

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 53.082; 535.343

Коэффициенты столкновительного самоуширения и вероятности спонтанного излучения линий перехода 10^0-00^01 молекулы CO_2

К.И. Аршинов¹, О.Н. Крапивная¹, В.В. Невдах^{2*}¹Институт технической акустики НАН Беларуси
210023, г. Витебск, пр. Людникова, 13, Беларусь²Белорусский национальный технический университет
220013, г. Минск, ул. Я. Коласа, 13, Беларусь

Поступила в редакцию 28.09.2016 г.

Измерены зависимости ненасыщенных коэффициентов поглощения (КП) чистого углекислого газа от давления в диапазоне 5–30 торр, когда контуры линий являются фойгтовскими, на центральных частотах линий $R(8)$, $R(22)$, $R(34)$, $P(22)$, $P(36)$ перехода 10^0-00^01 , используя стабилизированный по частоте перестраиваемый CO_2 -лазер в диапазоне температур 300–700 К. Для каждого значения температуры газа из системы уравнений для КП при разных давлениях методом наименьших квадратов решена обратная задача и определены величины коэффициента столкновительного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и вероятности спонтанного излучения A_{mm} . Предложена новая формула, описывающая зависимость $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$.

Ключевые слова: углекислый газ, поглощение, коэффициент столкновительного самоуширения, вероятность спонтанного излучения; carbon dioxide, absorption, self-broadening coefficient, spontaneous emission probability.

Введение

При определении концентрации углекислого газа в атмосфере и в газообразных продуктах сжигания углеводородных топлив оптическими методами, расчетах переноса излучения в атмосфере и диагностике активных сред мощных CO_2 -лазеров требуется знание таких параметров спектральных линий молекулы CO_2 , как коэффициенты столкновительного самоуширения и вероятности спонтанного излучения [1–4]. Задача экспериментального определения этих параметров линий перехода 10^0-00^01 облегчается возможностью применения методик, использующих в качестве зондирующего излучения стабилизированного по максимуму контура усиления перестраиваемого CO_2 -лазера.

Цель настоящей работы – экспериментально определить коэффициенты столкновительного самоуширения и вероятности спонтанного излучения линий перехода 10^0-00^01 CO_2 в диапазоне температур 300–700 К.

1. Методика измерений

Выражение для ненасыщенного коэффициента поглощения (КП) на центральной частоте ν_0 любой

линии перехода 10^0-00^01 молекулы CO_2 в общем случае может быть представлено в виде [5]:

$$\alpha_{mm}(\nu_0) = N_C A_{ik} \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2} g_m Q_V^{-1} Q_{Rm}^{-1} \left(e^{-\frac{E_n}{kT}} - e^{-\frac{E_m}{kT}} \right) F(0), \quad (1)$$

где индекс k соответствует нижнему уровню 10^0 с энергией E_n , i – верхнему уровню 00^01 с энергией E_m ; N_C – плотность молекул CO_2 ; A_{ik} – вероятность спонтанного излучения; Q_{Rm} – вращательная, Q_V – колебательная статистические суммы молекулы CO_2 соответственно; g_m – вырождение уровня m ; $F(0)$ – форм-фактор в центре линии поглощения.

Если линии поглощения молекул CO_2 имеют столкновительно-уширенный контур с шириной $\Delta\nu_L$, то форм-фактор в центре таких линий дается известным выражением

$$F_L(0) = \frac{2}{\pi\Delta\nu_L} = \frac{2}{\pi\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} P_C}, \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ – ширина линии за счет столкновения молекул CO_2 между собой при давлении $P_C = 1$ торр или коэффициент столкновительного самоуширения спектральной линии молекулы CO_2 .

С учетом соотношения $P_C = N_C kT$ из выражений (1) и (2) следует, что в случае столкновительно-уширенного контура линии поглощения величина КП α_L не зависит от давления газа P_C и при любой

* Константин Иванович Аршинов (itaaki@yandex.ru); Ольга Николаевна Крапивная; Владимир Владимирович Невдах (v.v.nev@bk.ru).

