

В.Ф. Головки

Расчет спектров поглощения двуокиси углерода в широких спектральных интервалах

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 13.08.2001 г.

Несколько неожиданная гипотеза Ферми-распределения флуктуаций фотонов, связанных с двухуровневой системой, выбрана для объяснения экспоненциальной формы контура линии поглощения в далеких крыльях. Предпочтение отдается исследованиям свойств прямого взаимодействия излучения с веществом, находящимся в случайном тепловом движении, а не влиянию межмолекулярного взаимодействия на форму контура линии. Получена простая экспоненциальная форма далеких крыльев линий поглощения. Представлены примеры моделирования поглощения в широких спектральных интервалах от 442 до 9648 см⁻¹ как для чистого углекислого газа, так и для его смесей CO₂-Y с различными уширяющими газами Y, где Y – одна из нижеперечисленных молекул: N₂, H₂, He, Ne, Ar, Xe.

1. Введение в проблему и краткий обзор

Подлорентцевский характер поглощения в далеких крыльях обнаружен для многих молекул, например он изучался для углекислого газа CO₂ Витерсом, Бенедиктом и Сильверманом [1] (см. также более ранние ссылки, упомянутые в [1]). Детальное экспериментальное исследование этой проблемы в широких спектральных интервалах 2400–7110 см⁻¹ для молекулы CO₂ выполнено Берчем и др. [2]. В [1] контур далеких линий описан в экспоненциальном виде, и тогда не существовало ни одного теоретического объяснения такому поведению.

Многие исследователи (например, [3–7]) применяли экспоненциальную форму в различных приложениях и полуэмпирических обработках при расчетах поглощения в окнах прозрачности или в далеких крыльях молекул с под- или надлорентцевским поведением. Существует много ранних [8–17] и недавних [18–21] теоретических объяснений экспоненциальной формы или быстрого спада поглощения в далеких крыльях. В упомянутых выше теоретических работах использовались различные подходы и идеи. Среди них – гипотезы случайных столкновений и флуктуаций частоты, которые вели к гауссовой форме [9]; теория возмущений, результатом которой явился так называемый «обобщенный контур линии» [12–14] с экспоненциальным поведением в крыльях; кинетические уравнения и метод релаксационной матрицы Фано, которые приводят к интерференции линий [10, 11, 15, 16] или к эффекту смешивания линий; метод Фано [22] и квазистатистическая теория Розенкранца [23], которые также ведут к интерференции линий [19–21] в далеких крыльях; идея конечного времени продолжительности столкновений [24], что также дает экспоненциальную спектральную зависимость [15, 16]. Все эти подходы можно разделить на две

группы, одна из них приспособливает контур отдельной линии, например, СКД-функция [7], «обобщенный контур линии» [12–14], а вторая ведет к смешиванию или интерференции линий в далеких крыльях.

Первая группа кроме упомянутых работ [7, 12–14] включает также исследования, выполненные Твороговым, Несмеловой, Родимовой и Фоминым [25–29], которые фактически обосновывают модифицированный («обобщенный») контур отдельной линии и рассматривают многочисленные примеры его применения. Конечно, упомянутые выше ссылки не исчерпывают огромного списка работ, которые прямо или косвенно связаны с этой проблемой. В монографии Несмеловой, Родимовой и Творогова [28] (см. также [25, 29]) использовался метод пространственной дисперсии в корреляционной функции, формирующей контур линии. Чтобы описать сложные спектры различных молекул единым образом, авторы [27, 28] вынуждены прийти к определению температурной и частотной зависимости эффективного межмолекулярного потенциала, который входит в экспоненту. Ясный физический смысл этой экспоненциальной формы как статистической экспоненты Гиббса (Больцмана) можно найти в [29].

Несомненно, учет статистического межмолекулярного взаимодействия в случайной среде является важным элементом в теории контура линии. Однако, на наш взгляд, формирование контура во многом обусловлено локальными неравновесными процессами, а неравновесная статистическая теория еще далека от своего завершения (см., например, [30]). Вполне возможно, что на квантовом уровне в приложении к элементарным системам она приведет к простому результату.

Вероятно, что электромагнитное поле должно включаться в рассмотрение, и даже нелинейные процессы при его распространении в среде могут иметь место в окнах прозрачности при малых интенсивностях

[31, 32]. В молекуле воды большое нелинейное поглощение может вести к огромному надлорентцевскому эффекту [31] в инфракрасных спектрах. Можно предположить, что в CO_2 оно значительно меньше, и в этой молекуле обнажаются свойства подлорентцевского контура и общеизвестные проблемы далеких крыльев.

