

Поглощение CO_2 за кантами полос в области 8000 см^{-1}

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 16.05.2013 г.

Измерено поглощение излучения углекислым газом в области 8000 см^{-1} , проведен расчет коэффициентов поглощения с применением асимптотической теории крыльев линий на основе 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 двух полос в области 8000 см^{-1} могут являться 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. Выражение для контура спектральных линий при больших смещенных частотах может быть полезно для расчетов пропускания излучения в окнах прозрачности атмосфер, содержащих CO_2 .

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

Введение

Появление Фурье-спектрометров высокого разрешения позволило на новом уровне обратиться к измерениям континуального поглощения, обусловленного, среди прочих причин, далекими крыльями линий. Особенно активно эти исследования ведутся в последнее время относительно континуума H_2O , см., например, [1]. Спектру молекулы CO_2 также уделяется достаточное внимание, так как наряду с молекулой H_2O углекислый газ играет важную роль в поглощении радиации в земной атмосфере и в атмосферах других планет. Наиболее изученным в ИК-спектрах CO_2 является интервал за кантом полосы 4,3 мкм. Именно здесь впервые был обнаружен экспоненциальный спад коэффициента поглощения в зависимости от частоты [2], и этот интервал лучше других исследован экспериментально благодаря работам зарубежных [3] и отечественных [4] ученых (см. также ссылки в этих работах). В последние годы основное внимание было обращено на создание баз данных спектральных характеристик линий CO_2 , рассчитанных на атмосферные применения (см., например, [5]), дополненных программами расчета коэффициентов поглощения с учетом интер-

ференции линий. Кроме того, активно развивались исследования коэффициентов поглощения CO_2 при высоких температурах и давлениях, ориентированные на применение радиационного переноса в атмосферах Венеры и Марса [6].

В интервале за кантом полосы 4,3 мкм, т.е. в крыле полосы, подробно изучена зависимость коэффициента поглощения от частоты, температуры и вида уширяющего газа. Менее исследованы коэффициенты поглощения в крыльях других полос. Несмотря на имеющиеся сейчас записи спектров CO_2 в широком спектральном диапазоне (от 800 до $10\,000 \text{ см}^{-1}$ [6, 7]), в литературе отсутствует сравнительный анализ полученных данных, относящихся к крыльям различных полос. Здесь, по существу, основными остаются работы, в которых отмечены особенности, характеризующие поведение поглощения в крыльях нескольких полос (15 [8]; 4,3; 2,7; 1,4 мкм [9]). Как известно, в работе [9] были численно определены функции, характеризующие отклонение от лорентцевского контура при представлении коэффициента поглощения в виде суммы коэффициентов поглощения, обусловленных отдельными спектральными линиями. Отклонения от лорентцевского контура оказались различны для разных спектральных интервалов и возрастали с увеличением длины волны, характеризующей интервал.

В теоретическом описании поглощения CO_2 в последнее время значительное внимание уделяется роли в континуальном поглощении столкновительно-индуцированного и димерного поглощения [10].

* 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@asd.iao.ru).

В качестве примера в [10] рассматривается полоса ($\nu_1, 2\nu_2$) ($1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), которая обусловлена в основном индуцированным поглощением и имеет на фоне сплошного поглощения спектральные особенности, обусловленные димерами (CO_2)₂. По оценкам [10], при нормальных температурах количество димеров (CO_2)₂ составляет 10–15%. Для количественного описания поглощения в крыльях полос области $2400\text{--}8000\text{ см}^{-1}$ этот подход не применялся.

В описании крыльев полос CO_2 в этом спектральном диапазоне основными являются два подхода: объяснение поглощения с помощью интерференции спектральных линий (*line-mixing, line coupling*) и объяснение поглощения в крыльях полос как обусловленного крыльями сильных линий расположенных рядом полос. В последние годы наиболее часто применяется является первый подход (см., например, [5]), который является успешным при описании поглощения в пределах полос. Однако в [7] отмечено, что в промежутках между полосами поглощения этот подход не обеспечивает необходимой точности.

