектрометр на основе задающего импульсно-го Nd:YAG генератора с пассивной модуляцией доб-ротности (1064 нм, ~ 20 нс) с частотой следования импульсов 1 Гц, усилителя, преобразователя излу-чения во вторую гармонику и лазера на красителе. Излучение второй гармоники используется в качест-ве первой накачки и пробного излучения ω_1 (532 нм, ~ 15 нс, 0.2 мДж, $(\Delta\omega/2\pi c) \approx 0.05$ см $^{-1}$), а также для накачки лазера на красителе. Излучение перестраи-ваемого по частоте лазера на красителе с призменным резонатором используется в качестве второй накач-ки ω_2 (570–580 нм, ~ 12 нс, 0.5 мДж, $(\Delta\omega/2\pi c) \approx 15$ см $^{-1}$). Характерное время дефазировки при плот-ности двуокиси углерода 10 Амага у обеих Q -полос ферми-дублета составляет ~ 100 пс [25, 26], что зна-чительно меньше длительностей импульсов излуче-ний накачки и пробного импульса. Исследования, пред-ставленные в настоящей работе, относятся к диа-пазону плотностей двуокиси углерода, значительно превосходящим значение 10 Амага. Таким образом, времена дефазировки в исследуемом диапазоне мно-го меньше длительностей импульсов излучений на-накачки и пробного импульса, и выполняются усло-вия для реализации стационарного варианта метода КАРС-спектроскопии.

В экспериментах используется схема широ-кopolосного КАРС. Чтобы избежать искажения крыльев регистрируемых спектров, обусловленного ограниченной шириной спектра лазера на красителе $\Delta\omega$, разностная частота ($\omega_1 - \omega_2$) сканировалась в окрестности молекулярного резонанса Ω в диапазоне ~ 20 см $^{-1}$ с шагом ~ 0.5 см $^{-1}$. На каждом шаге сканирования производилось накопление по 15-ти лазерным вспышкам. Излучения обеих накачек имели одинаковую линейную поляризацию и фоку-сировались в рабочую кювету линзой с фокусным расстоянием 17 см. При диаметре пучков на линзе ~ 2 мм, диаметр перетяжек составляет ~ 100 мкм, а максимальная интенсивность излучения в пере-тяжке не превосходила 0.5 ГВт/см 2 . Существенной деполяризации излучения в кварцевых окнах кюветы не наблюдалось.

Антистоково излучение отфильтровывалось двойным монохроматором, работавшим в режиме широкополосного фильтра. Ширина регистриру-емого спектрального окна составляла ~ 40 см $^{-1}$. Измеряемый сигнал заводился на CCD-камеру с усилителем яркости через увеличивающую оптичес-кую систему. Величина увеличения варьировалась от 5 (в газе) до 3 (в сильно сжатой жидкости). Интегральная аппаратная функция системы реги-стрирования в зависимости от используемого увеличения составляла ~ 0.5 –0.7 см $^{-1}$.

В экспериментах использовалась двуокись угле-рода высокой степени очистки 99.99%. В каждой се-рии измерений регистрировались КАРС-спектры при различных давлениях при двух фиксированных зна-чениях температуры: комнатной 20 и 29.6 °C. Кри-тическая температура двуокиси углерода составля-ет $T_{kr} = 31.1$ °C, а критическое значение плотности $\rho_{kr} = 238$ Амага. Температура кюветы поддер-живалась системой термостабилизации, отклонения со-ставляли не более 0.05 °C. Непосредственного измере-ния плотности в представленных экспериментах не про-изводилось. С помощью мембранных маномет-рических датчиков измерялось давление в кювете с точностью 0.1 атм. Для определения значения плот-ности по известным значениям давления и темпе-ратуры использовалось уравнение состояния двуоки-си углерода [31]. При комнатной температуре 20 °C уверенно определение плотности осуществлялось до 110 Амага в газе и, начиная с 390 Амага, в жид-кости. Использование более высокой температуры 29.6 °C позволило повысить предел плотностей для га-за до ~ 160 Амага и понизить его для жидкости до ~ 320 Амага, оставаясь при этом на достаточно боль-шом удалении от критической температуры, чтобы избежать возможного проявления критического уши-рения [16], поэтому дальнейший анализ, в основном, основан на результатах при 29.6 °C. Тем не менее, данные по уширению и сдвигу, полученные при обеих температурах при одинаковых плотностях, и в газо-вой, и в жидкой фазах практически совпадали, и мы приводим их ниже на графиках вместе.