фиксированной температуре определяется коэффициентом $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и другими спектроскопическими параметрами молекулы CO_2 , входящими в выражение (1). Зная эти параметры и измерив КП при фиксированной температуре, можно определить величину $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$. Проведя измерения КП при различных температурах, можно определить температурную зависимость $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$, которая обычно описывается выражением вида (см., например, [1])

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T) = \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_0)(T_0/T)^n, \quad (3)$$

где $T_0 = 300$ К – реперная температура; n – показатель степени.

Значения спектроскопических параметров, входящих в (1), кроме вероятности спонтанного излучения A_{ik} , известны достаточно точно, поэтому для корректного определения коэффициента $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ нужно или получать величину A_{ik} с достаточной точностью из независимых измерений, или применять методику, не использующую A_{ik} .

Величина коэффициента Эйнштейна A_{ik} может быть определена, если измерить КП в чистом CO_2 при фиксированной температуре и давлении, обеспечивающем доплеровский контур линии поглощения ($P_C \leq 1$ торр). Но при таких давлениях значения КП малы, и чтобы выполнить измерения с необходимой точностью, нужно проводить их на большом оптическом пути, что достаточно сложно сделать при температурах, отличных от комнатной.

В настоящей работе коэффициенты столкновительного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и вероятности спонтанного излучения A_{ik} линий перехода 10^00-00^01 определяются по КП, измеренным на центральных частотах линий поглощения при давлении углекислого газа в диапазоне 5–30 торр. При таких давлениях вклад в уширение линий поглощения, как известно, дают эффект Доплера и столкновения молекул и контуры этих линий являются фойгтовскими. Также известно, что столкновения молекул приводят не только к уширению спектральных линий, но и к их сдвигу. Согласно данным [6], коэффициент сдвига спектральных линий молекулы CO_2 много меньше $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ или $8 \text{ кГц} \cdot \text{торр}^{-1}$. Оценки показывают, что в условиях эксперимента настоящей работы величины сдвигов центров линий поглощения и зондирующего излучения имеют одинаковый порядок величины, а их разница намного меньше 0,1 МГц и, следовательно, не приводит к заметным погрешностям при измерениях КП на центральных частотах линий.

Сутью используемой методики является то, что для каждой спектральной линии и фиксированной температуры записывалась система уравнений, состоящая из уравнений для КП типа (1) при разных давлениях из указанного диапазона, и методом наименьших квадратов решалась обратная задача совместного определения величин $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и A_{ik} из полученной системы уравнений. Для решения такой системы уравнений минимизировалась относительно искомым параметров $\{\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}, A_{ik}\}$ совокупность

взвешенных квадратов отклонений (невязок) измеренных значений КП $\hat{\alpha}$ от рассчитанных значений КП $\alpha_i(A_{ik}; \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2})$. Использованная методика детально описана в работе [7].

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены среднеквадратичные отклонения искомым параметров σ_γ и σ_A , рассчитанных для разного числа m уравнений, описывающих КП, измеренные при разных давлениях газа и фиксированной температуре.

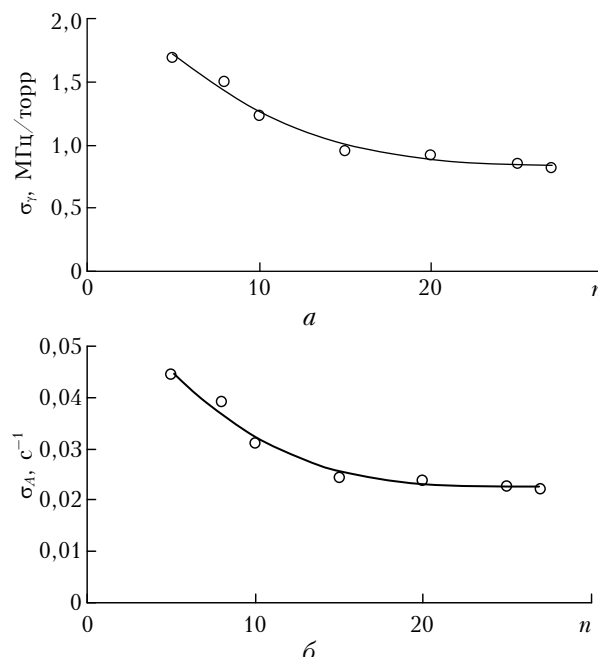


Рис. 1. Зависимости среднеквадратичных отклонений коэффициента столкновительного самоуширения σ_γ (а) и вероятности спонтанного излучения σ_A (б) линии $R(34)$ перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 от количества уравнений m для КП при температуре 300 К и среднеквадратичном отклонении КП $\sigma_\alpha = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$