Теория крыльев линий в ее квазистатическом варианте была применена для описания поглощения CO_2 за кантом полосы $4,3\text{ мкм}$ в [11, 12]. Для теоретического описания поглощения CO_2 также использовалась асимптотическая теория крыльев линий [13], которая, по мере появления экспериментальных данных, начиная с [14, 15], подтвердила свою работоспособность при описании данных в крыльях не только полосы $4,3\text{ мкм}$, но и 15 ; $1,4$ и $2,7\text{ мкм}$ (см. [16, 17] и ссылки в них). Контур, полученный для линий этих полос, был использован в [18] для расчетов радиационных характеристик атмосферы Венеры. Однако при этом, к сожалению, не было измерений, позволяющих судить о поведении крыльев линий CO_2 в спектральных интервалах, наиболее важных для атмосферы Венеры: $4000\text{--}4500$, $5700\text{--}5900$, $7500\text{--}9000\text{ см}^{-1}$. В работах, посвященных измерениям спектра CO_2 во всем ИК-диапазоне [6, 7], поведение поглощения в крыльях фактически не обсуждается, а в [7] предлагается использовать для поглощения в крыльях трех полос CO_2 эмпирические соотношения.

В настоящей статье приведены результаты измерений поглощения CO_2 при самоуширении в области 8000 см^{-1} , где среди других есть две сравнительно сильные полосы, имеющие кант, причем у одной из них за кантом нет линий CO_2 , принадлежащих другим полосам. Это позволяет предположить, что поглощение вблизи канта обусловлено крыльями сильных линий соответствующей полосы.

Для расчета поглощения в крыльях полос использовались формулы асимптотической теории крыльев линий [13] с параметрами потенциала межмолекулярного взаимодействия, одинаковыми для полос, имеющих одни и те же начальные состояния переходов. При этом предполагалось, что всё поглощение в крыльях полос обусловлено крыльями линий мономеров, т.е. поглощение димеров в этой области спектра не рассматривалось. Отметим, что параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия

находятся из подгонки рассчитанных значений коэффициента поглощения к экспериментальным. Поэтому, хотя теоретическое происхождение этих параметров вполне обосновано, их численным значениям нельзя приписывать абсолютный смысл. В дальнейшем, говоря о форме контура линии в крыле, следует иметь в виду это обстоятельство.

1. Условия эксперимента

Измерения спектра поглощения CO_2 в диапазоне $8000\text{--}8400\text{ см}^{-1}$ проводились с помощью измерительного комплекса, состоящего из Фурье-спектрометра IFS-125 HR и многоходовой вакуумной кюветы с базовой длиной 30 м [19]. Внутри кюветы установлена трехзеркальная оптическая система Уайта, состоящая из прямоугольного ($300 \times 500\text{ мм}$) и двух круглых зеркал диаметром 150 мм . Расстояние между зеркалами $27,83\text{ м}$. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа Osram мощностью 50 Вт . Регистрация излучения осуществлялась с помощью InSb-приемника, охлаждаемого жидким азотом. Перед началом измерений кювета откачивалась водокольцевым, а затем форвакуумными насосами до давления 10^{-2} мбар и регистрировался спектр пропускания откачанной кюветы, который впоследствии использовался в качестве базовой линии.

Спектр поглощения CO_2 (чистота 99,9%) был получен при четырех значениях давления: 396 , 612 , 801 и 1004 мбар со спектральным разрешением $0,06\text{ см}^{-1}$, и температурах 286 , 286 , 287 , 288 К соответственно. Давление углекислого газа определялось с помощью датчика Vacuubrand DVR-5, который обеспечивает измерение с погрешностью $\pm 1\text{ мбар}$. Температура измерялась с помощью трех термомпар, расположенных на двух концах и в середине кюветы. Точность измерения температуры составляла 1 К . Для увеличения соотношения сигнал-шум использовался фильтр и производилось усреднение 4500 интерферограмм.

В наших экспериментах по сравнению с [19] длина пути луча в кювете L была увеличена до $836,5\text{ м}$ для того, чтобы уверенно регистрировать слабое неселективное поглощение за кантом полосы CO_2 . При измерениях неселективного поглощения стабильность формы и амплитуды сигнала пропускания пустой кюветы (базовая линия) и кюветы с исследуемым газом является крайне важным фактором. Ранее нами в [20] при измерении континуального поглощения молекулы H_2O было показано, что стабильность базовой линии в единицах оптической плотности находится на уровне $\pm 0,003$.

