

Поглощение CO_2 в крыльях полос в ближнем ИК-диапазоне

Т.Е. Климешина, Т.М. Петрова, О.Б. Родимова,
А.А. Солодов, А.М. Солодов*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 30.01.2015 г.

Измерено поглощение излучения углекислым газом в областях 7000 и 8000 см^{-1} , проведен расчет коэффициентов поглощения с применением асимптотической теории крыльев линий с определением параметров контура из подгонки к экспериментальным данным. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом. Согласно теории крыльев линий поглощение в крыльях полос обусловлено крыльями сильных линий близлежащей полосы. В рамках этих представлений экспериментальные и расчетные данные о коэффициенте поглощения CO_2 в крыльях полос в областях 7000 и 8000 см^{-1} могут быть источником сведений о форме контура спектральных линий при смещенных частотах, отвечающих нескольким десяткам полуширин. Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что параметры контуров в крыльях полос, отвечающих переходам с одним и тем же начальным состоянием, оказываются близкими. Определены отклонения от лоренцевского контура для ряда полос CO_2 -спектра. Они оказываются различны для крыльев разных полос.

Ключевые слова: континуальное поглощение, углекислый газ, самоуширение, крылья спектральных линий; continuum absorption, carbon dioxide, self-broadening, spectral line wings.

Введение

Поглощение в крыльях полос углекислого газа находит широкое применение в расчетах радиационного баланса атмосферы Земли и важно при измерении ослабления излучения, прошедшего через атмосферу. Оно также важно для атмосфер, имеющих повышенное содержание CO_2 , в частности при описании атмосфер Марса и Венеры, а также в задачах о палеоклиматах Земли, Марса и Венеры.

Наиболее изученным экспериментально в крыльях полос ИК-спектров CO_2 , начиная с работы [1], является интервал за кантом полосы $4,3 \text{ мкм}$. Одной из первых работ по исследованию температурного поведения коэффициента поглощения за кантом полосы $4,3 \text{ мкм CO}_2$ была статья [2]. В дальнейшем в этом интервале были подробно исследованы зависимости коэффициента поглощения от частоты, температуры и вида уширяющего газа (см. [3, 4] и ссылки в них). Созданы базы данных спектральных линий CO_2 для применений в атмосферах Земли и планет [5, 6]. Следует подчеркнуть, однако, что, как утверждается в [7], параметризация поглощения CO_2 в климатических задачах оставляет желать лучшего. Проблемой, в частности, является поглощение далекими крыльями линий в области полосы 15 мкм ($300\text{--}600 \text{ см}^{-1}$). Даже в новой параметризации [7]

поглощение в крыльях полосы 15 мкм моделируется с помощью данных, экстраполированных из данных по полосе $4,3 \text{ мкм}$ [8], в то время как поглощение в крыльях разных полос может различаться существенно. В литературе практически отсутствует сравнительный анализ результатов, относящихся к крыльям различных полос, кроме работ Burch et al. [9, 10].

При описании неселективного поглощения CO_2 основными являются два подхода: объяснение поглощения с помощью интерференции спектральных линий (см., например, [11]) и с помощью крыльев сильных линий расположенных рядом полос. Следует также упомянуть в качестве одной из гипотез, объясняющих поглощение между полосами, поглощение, индуцированное столкновениями, однако нет свидетельств о его важности в рассматриваемом диапазоне.

Квазистатическая теория крыльев линий была применена для описания поглощения CO_2 за кантом полосы $4,3 \text{ мкм}$ в [12, 13]. Асимптотическая теория крыльев линий [14] использовалась при описании поглощения в крыльях не только полосы $4,3 \text{ мкм}$ [15, 16], но и $1,4$, $2,7$ и 15 мкм (см. [17, 18] и ссылки в них). В [6] предлагается применять для поглощения в крыльях трех полос CO_2 эмпирические соотношения, так как расчет с использованием интерференции расходится с экспериментом. В работе [19] (см. также [20]) показано, что расчет [21] с помощью интерференции линий в области крыла полосы $1,18 \text{ мкм}$ недооценивает поглощение CO_2 и предлагается эмпирический контур, который описывает поглощение в этой области.

* Татьяна Еремеевна Климешина (klimeshina@sibmail.com); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru); Александр Александрович Солодов (solodov@sibmail.com); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru).

В настоящей статье проведены измерения поглощения CO_2 при самоуширении в области 7000 см^{-1} (крыло полосы $1,4 \text{ мкм}$), а также дополнительные измерения по сравнению с [22] в области 8000 см^{-1} при повышенном давлении (крылья полос $1,2$ и $1,2195 \text{ мкм}$).