Видно, что квазиращение рассматриваемой фундаментальной системы уравнений зависит от количества уравнений m типа (1), входящих в систему, и характер изменения неопределенности параметров σ_γ и σ_A одинаков – с ростом m они асимптотически приближаются к некоторым своим предельным минимальным значениям. В расчетах принималось, что среднеквадратичное отклонение КП $\sigma_\alpha = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$; использовалось не менее 15 значений КП.

По методике, описанной в разделе 1, были определены искомые коэффициенты $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и A_{ik} спектральных линий $R(8)$, $R(22)$, $R(34)$, $P(22)$, $P(36)$ перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 .

На рис. 2 в качестве примера представлены измеренные при разных температурах зависимости КП от давления для линии $R(34)$ перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 , которые использовались в качестве входных данных для нахождения коэффици-

циентов $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и A_{ik} . Среднеквадратичное отклонение КП σ_α для каждой экспериментальной точки не превышало 10^{-4} см^{-1} .

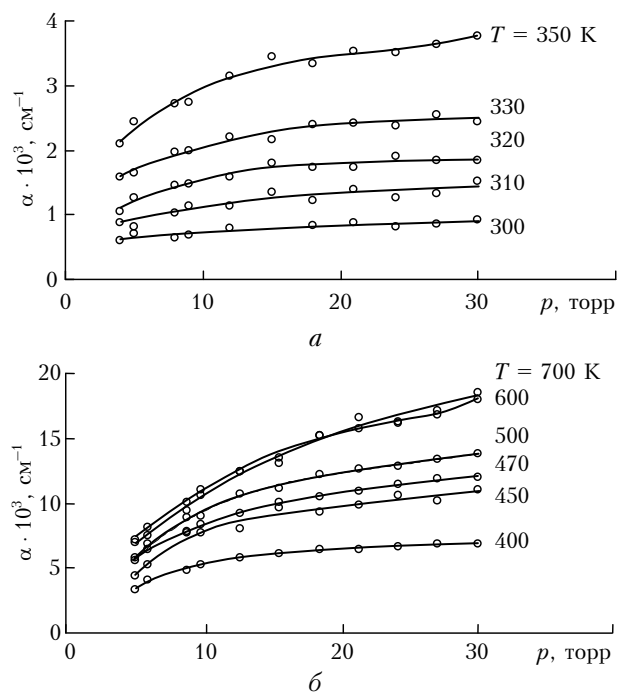


Рис. 2. Зависимости КП от давления углекислого газа на линии $R(34)$ перехода $10^0-00^0_1$ при различных температурах

Для других линий получены качественно подобные, но отличающиеся друг от друга количественно зависимости.

Определенные по этим данным значения величин $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ и A_{ik} для линий $R(34)$ и $P(36)$ в диапазоне температур 300–700 К показаны на рис. 3 и 4 соответственно.

Из рис. 3, а и 4, а видно, что в рассмотренном диапазоне температур экспериментальные данные образуют зависимости $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$, на них можно выделить по два участка с разными наклонами, показанные штриховыми линиями. Из анализа полученных экспериментальных результатов с применением метода наименьших квадратов следует, что температурная зависимость $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ лучше аппроксимируется не привычной формулой (3) с одним показателем степени n , в которой физически не обоснован выбор реперной температуры $T_0 = 300 \text{ К}$, а формулой с двумя показателями степени n_1 , n_2 и реперной температурой T_C , получаемой из эксперимента и определяемой параметрами сталкивающихся молекул:

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T) = [\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_C)](T_C/T)^n, \quad (4)$$

где

$$n = \begin{cases} n_1 & \text{при } T < T_C, \\ n_2 & \text{при } T > T_C. \end{cases}$$