Образец спектра приведен на рис. 1, а зависимость поглощения от давления в интересующем нас интервале показана на рис. 2.

Зависимость поглощения от квадрата давления для нескольких частот из этого интервала представлена прямыми линиями на рис. 3, которые свидетельствуют, что в этой части спектра поглощение является бимолекулярным.

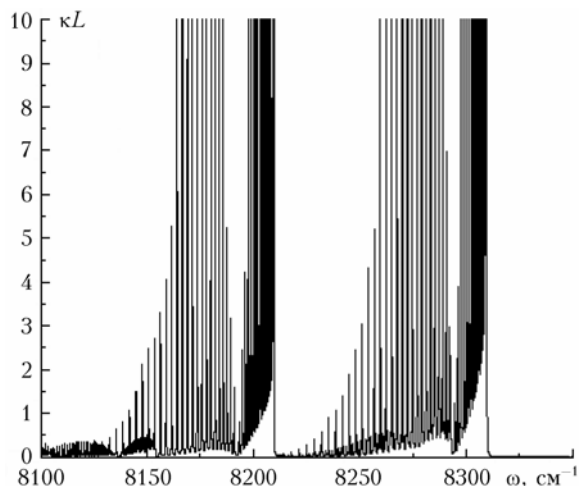


Рис. 1. Образец спектра CO₂, записанного с разрешением 0,1 см⁻¹ при температуре T = 290 К и давлении 801 мбар на длине пути 836,5 м

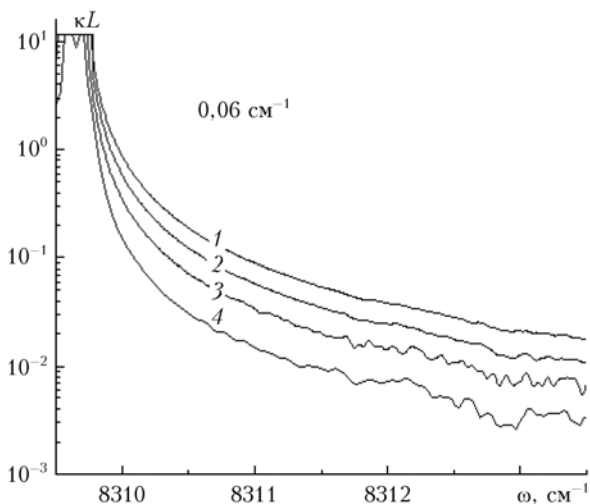


Рис. 2. Спектр CO₂ за кантом полосы 1,2 мкм (8300 см⁻¹) при разрешении 0,06 см⁻¹ для давлений: 1 – 1004; 2 – 801; 3 – 612; 4 – 396 мбар. Длина пути 836,5 м. Частота канта 8309,764 см⁻¹

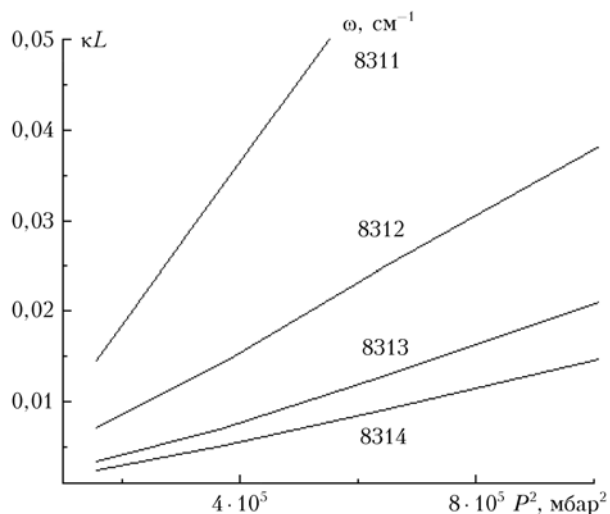


Рис. 3. Зависимость поглощения на нескольких частотах от квадрата давления

2. Детали расчета

Как уже говорилось, в настоящей статье поглощение углекислым газом в области 8000 см⁻¹ рассматривалось с точки зрения асимптотической теории крыльев линий [13, 21, 22] в предположении, что оно определяется в основном крыльями далеких линий мономера.