Для расчета поглощения в крыльях полос использовались формулы асимптотической теории крыльев линий [14] с параметрами потенциала межмолекулярного взаимодействия, одинаковыми для полос, имеющих одни и те же начальные состояния переходов. Предполагалось, что все поглощение в крыльях полос обусловлено крыльями линий мономеров. Параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия находились из подгонки рассчитанных значений коэффициента поглощения к экспериментальным. Вместе с ранее полученными значениями параметров контура для других полос CO_2 оказалось возможным провести сравнительный анализ значений параметров контура в крыльях разных полос.

В разделе 1 описаны экспериментальная установка и условия эксперимента, раздел 2 содержит расчетные формулы и сравнение контуров спектральных линий, полученных для разных полос. В разделе 3 приведены результаты измерений и расчетов и обсуждаются закономерности изменения параметров контура от полосы к полосе.

1. Условия эксперимента

Измерения спектра поглощения CO_2 в диапазонах $6500\text{--}7500 \text{ см}^{-1}$ проводились с помощью измерительного комплекса, состоящего из Фурье-спектрометра IFS-125 HR и многоходовой вакуумной кюветы с длиной баз 30 м [23, 24]. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа Osram мощностью 50 Вт . Регистрация излучения осуществлялась с помощью InSb-приемника, охлаждаемого жидким азотом. Измерение спектра поглощения CO_2 (чистота $99,9\%$) выполнялось при четырех значениях давления: $396, 612, 801$ и 1004 мбар со спектральным разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$ и температурах $286, 286, 287, 288 \text{ К}$ соответственно (табл. 1). Для увеличения соотношения сигнал-шум использовался фильтр и производилось усреднение 4500 интерферограмм. Более подробно методика измерений была описана в работе [22].

Таблица 1

Условия эксперимента

Спектральный интервал, см^{-1}	P , мбар	Длина пути L , м	T , К	Разрешение, см^{-1}
6800–7100	396	836,5	286	0,03
	612	836,5	286	0,03
	801	836,5	287	0,03
	1004	836,5	288	0,03
6800–7100 и 8000–8400	3011	10	297	0,10

Также нами дополнительно был зарегистрирован спектр поглощения CO_2 в многоходовой кювете

Thermo Electron, обеспечивающей длину оптического пути 10 м . Измерения проводились при давлении газа 3011 мбар при комнатной температуре со спектральным разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$. Давление определялось с помощью манометра DM501E, погрешность измерений которого составляет $0,5\%$.

Определенный из эксперимента коэффициент поглощения CO_2 вместе с ошибкой показан на рис. 1. Зависимость поглощения от квадрата давления приведена на рис. 2. Она представляет собой прямые линии для нескольких частот, так что поглощение в этом спектральном диапазоне является бимолекулярным (см. также [22, рис. 3]).

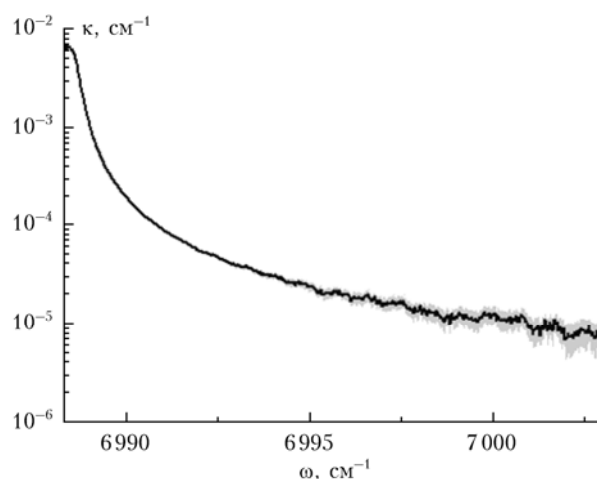


Рис. 1. Экспериментальный коэффициент поглощения CO_2 с учетом экспериментальной погрешности; разрешение $0,05 \text{ см}^{-1}$, $P = 3011 \text{ мбар}$

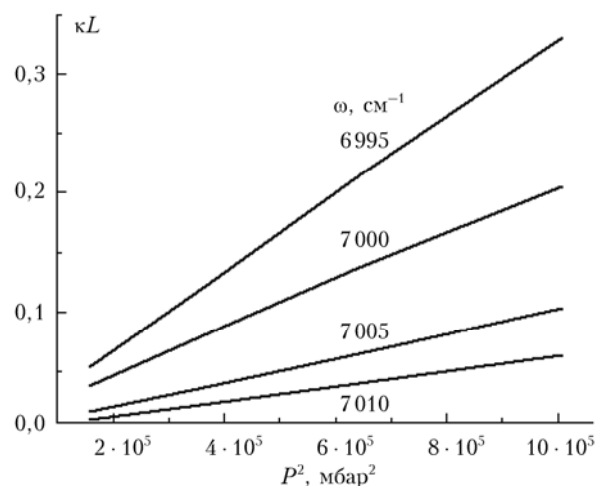


Рис. 2. Зависимость измеренного коэффициента поглощения CO_2 от квадрата давления для нескольких частот вблизи 7000 см^{-1}

2. Метод расчета

Поглощение углекислым газом в спектральных интервалах около 7000 и 8000 см^{-1} рассматривалось с точки зрения асимптотической теории крыльев линий [14, 25, 26] в предположении, что оно определяется в основном далекими крыльями сильных линий близлежащих полос мономера.