Диапазон плотностей газовой фазы составлял от ~ 20 Амага вплоть до конденсации при ~ 160 Амага (при этом в кювете становился виден мениск), жидкая двуокись углерода сжималась от ~ 320 Ама-га вплоть до ~ 455 Амага (200 атм). Примерное со-ответствие значений давления и плотности двуокиси углерода при 29.6 °C приведено в таблице.

Примеры экспериментальных спектров высокочастотной и низкочастотной Q -полос представле-ны на рис.1. Для удобства спектры, измеренные при раз-

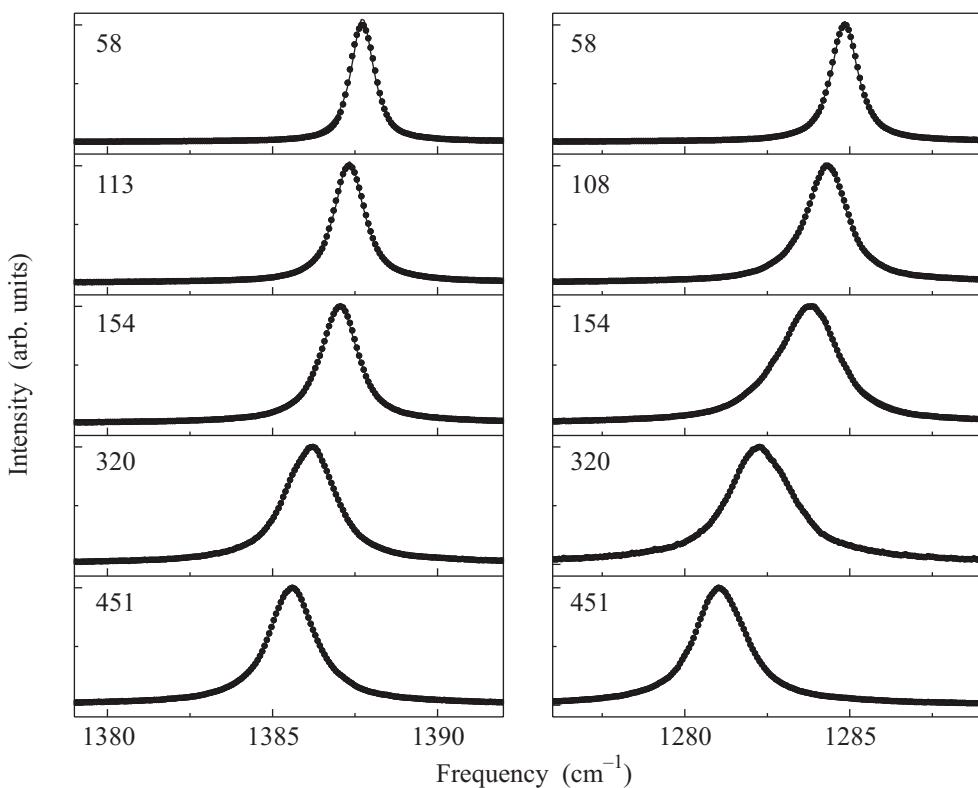


Рис.1. Экспериментальные КАРС-спектры высокочастотной (слева) и низкочастотной (справа) Q -полос ферми-дублета, измеренные в сжатом газе и жидкости при температуре 29.6°C . Линиями показана лоренцева аппроксимация спектров. Для каждого спектра приведено соответствующее ему значение плотности в Амага (плотности до 160 Амага соответствуют сжатому газу, более 320 Амага – жидкости)

Таблица соответствия давления и плотности при 29.6°C , полученная согласно уравнению состояния двуокиси углерода [31]