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

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

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

Θ – температура.

В выражении для коэффициента поглощения [13] имеются две группы параметров, относящиеся к классическому (управляющему движением центра масс) потенциалу межмолекулярного взаимодействия и к квантовому потенциалу (точнее, к разности квантовых энергий взаимодействия для уровней, связанных переходом). Классический потенциал взаимодействия CO₂–CO₂ взят в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами ε = 190 К, σ = 4 Å, использованными ранее для расчета термодинамических характеристик CO₂ [23]. Квантовый потенциал на определенном интервале расстояний параметризуется одночленом с обратной зависимостью от расстояния:

$$|\omega - \omega_j| = (C_{a_i}/r_{a_i})^{a_i}, \quad (2)$$

причем этому интервалу расстояний отвечает интервал изменения смещенных частот в контуре, следующий из соотношения (2).

Значения параметров находятся из сравнения экспериментальных коэффициентов поглощения с расчетными. При этом с целью упрощения процедуры подгонки выбираются спектральные интервалы, в которых, по возможности, поглощение определяется одним одночленом a_i. В целом, разность квантовых энергий взаимодействия аппроксимируется на разных интервалах межмолекулярного расстояния набором одночленов типа (2). В зависимости от рассматриваемого спектрального интервала для аппроксимации разности энергий взаимодействия требуется 2–3 одночлена. Полученный квантовый потенциал от температуры не зависит. В расчете коэффициент поглощения для данной линии на заданной частоте определяется тем или иным одночленом в зависимости от значения смещенной частоты.

Ранее при описании данных Burch [8, 9] для коэффициента поглощения в крыльях полос 1,4; 2,7; 4,3 и 15 мкм в [23–26] были получены параметры квантового потенциала a_i, C_{a_i}, D_{a_i}, которые затем

Таблица 1

Параметры квантового потенциала для различных полос CO₂

Полоса, мкм (см ⁻¹)	C ₅	D ₅	C ₈	D ₈	C ₁₆	D ₁₆	C ₂₀	D ₂₀	Переход
15 (800)	6,500	0,0005	7,600	0,0 ³ 665					(1,0 ⁰ ,0) → ^{v₂} (0,1 ¹ ,0)
4,3 (2400)	6,591	0,1847	6,722	0,0112	5,0368	0,0055			(0,0 ⁰ ,0) → ^{v₃} (0,0 ⁰ ,1)
2,7 (3800)			6,722	0,014	5,0369	0,0090	4,88	0,005	(0,0 ⁰ ,0) → ^{v_{1+v₃}} (1,0 ⁰ ,1)
1,4 (7000)			6,722	0,022	5,0369	0,0055			(0,0 ⁰ ,0) → ^{3v₃} (0,0 ⁰ ,3)

уточнялись (по мере уточнения спектроскопической информации) в [16, 17]. Программа расчета коэффициента поглощения с использованием HITRAN-2004 включена в информационную систему ATMOS (<http://atmos.iao.ru/>) и позволяет рассчитывать коэффициенты поглощения в полосе 4,3 мкм при произвольных температурах. В табл. 1 приведены параметры квантового потенциала, взятые из работы [17]. Они разные для разных полос, что говорит о различии контуров, как отмечено впервые в [9] и обсуждалось в [27]. Видно также, что значения параметров, определяющие разность энергий взаимодействия, $\Delta E_a \sim \Delta \omega_a = (C_a/R)^a$, практически одинаковы для переходов, имеющих одно и то же начальное состояние.