В асимптотической теории крыльев линий в качестве исходной рассматривается стандартная квантовая задача взаимодействия с излучением системы частиц в элементарном объеме. Эта задача решается в первом порядке теории возмущений с оператором взаимодействия поля и вещества в качестве оператора возмущения. Стандартным является и длинноволновое приближение. Далее задача взаимодействия молекул в элементарном объеме сводится в бинарном приближении к задаче взаимодействия двух молекул, характеристики которой входят в выражение для коэффициента поглощения. В рамках полуклассического представления [27] квантовая задача о поглощении света системой из двух взаимодействующих молекул строгим образом заменяется на три взаимосвязанных задачи: квантовую задачу двух взаимодействующих молекул, центр масс которых движется по классической траектории; классическую задачу движения центра масс молекул с классическим потенциалом взаимодействия и задачу для оператора, корректирующего такое разделение. Матрица плотности системы при этом естественным образом разделяется на квантовую и классическую части с соответствующими потенциалами. Введение полуклассического представления и применение метода Zwanzig [28] позволяют написать кинетическое уравнение для величины, определяющей коэффициент поглощения [14, 25, 26]. Это уравнение можно записать для асимптотического случая больших смещенных частот, задаваемого условием

$$\Delta\omega_{mn'} \equiv |\omega - \omega_{mn'}| \gg \gamma, \quad (1)$$

где γ – полуширина линии; $\omega_{mn'}$ – ее центр, ω – текущая частота. При выполнении условия (1) оказывается возможным найти решение кинетического уравнения, в котором интеграл по времени берется асимптотически методом стационарной фазы. В итоге получается выражение для коэффициента поглощения, включающее классический и квантовый потенциалы межмолекулярного взаимодействия, которые в дальнейшем параметризуются.

Расчетное выражение для коэффициента поглощения на частоте ω , обусловленного j -й линией, расположенной на частоте ω_j , в асимптотической теории крыльев линий имеет вид

$$\begin{aligned} \kappa_{a_i}^W(\omega) &= I_j q_j D_{a_i} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_i}} \frac{1}{r_{a_i}} \int_0^{r_{a_i}} \frac{e^{-V(r, \Theta)/k\Theta}}{\sqrt{r_{a_i}^2 - r^2}} r dr = \\ &= I_j q_j D_{a_i} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_i}} F(r_{a_i}). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь I_j – интенсивность j -й линии; $q_j = \frac{\omega}{\omega_j} \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k\Theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k\Theta}}}$;

Θ – температура, k и \hbar – постоянные Больцмана и Планка.

В выражении для коэффициента поглощения [14, 26] имеются две группы параметров, относящие-

ся к классическому (управляющему движением центра масс двух взаимодействующих молекул) потенциалу межмолекулярного взаимодействия $V(\Theta)$ и к разности квантовых энергий взаимодействия для уровней, связанных переходом (a_i, C_{a_i}, D_{a_i}) . Классический потенциал взаимодействия CO_2 – CO_2 при комнатной температуре берется в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами $\varepsilon = 190$ К, $\sigma = 4$ Å, использованными ранее для расчета термодинамических характеристик CO_2 [29]. Разность квантовых энергий взаимодействия на определенном интервале расстояний параметризуется одночленом с обратной зависимостью от расстояния:

$$|\omega - \omega_j| = (C_{a_i}/r_{a_i})^{a_i}, \quad (3)$$

причем этому интервалу расстояний отвечает интервал изменения смещенных частот в контуре, следующий из соотношения (3).

Значения параметров находятся из сравнения экспериментальных коэффициентов поглощения с расчетными. Для удобства расчетов контур крыла дополняется лоренцевским контуром вблизи от центра линии.

Ранее при описании данных Burch et al. [9, 10] для коэффициента поглощения в крыльях полос 1,4, 2,7, 4,3 и 15 мкм в [30–32] были получены параметры квантового потенциала a_i, C_{a_i}, D_{a_i} , которые затем уточнялись, по мере детализации спектроскопической информации, в [17, 18].

3. Результаты расчета

В наших экспериментах и расчетах рассматривались полосы 1,2, 1,2195 и 1,4 мкм CO_2 (табл. 2).