P , атм	20	40	50	60	70	71	100	200
ρ , Амага	20	47	65	90	152	320	396	455

личных плотностях газа и жидкости, показаны вместе друг под другом, что позволяет наглядно наблюдать их сдвиг и уширение. При увеличении плотности спектры обеих Q -полос в газовой фазе становятся шире и, как в газе, так и в жидкости, сдвигаются в сторону низких частот. Форма спектров обеих Q -полос во всем диапазоне плотностей газа и жидкости близка к лоренцевой. Для каждого экспериментального спектра ширина и сдвиг определялись на основе их лоренцевой аппроксимации. Полученные зависимости сдвига центральной частоты от плотности в сжатом газе и жидкости для обеих Q -полос показаны в верхней части рис.2. В экспериментах абсолютное значение частоты не измерялось. Калибровка частоты спектров произведена таким образом, что продолжение линейной аппроксимации зави-

симости центральной частоты от плотности в газе пересекает ось ординат в точках 1388.3 и 1285.5 см^{-1} в случаях высокочастотной и низкочастотной Q -полос соответственно [4]. Зависимости ширины спектров обеих Q -полос от плотности при 29.6°C показаны в нижней части рис.2. В представленных зависимостях хорошо идентифицируются диапазон плотностей газа (до ~ 160 Амага) и диапазон плотностей жидкости ($\sim 320 \div 450$ Амага). Диапазон плотностей $\sim 170 \div 310$ Амага при 29.6°C оказывается недостижимым.

Обсуждение результатов. Как видно из рис.2, обе Q -полосы демонстрируют уменьшение частоты колебательного перехода с ростом плотности как в газе, так и в жидкости, что является следствием возрастающего сопротивления колебаниям со стороны молекулярного окружения. В газовой фазе коэффициент сдвига высокочастотной Q -полосы $\delta_h = -(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$ меньше коэффициента сдвига низкочастотной $\delta_l = -(10.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$ примерно в 1.5 раза. В жидкой фазе зависимость центральной частоты от плотности для обеих Q -полос становится заметно более пологой, соответствующие

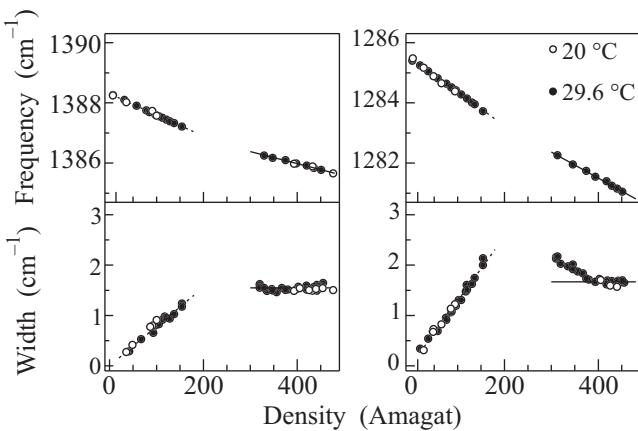


Рис.2. Зависимости центральной частоты (верхние графики) и ширины (нижние графики) КАРС спектров от плотности для высокочастотной (слева) и низкочастотной (справа) Q -полос ферми-дублета, измеренные в сжатом газе и жидкости при 20 и 29.6 $^{\circ}$ С. На верхних графиках пунктирные линии соответствуют линейной аппроксимации зависимостей сдвига центральной частоты от плотности в газовой фазе и сплошными линиями – в жидкой фазе. На нижних графиках пунктиром показана линейная аппроксимация зависимости ширины спектров от плотности в газовой фазе. Уровни, соответствующие значениям ширины спектров, достигаемым при максимальных плотностях в жидкости, обозначены сплошными линиями

коэффициенты $\delta_h^{\text{liq}} = -(4.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$ и $\delta_l^{\text{liq}} = -(8.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$.

Ширина спектров обеих Q -полос в газе увеличивается с ростом плотности почти линейно вплоть до максимальных поддающихся измерению значений плотности. Значения уширений, получаемые на основе линейной аппроксимации составляют $(7.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ для высокочастотной и $(12.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$ для низкочастотной Q -полос соответственно. Соответствующие этим значениям зависимости показаны исходящими из начала координат наклонными линиями в нижней части рис.2. Максимальные значения спектральной ширины в газовой фазе, измеренные при плотности около 160 Амага, составляют ~ 1.3 для высокочастотной и $\sim 2.1 \text{ см}^{-1}$ для низкочастотной Q -полос. Как уже упоминалось во Введении, в общее уширение низкочастотной Q -полосы вплоть до плотностей в десятки Амага дает вклад неоднородное уширение, обусловленное ее вращательной структурой. Как следует из результатов [25], уже при плотностях 0.5–3 Амага происходит слияние вращательных компонент низкочастотной Q -полосы в общий бесструктурный контур, который внешне слабо меняется при дальнейшем зна-

чительном увеличении плотности вплоть до максимальных значений. В соответствии с полученными оценками, при плотности газа 160 Амага вклад в общую ширину, обусловленный вращательной структурой спектра, составляет $\sim 0.4 \text{ см}^{-1}$.