3. Результаты расчета

Полосы, рассматриваемые в нашем эксперименте и расчете, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики полос поглощения CO₂

Полоса, мкм	Область спектра, см ⁻¹	Переход
1,2	8300	(0,0 ⁰ ,0,1) → ^{v_{1+3v₃}} (1,0 ⁰ ,3,1)
1,2195	8200	(0,0 ⁰ ,0,1) → ^{v_{1+3v₃}} (1,0 ⁰ ,3,2)

Как видно, эти полосы отвечают одинаковым начальным состояниям, которые в то же время близки к начальным состояниям для трех полос в табл. 1. Мы рассмотрели предварительно данные [9] в крыле полосы 1,4 мкм (6990–7010 см⁻¹), чтобы учесть влияние изменения базы HITRAN (с HITRAN-2000 на HITRAN-2004) на параметры квантового потенциала. По сравнению с величинами, приведенными в табл. 1, при этом изменилась величина D₈, которая теперь равна 0,028. Рис. 4 показывает результаты сравнения полученных величин поглощения с экспериментальными [9]. В области 6992–6995 см⁻¹ поглощение определяется в основном одночленом с a = 8, в области 6997–7010 см⁻¹ — одночленом с a = 16. В первом случае эти частоты отвечают расстояниям от канта 4–7 см⁻¹, во втором — 9–20 см⁻¹.

Итак мы провели ряд расчетов поглощения, ориентируясь на полученные экспериментальные данные. При этом в качестве основного объекта для

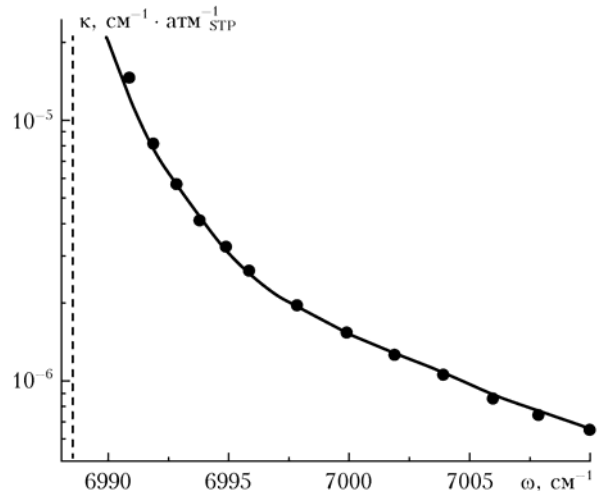


Рис. 4. Коэффициент поглощения в крыле полосы 1,4 мкм CO₂. Точки — эксперимент Burch et al. [9], кривая — настоящий расчет. Пунктиром обозначен кант полосы $\omega = 6988,655$ см⁻¹

подгонки параметров потенциала была выбрана запись спектра при давлении 1004 мбар и при разрешении 0,1 см⁻¹, так как в этом случае спектр за кантом был менее всего подвержен инструментальным погрешностям, а результаты измерений для разрешения 0,06 и 0,1 см⁻¹ практически идентичны. Результат можно видеть на рис. 5.

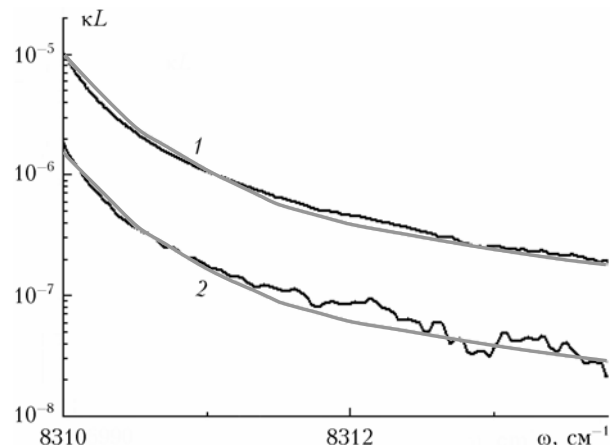


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения CO₂ при разных давлениях в области 8300 см⁻¹, черные кривые — экспериментальные данные, серые кривые — расчет; 1 — P_{CO₂} = 1004, 2 — 396 мбар, разрешение 0,06 см⁻¹, T = 290 К