Некоторые результаты, относящиеся к полосам вблизи 8300 и 8200 cm^{-1} , были приведены в [22, 33]. Мы провели ряд расчетов поглощения, основываясь на измеренных значениях. С полученными параметрами контура были рассчитаны коэффициенты поглощения при давлениях 396, 612 и 801 мбар для длины пути 836,5 м, а также коэффициенты поглощения при давлении 3011 мбар для длины пути 10 м. Расчеты выполнялись в основном с использованием HITRAN-2004 и в некоторых случаях – HITRAN-2012. Результаты измерений и расчетов для области 8300 cm^{-1} показаны на рис. 3, для области 7000 cm^{-1} – на рис. 4.

В табл. 2 приведены параметры контуров линий в области крыльев для полос, рассмотренных в данной статье, и для полос, рассмотренных ранее (см. также [18]), вместе с примерными интервалами смещенных частот, для которых они применимы. Интервалы смещенных частот, в которых возможно «восстановление» формы контура, определяются интервалом изменения измеренных коэффициентов поглощения. Так, в наших измерениях удалось подойти к центру линии ближе, чем в более ранних измерениях [10], примерно до десятка полуширин. В связи с этим интересно сравнить получившийся у нас контур линии с эмпирическим контуром [19],

Параметры контура для полос CO₂ в асимптотической теории крыльев линий

Полоса	$\Delta\omega, \text{см}^{-1}$									
	1–2		2–3		4–7		9–20		> 20	
	Параметр									
	C_4	D_4	C_5	D_5	C_8	D_8	C_{16}	D_{16}	C_{20}	D_{20}
15 мкм (800 см ⁻¹) (1, 0 ⁰ , 0) $\xrightarrow{v_2}$ (0, 1 ¹ , 0)			6,5	0,0005	7,6	$6,65 \cdot 10^{-6}$				
4,3 мкм (2400 см ⁻¹) (0, 0 ⁰ , 0) $\xrightarrow{v_3}$ (0, 0 ⁰ , 1)			6,591	0,1847	6,722	0,0135	5,0368	0,0067		
2,7 мкм (3800 см ⁻¹) (0, 0 ⁰ , 0) $\xrightarrow{v_1+v_3}$ (1, 0 ⁰ , 1)					6,722	0,02	5,0369	0,02	4,88	0,001
1,4 мкм (7000 см ⁻¹) (0, 0 ⁰ , 0) $\xrightarrow{3v_3}$ (0, 0 ⁰ , 3)	5,0	0,18	6,5487	0,09	6,722	0,028	5,0369	0,055		
1,2195 мкм (8200 см ⁻¹) (0, 0 ⁰ , 0, 1) $\xrightarrow{v_1+3v_3}$ (1, 0 ⁰ , 3, 1)	5,0	0,18	6,5487	0,07	6,722	0,028				
1,2 мкм (8300 см ⁻¹) (0, 0 ⁰ , 0, 1) $\xrightarrow{v_1+3v_3}$ (1, 0 ⁰ , 3, 2)	5,0	0,18	6,5487	0,07	6,722	0,028				

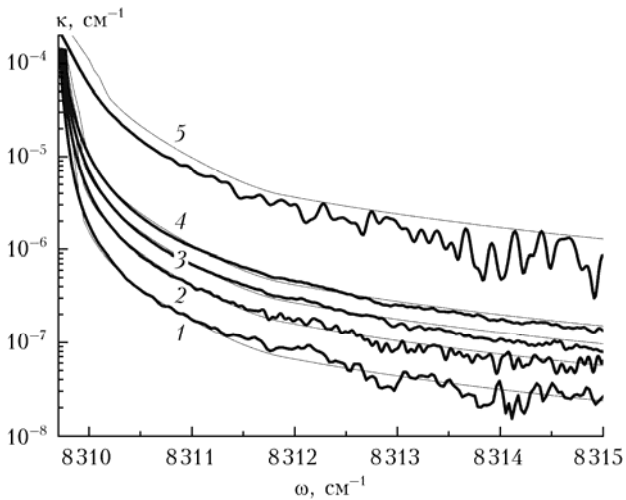


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения CO₂ при разных давлениях в области 8300 см⁻¹, приведенная к T = 290 К. Жирные кривые – экспериментальные данные, тонкие кривые – расчет: 1 – P = 396, 2 – 612, 3 – 801, 4 – 1004, 5 – 3011 мбар; разрешение 0,06 см⁻¹

полученным для полосы 1,2 мкм. На рис. 5 приведены эти контуры для разных интервалов смещенных частот. Видно, что они различаются в области больших смещенных частот ($\approx 70 \text{ см}^{-1}$).