В жидкости картины уширения спектров Q -полос существенно различаются. Ширина высокочастотной Q -полосы остается почти неизменной во всем исследованном диапазоне плотностей жидкости, усреднение измеренных значений дает величину $1.55 \pm 0.07 \text{ см}^{-1}$. Ширина низкочастотной Q -полосы в несжатой жидкости (при плотности ~ 320 Амага) имеет существенно большее значение, $\sim 2.2 \text{ см}^{-1}$. При сжатии жидкости зависимость спектральной ширины низкочастотной полосы от плотности вплоть до плотностей ~ 400 Амага (~ 100 атм) демонстрирует хорошо выраженный спад до значения примерно 1.7 см^{-1} . При дальнейшем сжатии вплоть до ~ 450 Амага (~ 200 атм) ширина почти не меняется. На горизонтальном участке 400–450 Амага (соответствующем диапазону давлений 100–200 атм) величина, полученная усреднением измеренных значений, составляет $1.67 \pm 0.06 \text{ см}^{-1}$.

Уширение спектра Q -полосы высокочастотной компоненты ферми-дублета, начиная уже с плотностей газа порядка 1 Амага, определяется исключительно упругой столкновительной дефазировкой. Этот же механизм продолжает определять дефазировку и в жидкой фазе. Поскольку в жидкости взаимные перемещения молекул малы, ширина линии, обусловленная упругой дефазировкой, остается практически неизменной при значительном изменении плотности жидкости. Именно такое поведение демонстрирует спектр высокочастотной Q -полосы ферми-дублета.

Поскольку состояния, соответствующие верхним уровням обоих исследуемых переходов, являются суммацией исходных невозмущенных состояний, вполне естественно полагать, что вклады упругой дефазировки в уширение спектров каждого из исследуемых переходов не должны сильно различаться. Спектральная ширина низкочастотной компоненты неизменна при плотностях выше 400 Амага. При этом ее величина $1.67 \pm 0.06 \text{ см}^{-1}$ примерно равна спектральной ширине высокочастотной компоненты $1.55 \pm 0.07 \text{ см}^{-1}$, обусловленной, как было отмечено, исключительно упругой дефазировкой. Логично предположить, что при плотностях выше 400 Амага за уширение низкочастотной компоненты также ответственна только упругая дефазировка. Превышение ширины низкочастотной компоненты в жидкости над уровнем, задаваемым вкладом упругой дефа-

зировки, как и в сильно сжатом газе, очевидно, обусловлено вкладом вращательной структуры. Максимальная величина этого вклада составляет примерно $0.5 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ в несжатой жидкости при ~ 320 Амага и уменьшается с ростом плотности, полностью переставая проявляться при плотностях выше 400 Амага. Как уже упоминалось, полученная в [25] оценка для вклада вращательной структуры при максимальной достижимой плотности газа 160 Амага составила 0.4 см^{-1} , что близко к значению в несжатой жидкости. Можно сделать вывод, что спектральный контур, соответствующий вкладу вращательной структуры, достигающий максимальной спектральной ширины в несжатой жидкости, при ее сжатии в диапазоне плотностей 320–400 Амага испытывает прогрессирующее сужение, завершая, таким образом, процесс коллапса, начинающийся в газовой фазе со слияния компонент вращательной структуры.