Следует отметить, что в данном эксперименте измеренные значения коэффициента поглощения находятся ближе к краю полосы (до $2-3 \text{ см}^{-1}$), чем в случае полосы $1,4 \text{ мкм}$ [9], поэтому для их описания пришлось ввести еще два одночлена, описывающие поведение контура на малых смещенных частотах. Одночлен с $a = 16$ на расстояниях от канта, фигурирующих в данных измерениях, роли не играет. Параметры квантового потенциала, полученные при подгонке, следующие:

$$a = 4,0, C_4 = 5,0, D_4 = 0,18, \\ a = 5,0, C_5 = 6,5487, D_5 = 0,07.$$

В этом частотном интервале и одночлен с $a = 8,0$, $C_8 = 6,722$, $D_8 = 0,028$ еще не дает заметного вклада. Вид контура, использованного в расчетах, представлен на рис. 6.

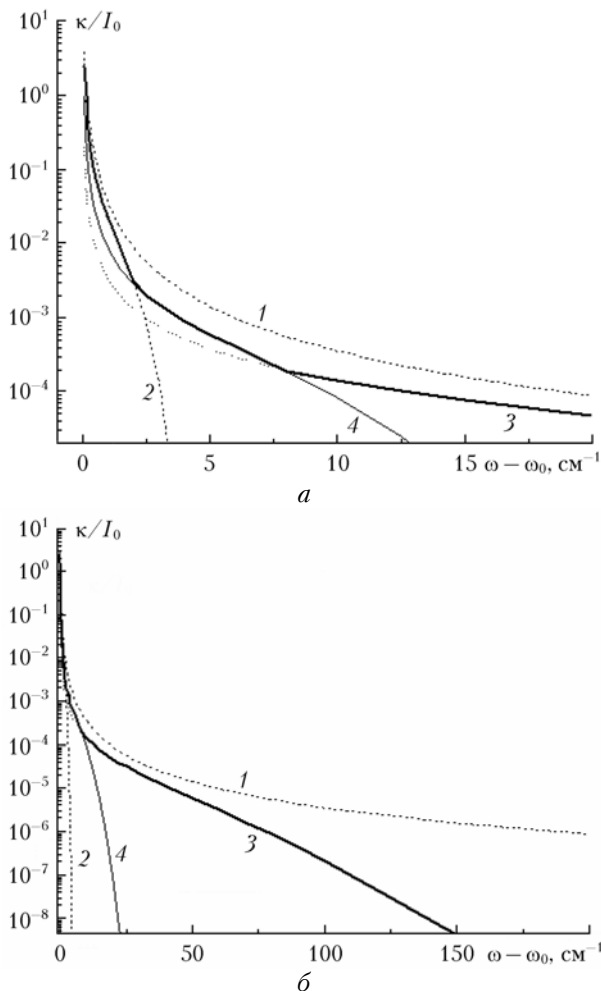


Рис. 6. Контур спектральной линии CO_2 в области 8300 см^{-1} для разных интервалов смещенных частот; черная кривая — результирующий контур, остальные кривые дают вклады одночленов; 1 — κ_{Lor} , 2 — κ_4 , 3 — κ_5 , 4 — κ_8 ; $P_{\text{CO}_2} = 1004 \text{ мбар}$, $T = 290 \text{ К}$

На рис. 7 показано влияние величины разрешения на коэффициент поглощения. Это влияние наиболее заметно при малых давлениях.

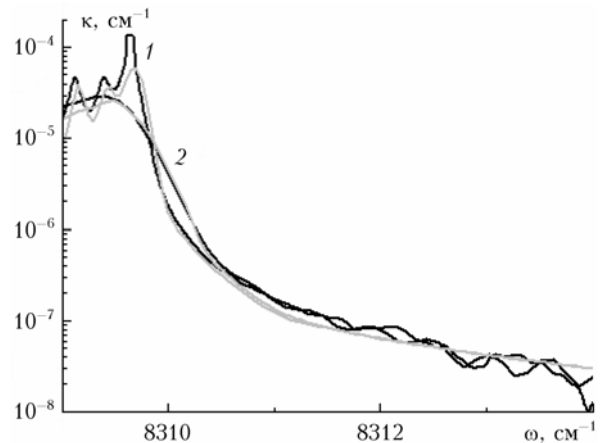


Рис. 7. Спектральная зависимость коэффициента поглощения CO_2 при разном разрешении в области 8300 см^{-1} ; черные кривые — экспериментальные данные, серые кривые — расчет; 1 — разрешение $0,1 \text{ см}^{-1}$; 2 — разрешение $0,5 \text{ см}^{-1}$; $P_{\text{CO}_2} = 396 \text{ мбар}$, $T = 290 \text{ К}$