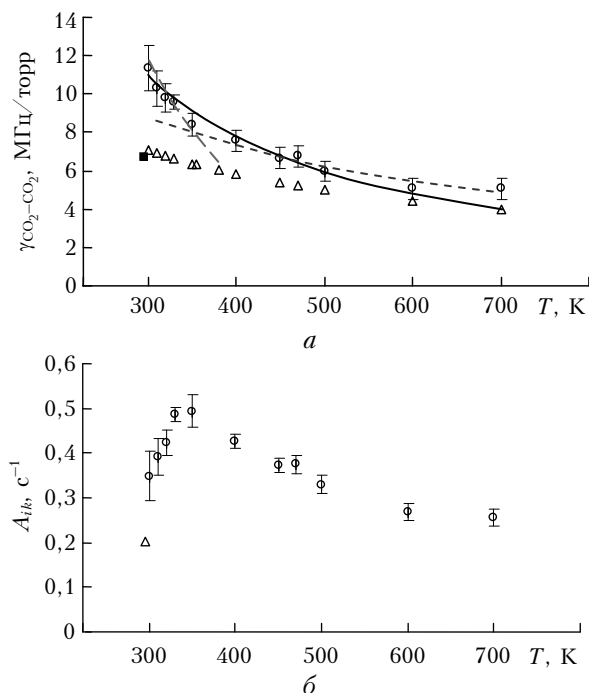


Рис. 3. Коэффициенты столкновительного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ (а) { \circ – данная работа; \blacksquare – работа [8]; \triangle – работа [9]} и вероятности спонтанного излучения A_{ik} (б) { \circ – данная работа; \triangle – работа [8]} линии $R(34)$ перехода $10^0-00^0_1$ молекулы CO_2 при разных температурах газа

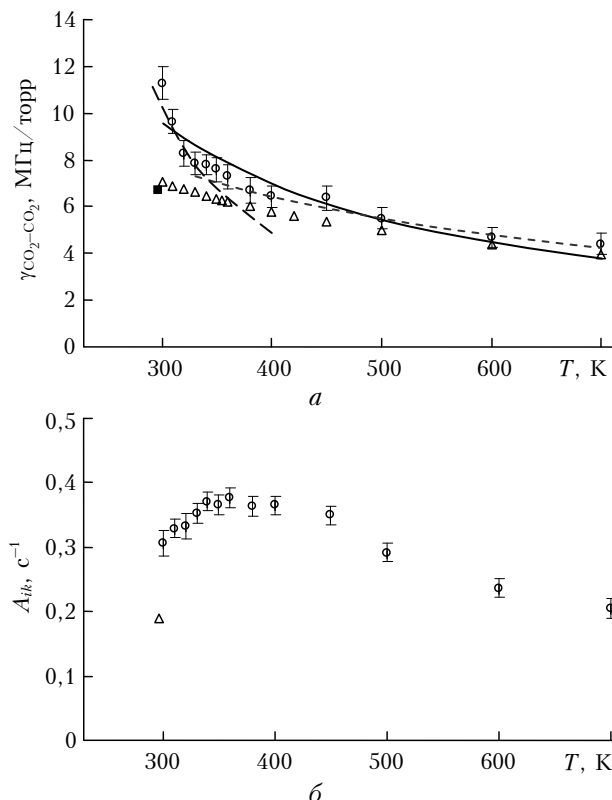


Рис. 4. Коэффициенты столкновительного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ (а) { \circ – данная работа; \blacksquare – работа [8]; \triangle – работа [9]} и вероятности спонтанного излучения A_{ik} (б) { \circ – данная работа; \triangle – работа [8]} линии $P(36)$ перехода $10^0-00^0_1$ молекулы CO_2 при разных температурах газа

Аналогичные температурные зависимости для коэффициента столкновительного самоуширения были получены и для других рассмотренных спектральных линий. В таблице приведены значения параметров аналитических выражений типа (4), полученные для исследованных в работе линий.