Заключение. Методом КАРС-спектроскопии изучен характер и измерены параметры уширения Q -полос ферми-дублета $1388/1285 \text{ см}^{-1}$ двуокиси углерода в широком диапазоне плотностей, реализуемом при ее сжатии в плотном газообразном и жидкоком состоянии. Ширина спектров обеих Q -полос в газе увеличивается с ростом плотности почти линейно вплоть до максимальных поддающихся измерению значений плотности при рассматриваемых температурах. При сжатии в жидкой фазе ширина высокочастотной компоненты остается почти неизменной во всем исследованном диапазоне плотностей жидкости 320–450 Амага, в то время как низкочастотная Q -полоса в несжатой жидкости имеет максимальную ширину и демонстрирует хорошо выраженный спад при сжатии в диапазоне плотностей 320–400 Амага до уровня, близкого к ширине высокочастотной компоненты, а при дальнейшем сжатии вплоть до ~ 450 Амага ее ширина почти не меняется. Наблюданное уменьшение ширины спектра при сжатии жидкой двуокиси углерода объясняется прогрессирующим сужением спектрального вклада вращательной структуры низкочастотной Q -полосы. Полученные данные о спектральных ширинах и сдвигах компонент ферми-дублета могут быть использованы при спектроскопических исследованиях среды при сильном сжатии и в условиях фазового перехода газ–жидкость.

Авторы выражают признательность А.Н. Оленину и А.А. Валееву за большую помощь при выполнении данной работы.

1. J. A. Darr and M. Poliakoff, Chem. Rev. **99**, 495 (1999).

2. S. C. Tucker, Chem. Rev. **99**, 391 (1999).
3. S. Bachu, Environmental Geology **44**, pp 277 (2003).
4. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 2nd Ed. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.
5. V. G. Arakcheev, A. A. Valeev, V. B. Morozov, and A. N. Olenin, Laser Physics **18**, 1451 (2008).
6. F. Rasetti, Nature **123**, 205 (1929); F. Rasetti, Nature **123**, 757 (1929).
7. E. Fermi, Zeitschrift fur Physik **71**, 250 (1931).
8. D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys., 12(3), 175, (1940).
9. М. П. Лисица, А. Л. Яремко, *Резонанс Ферми*, Киев: Наукова думка, 1984.
10. D. M. Courtois, Can. J. Phys. **35**, 608 (1957).
11. G. Amat and M. Pimbert, J. Mol. Spectrosc. **16**, 278 (1965).
12. H. R. Gordon and T. K. McCubbin, J. Mol. Spectr. **19**, 137 (1966).
13. H. E. Howard-Lock and B. P. Stoicheff, J. Mol. Spectr. **37**, 321 (1971).
14. J. Baran, A. Grofcsik, and W. J. Jones, Mol. Phys. **45**, 1291 (1982).
15. Y. Garrabos, R. Tufeu, B. Le Neindre et al., J. Chem. Phys. **72**, 4637 (1980).
16. C. G. Deacon, M. J. Clouter and H. J. Kieft, Chem. Phys. **83**, 446 (1985).
17. H. Nakayama, K. Saitow, M. Sakashita et al., Chem. Phys. Lett. **320**, 323 (2000).
18. C. M. Roland and W. A. Steele, J. Chem. Phys. **74**, 2733 (1981).
19. B. Lavorel, G. Millot, R. Saint-Loup et al., J. Chem. Phys. **94**, 2176 (1990).
20. B. Lavorel, G. Millot, R. Saint-Loup et al., J. Chem. Phys. **94**, 2185 (1990).
21. C. Roche, G. Millot, R. Chaux, and R. Saint-Loup, J. Chem. Phys. **101**, 2863 (1994).
22. G. Millot and C. Roche, J. Ram. Spectr. **29**, 313 (1998).
23. D. S. Kuznetsov, V. B. Morozov, A. N. Olenin, and V. G. Tunkin, Chem. Phys. **257**, 117 (2000).
24. V. Morozov, S. Mochalov, A. Olenin et al., J. Ram. Spectr. **34**, 983 (2003).
25. V. G. Arakcheev, V. V. Kireev, V. B. Morozov et al., J. Ram. Spectr. **38**, 1038 (2007).
26. V. G. Arakcheev, V. V. Kireev, V. B. Morozov et al., J. Ram. Spectr. **38**, 1046 (2007).
27. R. H. Dicke, Phys. Rev. **89**, 472 (1953).
28. А. И. Бурштейн, С. И. Темкин, *Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях*, Новосибирск, Наука, 1982.
29. В. А. Алексеев, А. В. Малюгин, ЖЭТФ **80**, 897 (1981).
30. R. J. Gordon, J. Chem. Phys. **44**, 1830 (1966).
31. R. Span and W. Wagner, J. of Phys. and Chem. Ref. Data **25**, 1509 (1996).