Отметим также особенность поведения полученного контура на малых расстояниях от центра линии. Как известно, в работе [10] были численно определены функции χ , характеризующие отклонение от лоренцевского контура при представлении коэффициента поглощения в виде суммы коэффициентов поглощения, обусловленных отдельными спектральными линиями:

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{u} \ln T'(\omega) \approx \sum_i \chi(|\omega - \omega_i|) \kappa_i^{Lor}(|\omega - \omega_i|), \quad (4)$$

где u – оптическая толщина; T' – функция пропускания. Отклонения от лоренцевского контура оказались

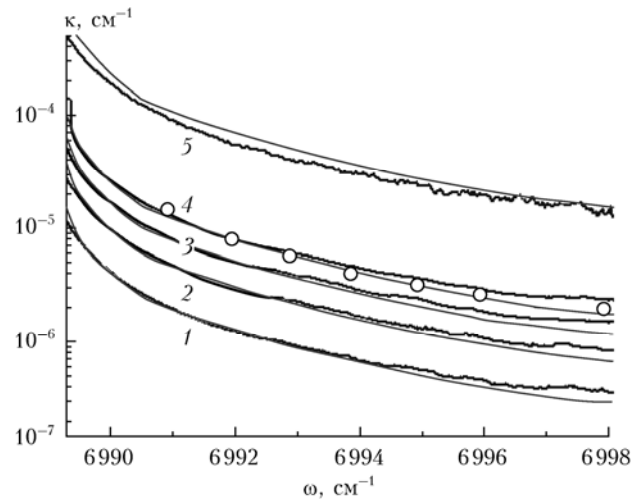


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения CO₂ при разных давлениях в области 7000 см⁻¹, приведенная к T = 290 К: ○ – экспериментальные данные [8]; жирные кривые – настоящие экспериментальные данные, тонкие кривые – расчет: 1 – P = 396, 2 – 612, 3 – 801, 4 – 1004, 5 – 3011 мбар; разрешение 0,03–0,05 см⁻¹

различны для разных спектральных интервалов и уменьшались с увеличением длины волны, характеризующей интервал.

Экспериментальные данные по поглощению в крыльях полос 1,2, 1,2195 и 1,4 мкм, представленные в настоящей статье, позволили вновь вернуться к рассмотрению отклонений от лоренцевского контура для совокупности полос CO₂. Мы произвели подгонку согласно выражению (4) для полос 1,2, 1,2195, 1,4, 2,7, 4,3 мкм с использованием базы данных HITRAN-2004. Для поглощения в крыльях полос 2,7, 4,3 мкм в качестве исходных были взяты экспериментальные данные [10].

Сравнение полученных отклонений от лоренцевского контура с данными [10] (рис. 6) показывает, что характер поведения отклонений в области далеких крыльев качественно совпадает с найденным

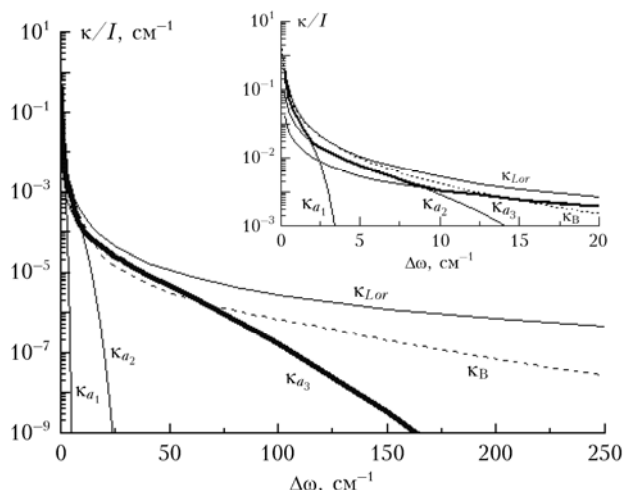


Рис. 5. Сравнение с контуром Безара [20] для полосы 8300 см^{-1} . Жирная кривая — составной контур, полученный в данной работе, тонкие кривые — его части, отвечающие разным одночленам, пунктир — эмпирический контур [20]; $\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$, $\Delta\omega = 0-250 \text{ см}^{-1}$; на вставке $\Delta\omega = 0-20 \text{ см}^{-1}$