Параметры температурных зависимостей коэффициентов столкновительного самоуширения линий перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2

Линия	n_1	n_2	$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T_C)$, МГц/торр	T_C , К
R(8)	3,0	0,6	10,5	360
R(22)	1,6	1,1	8,7	355
R(34)	2,5	0,7	8,0	350
P(22)	1,5	0,9	8,0	360
P(36)	2,8	0,7	7,0	355

На рис. 3, а и 4, а сплошными линиями также отображены аппроксимации экспериментальных коэффициентов столкновительного самоуширения зависимостями типа (3). Для линии P(36) получена зависимость $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T) = 9,6(300/T)^{1,1}$, а для линии R(34) — $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T) = 11(300/T)^{1,2}$. Как и следовало ожидать, полученные показатели степени в формуле (3) отличаются от показателей степени в формуле (4) для этих же линий.

Таким образом, из экспериментальных результатов следует, что показатель степени в формуле типа (3) зависит от рассматриваемого температурного диапазона и от выбора реперной температуры в этом диапазоне. Этот вывод качественно согласуется с результатами недавних работ [10, 11], в которых также была отмечена сильная зависимость показателя степени от выбранного температурного диапазона. Для решения этой проблемы в цитируемых работах предлагается рассматривать несколько зависимостей типа (3) для диапазонов температур, соответствующих, например, условиям атмосфер разных планет, и для каждой зависимости выбирать свою реперную температуру. Однако авторы этих работ не обосновывают выбор значений реперных температур и не объясняют причины появления разных показателей степени n в зависимостях типа (3).

Использование в настоящей работе формулы (4) для описания зависимости $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ основано на экспериментальных результатах, полученных для разных линий перехода 10^0-00^0 , согласуется с известными представлениями об изменении механизма взаимодействия сталкивающихся молекул CO_2 при изменении температуры углекислого газа в исследованном диапазоне (см., например, [12]) и позволяет физически обосновать выбор реперной температуры для формулы (4). 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 характер их взаимодействия другой — возрастает роль дальнедействующих мультипольных сил притяжения. Действие этих сил может вызывать различные ори-

ентационные эффекты в процессе столкновения молекул CO_2 , образование кластеров из этих молекул, появление наведенных дипольных моментов. Это приводит к тому, что при низких температурах температурная зависимость $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ имеет другой показатель степени. Реперная температура T_C , входящая в формулу (4), разделяет два диапазона температур, в которых преобладают разные ветви межмолекулярного потенциала взаимодействия.

Результаты настоящей работы качественно согласуются с результатами работы [13], в которой наблюдаемое в рассматриваемом температурном диапазоне отклонение температурной зависимости константы скорости релаксации уровня 00^0 CO_2 от зависимости Ландау—Тэллера также объясняется изменением механизма взаимодействия сталкивающихся молекул с изменением температуры.

Следует отметить, что при расчетах температурных зависимостей $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ для базы CDSD-4000 (см. [9]) изменение механизма взаимодействия сталкивающихся молекул с температурой не учитывалось. Из рис. 3, а и 4, а, на которых проведено сравнение экспериментальных результатов настоящей работы и рассчитанных значений $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ из [9], видно, что хорошее согласие есть только в температурном диапазоне 350–700 К — с одной стороны от полученной реперной температуры $T_C = 350$ К. С другой стороны от этой точки различие экспериментальных и рассчитанных зависимостей $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ увеличивается. Это можно рассматривать как подтверждение вышесказанного.

Достоверность аппроксимации экспериментальных данных модельными функциями (3) и (4) также оценивалась по величине коэффициента детерминации R^2 [14]. Считается, что модельная функция является более подходящей, если ее коэффициент детерминации ближе к 1. Коэффициенты R^2 имеют следующие значения: 0,99986 для линии P(36) и 0,99981 для линии R(34), если использовать формулу (3), и 0,99985 для линии P(36) и 0,99999 для линии R(34), если использовать формулу (4). Для всех исследованных линий коэффициент детерминации R^2 был ближе к 1 при использовании формулы (4). Даже если не прибегать к оценке R^2 , то на рис. 3, а и 4, а видно, что формула (4) лучше описывает полученные экспериментальные результаты, чем формула (3).