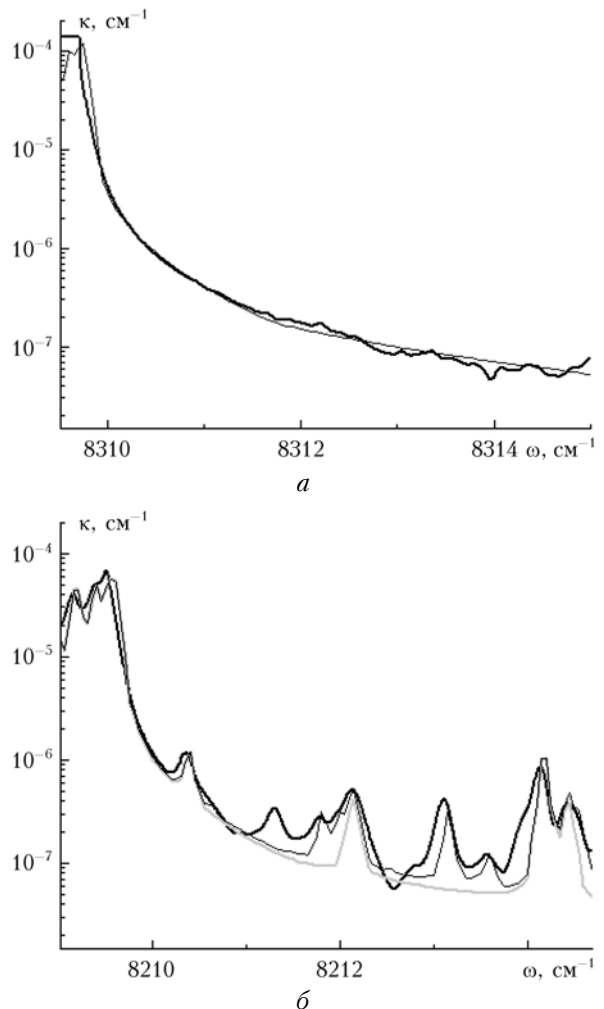


Рис. 8. Коэффициент поглощения CO_2 при самоуширении в крыльях полос в области 8300 см^{-1} (а) и 8200 см^{-1} (б); черные жирные кривые — экспериментальные данные, серые кривые — расчет с HITRAN-2004, тонкая черная кривая (б) — расчет с HITRAN-2012; $T = 290 \text{ К}$, $P_{\text{CO}_2} = 612 \text{ мбар}$

Полоса CO_2 вблизи 8200 см^{-1} , попадающая в исследуемый спектральный интервал, характеризуется тем же начальным состоянием, что и полоса 8300 см^{-1} . Расчет с параметрами, полученными для контура за кантом $8309,764 \text{ см}^{-1}$, для коэффициента поглощения вблизи 8209 см^{-1} , показал хорошие результаты (рис. 8). Отметим, что расчетные данные рис. 8, б получены с двумя версиями — HITRAN-2004 и HITRAN-2012. Последняя версия лучше воспроизводит экспериментальные данные.

Заклучение

В рамках асимптотической теории крыльев линий можно предположить, что полученные в работе экспериментальные и расчетные данные о коэффициенте поглощения CO_2 в крыльях двух полос в области 8000 см^{-1} являются источником новых сведений о форме контура спектральных линий при смещенных частотах, отвечающих нескольким десяткам полупиринов.

Хотя контур спектральных линий в крыле, вообще говоря, различен для разных полос [9], в [17, 27] было высказано предположение, что для полос, относящихся к одному и тому же начальному состоянию, параметры квантового потенциала оказываются близкими. Это предположение было подтверждено нами при рассмотрении полос 1,2 и $1,2195 \text{ мкм}$, относящихся к переходам в разные состояния Ферми-мультиплета. Данные, полученные в настоящей работе, вблизи канта чувствительны к меньшим смещенным частотам, чем данные для полосы $1,4 \text{ мкм}$ [9] с тем же начальным состоянием. Однако на соответствующих смещенных частотах квантовый потенциал описывается близкими параметрами.