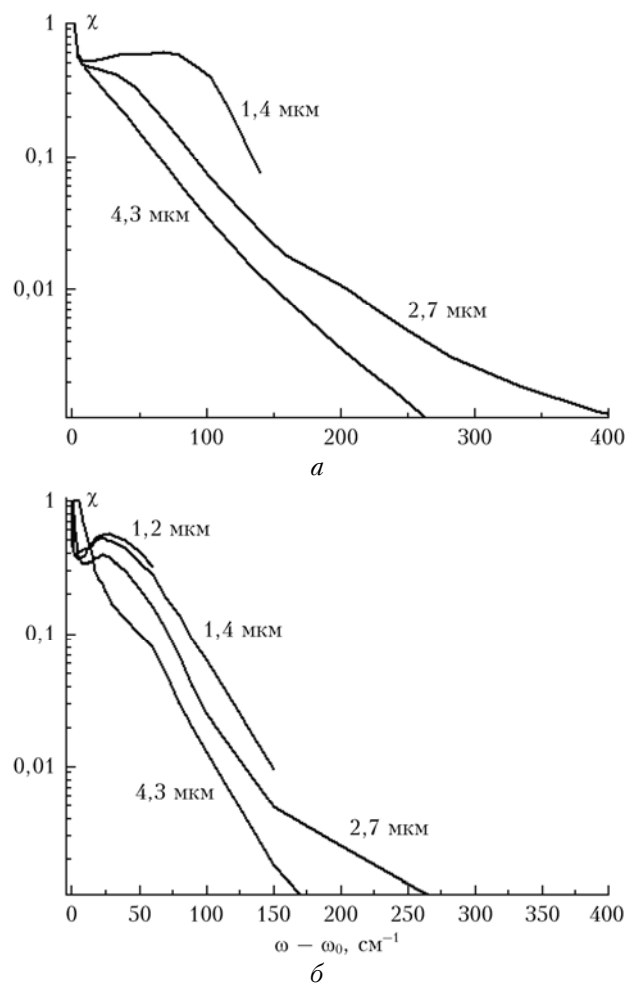


Рис. 6. Отклонения от лоренцевского контура для полос 1,2, 1,2195, 1,4, 2,7, 4,3 мкм углекислого газа: a — полученные в работе [8]; b — полученные в настоящей работе. Кривая для 1,2195 мкм практически совпадает с кривой для 1,2 мкм

в работе [6] для полос 1,4, 2,7, 4,3 мкм, т.е. отклонения от лоренцевского контура уменьшаются с увеличением длины волны, характеризующей интервал. В то же время на сравнительно близких расстояниях от центра линии появляются новые черты. Так, минимум, отмеченный в [10] для полосы 1,4 мкм, получается и для других полос, включая и 4,3 мкм, причем есть некоторая тенденция его смещения к центру линии при увеличении длины волны, характеризующей интервал. Появление при малых смещенных частотах области с минимумом χ является существенным в определении коэффициента поглощения. Его устранение сказывается на значениях коэффициента поглощения за кантом полосы.

Появление минимума на близких к центру смещенных частотах может быть следствием интерференции. На это обстоятельство обратил наше внимание д.ф.-м.н. К.М. Фирсов. В принципе, возможно, положение и величина этого минимума могут служить мерой вклада интерференции в поглощение вблизи центра линии. Этот вопрос, однако, требует дальнейшего исследования.

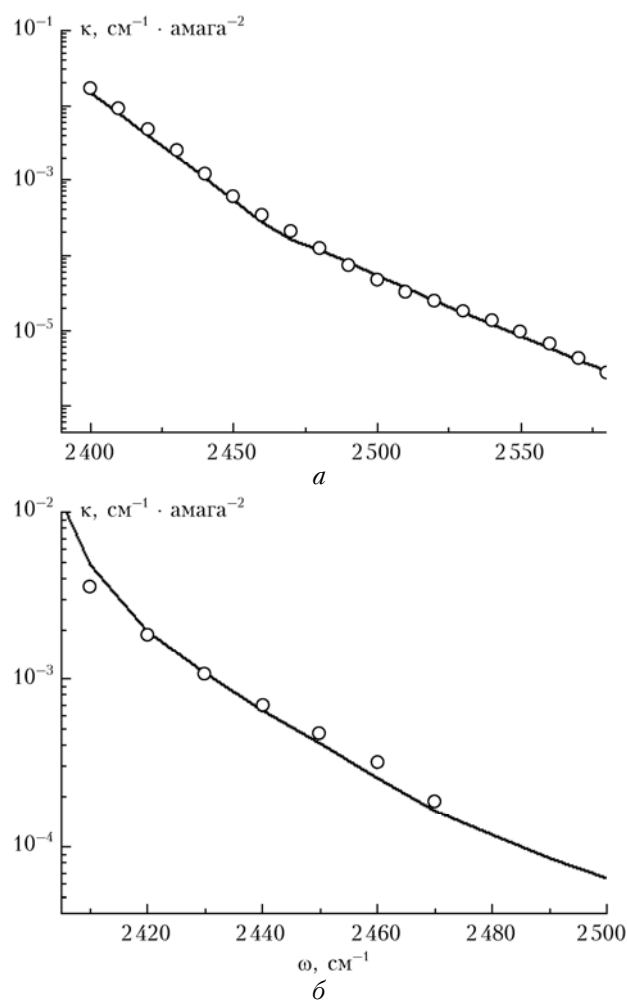


Рис. 7. Коэффициент поглощения за кантом полосы 4,3 мкм: a — $\Theta = 193 \text{ К}$, \circ — экспериментальные данные [34]; b — $\Theta = 920 \text{ К}$, \circ — экспериментальные данные [35]; кривые — настоящий расчет (см. также [16–18])