Данные, представленные на рис. 3, б и 4, б, показывают, что вероятность спонтанного излучения A_{ik} , которую принято считать оптической константой перехода, имеет различные значения при разных температурах. Аналогичные результаты получены для всех рассмотренных линий. Для объяснения этого требуется проведение дополнительных исследований.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментальных исследований спектральных параметров — вероятностей спонтанного излучения A_{ik}

и коэффициентов столкновительного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ — колебательно-вращательных линий $R(8)$, $R(22)$, $R(34)$, $P(22)$, $P(36)$ перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 в диапазоне температур 300–700 К. Используя в качестве источника зондирующего излучения стабилизированный по частоте перестраиваемый CO_2 -лазер, были измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в углекислом газе на центральных частотах рассматриваемых линий при давлениях, обеспечивающих фойгтовский контур линий. Для каждого значения температуры газа из системы уравнений для КП при разных давлениях методом наименьших квадратов решена обратная задача и определены величины вероятности спонтанного излучения A_{ik} и коэффициента столкновительного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$. Выполнены оценки погрешностей определяемых спектральных параметров с использованием формализма расчета ковариационных матриц, диагональные элементы которых представляют собой дисперсии искомых параметров. Предложена новая формула для описания температурной зависимости $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$, учитывающая изменение механизма взаимодействия сталкивающихся молекул CO_2 при изменении температуры газа в исследованном диапазоне. Также получено, что вероятности спонтанного излучения всех рассмотренных линий имеют различные значения при разных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф15СО-003).

1. Ачасов О.И., Кудрявцев Н.Н., Новиков С.С., Солоухин Р.И., Фомин 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 общей 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, N 9. 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., Krapivnaya O.N., Nevdakh V.V. Laser diagnostics of equilibrium a $\text{CO}_2:\text{N}_2$ gas mixture // Atmos. Ocean. Opt. 2014. V. 27, N 5. P. 381–385.
5. Аршинов К.И., Аршинов М.К., Невдах В.В. Исследование параметров столкновительно уширенной линии поглощения $R(22)$ перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 . I. Эксперимент // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112, № 6. С. 914–919.
6. Freed C., Ross A.H., O'Donnell R.G. Determination of laser line frequencies and vibrational-rotational constants of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ isotopes from measurements of CW beat frequencies with fast HgCdTe photodiodes and microwave frequencies counters // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 49, N 3. P. 439–453.
7. Аршинов К.И., Клубович В.В., Крапивная О.Н., Невдах В.В. Определение вероятностей спонтанного излучения и коэффициентов столкновительного самоуширения спектральных линий молекулы CO_2 // Приборы и методы измерений. 2013. № 2 (7). С. 63–67.
8. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner 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.G., Wagner G. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
9. Tashkun S.A., Perevalov V.I. CDS-4000: High-resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 9. P. 1403–1410.
10. 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, N 12. P. 1536–1546.
11. Huang X., Gamache R.R., Freedman R.S., Schwenne 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.
12. Чен Ш., Такео М. Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами // Успехи физ. наук. 1958. Т. 66, № 3. С. 391–474.
13. Невдах В.В., Орлов Л.Н., Леуенюк Н.С. Зависимость от температуры констант скоростей колебательной релаксации уровня 00^0 молекулы CO_2 в бинарных смесях // Ж. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70, № 2. С. 246–253.
14. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1985. 248 с.

K.I. Arshinov, O.N. Krapivnaya, V.V. Nevdakh. The self-broadening coefficients and spontaneous emission probability of the CO_2 10^0-00^0 transition lines.

Using a tunable frequency stabilized CO_2 laser, the dependences of the unsaturated absorption coefficient in pure carbon dioxide on pressure were measured in the range 5–30 Torr, where line contours are described by the Voigt function. The absorption coefficients were measured at the center frequencies of $R(8)$, $R(22)$, $R(34)$, $P(22)$, and $P(36)$ lines of the 10^0-00^0 transition in the temperature range 300–700 K. By means of the least squares method, the inverse problem is solved for the system of equations for absorption coefficients at different pressures in the temperature range under study. The self-broadening coefficient $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ and the probability of spontaneous emission A_{ik} are determined. A new formula is proposed for the dependence $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$.