Исследование поглощения в крыльях других полос CO_2 могло бы предоставить более подробные сведения о поведении квантового потенциала в той или иной области межмолекулярных расстояний. Полученное при этом выражение для контура спектральных линий при больших смещенных частотах может быть полезно для расчетов пропускания излучения в окнах прозрачности атмосфер, содержащих CO_2 .

Авторы выражают искреннюю благодарность И.В. Пташнику за полезные обсуждения.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 13-05-00382-а, 11-02-93112-а и проектом РАН III.9.7.

1. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2011. V. 112, N 8. P. 1286–1303.
2. Winters B.H., Silverman S., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the $4,3 \mu$ band of CO_2 // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1964. V. 4, N 4. P. 527–537.
3. Menoux V., LeDoucen R., Boissoles J., Boulet C. Line shape in the low-frequency wing of self- and N_2 -broadened $\text{v}_3 \text{CO}_2$ 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., Filippov N.N. Influence of the line interference on the vibra-

- tion-rotation band shapes // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1984. V. 31, N 6. P. 521–543.
5. Lamouroux J., Tran H., Laraia 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 $1.5\text{--}2.3 \mu\text{m}$ region // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2010. V. 111, N 15. P. 2321–2331.
6. Stefani S., Piccioni G., Snels M., Grassi D., Adriani A. Experimental CO_2 absorption coefficients at high pressure and high temperature // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2013. V. 117. P. 21–28.
7. Tran H., Boulet C., Stefani S., Snels M., Piccioni G. Measurements and modelling of high pressure pure CO_2 spectra from 750 to 8500 см^{-1} . 1–central and wing regions of the allowed vibrational bands // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2011. V. 112, N 6. P. 925–936.
8. 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 см^{-1} ($9.1\text{--}5.5 \mu\text{m}$) // *J. Opt. Soc. Amer.* 1971. V. 61, N 4. P. 499–503.
9. 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.
10. Vigasin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* / Eds. C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin. Dordrecht: Kluwer, 2003. P. 23–47.
11. 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.
12. 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.
13. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
14. 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.
15. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения света в крыле полосы $4,3 \text{ мкм}$ CO_2 // *Изв. вузов. Физ.* 1980. Вып. 10. С. 106–107.
16. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Спектральное поведение коэффициента поглощения в полосе $4,3 \text{ мкм}$ CO_2 в широком диапазоне температур и давлений // *Оптика атмосфер. и океана* 1992. Т. 5, № 9. С. 939–946.
17. 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.
18. 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.
19. Пономарев 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.
20. 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. and Radiat. Transfer*. 2013. V. 120. P. 23–35.

21. *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.
22. *Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B.* Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
23. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 930 с.
24. *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.
25. *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.
26. *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. № 5. С. 105–108.
27. *Клиmeshина Т.Е., Родимова О.Б.* Изменение контура линии в крыле от полосы к полосе в случае H₂O и CO₂ // *Оптика атмосф. и океана.* 2013. Т. 25, № 1. С. 18–23.

T.E. Klimeshina, T.M. Petrova, O.B. Rodimova, A.A. Solodov, A.M. Solodov. **The CO₂ absorption near band heads in the 8000 cm⁻¹ region.**

The CO₂ absorption is measured in the 8000 cm⁻¹ region, calculation of the absorption coefficient is performed using the asymptotic line wing shape theory with fitting to the experimental data. Calculated coefficient values agree well with the measured data. According to the line wing theory the absorption in the band wings is conditioned by the wings of the strong lines of the near band. Within the framework of the theory, experimental and calculated data on the CO₂ absorption coefficient in the wings of two bands in the 8000 cm⁻¹ region can provide the information about the line shape at frequency detunings corresponding to several tens 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. The expression of the spectral line shape at large frequency detunings may be useful for modeling the radiative transfer in the atmospheric windows of the planets with significant CO₂ content.