Наконец, приведем данные о коэффициенте поглощения для крыла полосы 4,3 мкм, полученные с контуром с параметрами из табл. 2 для двух температур (рис. 7). Совпадение рассчитанных и измеренных коэффициентов поглощения свидетельствует о том, что далекое крыло линии вида (2) с параметрами из табл. 2 адекватно отражает спектральное и температурное поведение коэффициента поглощения. Это не удастся сделать с применением интерференции линий. Отметим еще раз, что параметры классического потенциала при этом зависят от температуры и в целом температурная зависимость коэффициента поглощения определяется функцией $F(r_{a_i})$ (см. (2)), определяемой классической частью задачи.

Заключение

Измерения поглощения излучения углекислым газом в областях 7000 и 8000 см^{-1} позволили детализировать поведение коэффициента поглощения непосредственно за кантами полос (см. также [34, 35]). Поглощение за кантами полос обусловлено крыльями сильных линий близлежащей полосы в предположении, что коэффициент поглощения на данной частоте является суммой коэффициентов поглощения отдельных линий.

Расчеты, проведенные в рамках асимптотической теории крыльев линий, дают значения коэффициента поглощения, близкие к экспериментальным. Значения параметров контура в крыльях линий позволяют судить о форме контура спектральных линий при смещенных частотах, от нескольких десятков до сотен полуширин.

Контур спектральных линий в крыле, вообще говоря, различен для разных полос [10], но для полос, относящихся к одному и тому же начальному состоянию, параметры квантового потенциала оказываются близкими (см. также [18, 32]), и на соответствующих смещенных частотах контур в крыле линии описывается близкими параметрами (см. табл. 2).

Отклонения от лоренцевского контура, найденные для ряда полос CO_2 , обнаруживают интересные особенности на небольших расстояниях от центра линий, которые, в принципе, могут быть следствием интерференции линий и служить оценкой применимости этого способа расчета.

Авторы благодарят Ю.Н. Пономарёва за полезные замечания.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований П.10.3.8 (проект ФНИ № 01201354620 «Исследование неселективного поглощения инфракрасного излучения газовыми составляющими атмосферы»).

1. Winters B.H., Silverman S., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 μm band of CO_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1964. V. 4, N 4. P. 527–537.
2. Буланин М.О., Бульчев В.П., Гранский П.В., Коузов А.П., Тонков М.В. Исследование функций пропускания CO_2 в области полос 4,3 и 15 мкм // Проблемы

физики атмосферы. Вып. 13. Л.: Изд. ЛГУ, 1976. С. 14–24.

3. Menoux V., LeDoucen R., Boissoles J., Boulet C. Line shape in the low-frequency wing of self- and N_2 -broadened ν_3 CO_2 lines: Temperature dependence of the asymmetry // Appl. Opt. 1991. V. 30, N 3. P. 281–286.
4. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filipov N.N. Influence of the line interference on the vibration-rotation band shapes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1984. V. 31, N 6. P. 521–543.
5. Stefani S., Piccioni G., Snels M., Grassi D., Adriani A. Experimental CO_2 absorption coefficients at high pressure and high temperature // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 117. P. 21–28.
6. Tran H., Boulet C., Stefani S., Snels M., Piccioni G. Measurements and modelling of high pressure pure CO_2 spectra from 750 to 8500 cm^{-1} : I-central and wing regions of the allowed vibrational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 6. P. 925–936.
7. Wordsworth R., Forget F., Eymet V. Infrared collision induced and far line absorption in dense CO_2 atmospheres // Icarus. 2010. V. 210, iss. 2. P. 992–997.
8. Perrin M.Y., Hartmann J.M. Temperature-dependent measurements and modeling of absorption by CO_2 - N_2 mixtures in the far line-wings of the 4.3- μm CO_2 band // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1989. V. 42, iss. 4. P. 311–317.
9. Burch D.E., Gryvnak D.A. Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . V. Absorption by CO_2 between 1100 and 1835 cm^{-1} (9.1–5.5 μm) // J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61, N 4. P. 499–503.
10. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . IV. Shapes of collision-broadened CO_2 lines // J. Opt. Soc. Amer. 1969. V. 59, N 3. P. 267–280.
11. Lamoureaux J., Tran H., Lariaia A.L., Gamache R.R., Rothman L.S., Gordon I.E., Hartmann J.-M. Updated database plus software for line-mixing in CO_2 infrared spectra and their test using laboratory spectra in the 1.5–2.3 μm region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2321–2331.
12. Ma Q., Tipping R.H. The distribution of density matrices over potential-energy surfaces: Application to the calculation of the far-wing line shapes for CO_2 // J. Chem. Phys. 1998. V. 108, N 9. P. 3386–3399.
13. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C., Bouanich J. Theoretical far-wing line shape and absorption for high-temperature CO_2 // Appl. Opt. 1999. V. 38, N 3. P. 599–604.
14. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
15. Творогов С.Д., Несмелова Л.И. Радиационные процессы в крыльях полос атмосферных газов // Изв. АН СССР. Сер. Физ. атмосфер. и океана. 1976. Т. 12, № 6. С. 627–633.
16. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения света в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 // Изв. вузов. Физ. 1980. Вып. 10. С. 106–107.
17. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Спектральное поведение коэффициента поглощения в полосе 4,3 мкм CO_2 в широком диапазоне температур и давлений // Оптика атмосфер. и океана 1992. Т. 5, № 9. С. 939–946.
18. Родимова О.Б. Контур спектральных линий CO_2 при самоуширении от центра до далекого крыла // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15, № 9. С. 768–777.
19. Bezard B., Fedorova A., Bertaux J.-L., Rodin A., Korabely O. The 1.10- and 1.18- μm nightside windows of Venus observed by SPICAV-IR aboard Venus Express // Icarus. 2011. V. 216, iss. 1. P. 173–183.

20. Афанасенко Т.С., Родин А.В. Влияние столкновительного уширения линий на спектр и потоки теплового излучения в нижней атмосфере Венеры // *Астрон. вестн.* 2005. Т. 39, № 3. С. 1–13.
21. Afanassenko T.S., Rodin A.V. Interference of spectral lines in thermal radiation from the lower atmosphere of Venus // *Astron. Lett.* 2007. V. 33, N 3. P. 203–210.
22. Климешина Т.Е., Петрова Т.М., Родимова О.Б., Солодов А.А., Солодов А.М. Поглощение CO₂ за кантами полос в области 8000 см⁻¹ // *Оптика атмосфер. и океана.* 2013. Т. 26, № 11. С. 925–931.
23. Пономарёв Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Сулакишин С.А. Фурье-спектрометр с 30-метровой многоходовой кюветой для исследования слабых спектров поглощения атмосферных газов // *Оптика атмосфер. и океана.* 2011. Т. 24, № 8. С. 726–728.
24. Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M. Near infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 120. P. 23–35.
25. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102, N 22. P. 8736–8745.
26. Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
27. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
28. Zwanzig R. Ensemble method in the theory of irreversibility // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33, N 5. P. 1338–1341.
29. Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
30. Войцеховская О.К., Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Сулакишина О.Н., Макушкин Ю.С., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения света в крыле полосы 1,4 мкм CO₂ // 6-й Всесоюз. симпоз. по распространению лазерного излучения в атмосфере: тезисы докл. Томск, 1981. Ч. 2. С. 16–19.
31. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Сулакишина О.Н. Коэффициент поглощения света в крыльях полос углекислого газа в области 2,7 мкм // 6-й Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения: тезисы докл. Томск, 1982. Ч. 2. С. 62–66.
32. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Войцеховская О.К., Сулакишина О.Н. Коэффициент поглощения в крыльях полос углекислого газа в спектральном интервале 790–910 см⁻¹ // *Изв. вузов. Физ.* 1982. Вып. 5. С. 105–108.
33. Solodov A.A., Klimeshina T.E., Petrova T.M., Rodimova O.B., Solodov A.M. The CO₂ line shape in the far wing in the 8200–8300 cm⁻¹ spectral region // 23-nd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Budapest, 2013. P. 74.
34. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3 μm band of CO₂. I: Pure CO₂ case // *Appl. Opt.* 1985. V. 24, N 6. P. 897–906.
35. Hartmann J.-M., Boulet C. Line mixing and finite duration of collision effects in pure CO₂ infrared spectra: Fitting and scaling analysis // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94, N 10. P. 6406–6419.

T.E. Klimeshina, T.M. Petrova, O.B. Rodimova, A.A. Solodov, A.M. Solodov. CO₂ absorption in band wings.

The CO₂ absorption was measured in the 7000 and 8000 cm⁻¹ region. Calculations of the absorption coefficient were performed using the asymptotic line wing shape theory. Line contour parameters were associated with the classical potential governing the center-of-mass motion and with the quantum potential of two interacting molecules. They were found from fitting the calculated absorption coefficient to experiment. The calculated coefficient values agree well with the measured data. According to the line wing theory the absorption in the band wings is due to the wings of the strong lines of adjacent band. With these assumptions experimental and calculated data on the CO₂ absorption coefficient in the band wings in the 7000 and 8000 cm⁻¹ regions can provide information on the line shape at frequency detunings from several tens to several hundreds of half-widths. The results obtained support the hypothesis that line shape parameters in the line wings related to the transitions with the same initial state appear to be close to each other. Deviations from the Lorentzian contour are defined for a set of CO₂ bands. The former are found to be different for the wings of different bands.