В данной статье оспаривается общепринятое мнение о том, что дисперсионный (лорентцевский) контур ввиду над- и подлорентцевского поведения не пригоден для описания молекулярного поглощения. Лорентциан играет огромную роль в теории контура линий. Например, контур [1] является произведением экспоненциального и лорентцевского выражений. Надлорентцевское поглощение парами воды получено нелинейной техникой, имеющей дело с производением лорентцевских множителей [30, 31]. Более того, большое число попыток рассчитать быстрый подлорентцевский спад, основанных на методе Розенкранца [22], является не чем иным, как способом получения модифицированного контура Лорентца.

На протяжении почти сорока лет в различных статьях и монографиях (некоторые из них упомянуты здесь) выдвигалось много противоречивых идей, но загадка экспоненциальных крыльев, сформулированная в [1], на наш взгляд, окончательно не решена. В данной статье предполагается подход к этой проблеме с иной стороны. Вводится гипотеза фотонных флуктуаций, связанных с элементарной двухуровневой системой, и используется нелинейное поглощение, но в отличие от работ [30, 31] принимается во внимание влияние далеких крыльев. Моделирование коэффициента поглощения основывается на экспериментальных работах [1, 2, 33], посвященных исследованию поглощения CO_2 с разными уширяющими газами [1, 2, 33] в различных спектральных интервалах [2]. Частично подобные цели глобального описания CO_2 поглощения внутри окон прозрачности 4,3; 2,7 и 1,4 мкм преследовались в [12–14] и в двух монографиях [27, 28]. Результаты применения подобных идей в случае сужения контура линии при высоких давлениях приведены в [34].

2. Экспоненциальная форма крыльев линий

По-видимому, не вызывает возражений тот факт, что система, состоящая из электромагнитного поля, распространяющегося в веществе, и самого вещества подвержена разного рода флуктуациям и является предметом изучения статистической механики и термодинамики равновесных и неравновесных систем. В дальнейшем нас будут интересовать возможные флуктуации фотонов, связанные с элементарной двухуровневой системой отдельной молекулы. Будем считать, что такие флуктуации характеризуются свойством насыщения и с данной двухуровневой системой не может быть связано более чем N фотонов. Допустим также, что число фотонов меньше чем N не сможет создать флуктуацию со свойствами, нужными для взаимодействия с двух-

уровневой системой. Таким образом, данные возможные флуктуации, стимулирующие энергетические переходы в двухуровневой системе, подчиняются статистике Ферми в случае теплового равновесия с термостатом.

Совокупность частиц со статистикой Ферми характеризуется уровнем Ферми, т.е. тем состоянием, в котором тепловые возмущения отсутствуют при стремлении абсолютной температуры к нулю. Будем считать, что для монохроматического излучения с частотой ω , равной резонансной частоте ω_i двухуровневой системы i , тепловые возмущения в этих условиях не наблюдаются. Тогда при прохождении излучения с расстроенной частотой $\delta\omega_i = \omega - \omega_i = |\delta\omega_i|$, для его связи с двухуровневой системой необходим эффект теплового возмущения с распределением

$$\bar{n}_i = 1 / [\exp(Nhc|\delta\omega_i|/kT) + 1], \quad (1)$$

если $\omega > \omega_i$. Для случая $\omega = \omega' < \omega_i$ тепловые возмущения распределены по закону

$$\bar{n}_i' = 1 - \bar{n}_i. \quad (2)$$

Обозначения величин в (1), (2) являются стандартными: h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Захват фотонов двухуровневой системой (детальная дискуссия имеется в [34]) осуществляется при поглощении с вероятностью, пропорциональной распределениям (1), (2). Для перехода к нормированной функции распределения в выражения (1), (2) необходимо ввести коэффициент 2, а множитель в поглощении для отдельной линии следует представлять как $2\bar{n}_i$ и $2(1 - \bar{n}_i)$ соответственно для правого $\omega > \omega_i$ и левого $\omega < \omega_i$ крыльев линии i .

Если следовать методу вывода Ландау и Лифшица [35], то статистическая сумма Ω_i с переменным числом частиц n_i в состоянии i определяется как

$$\Omega_i = -kT \ln \sum_{n_i} \{\exp[(\mu_i - \epsilon_i)/kT]\}^{n_i}. \quad (3)$$

Энергия системы ϵ_i в состоянии i выражается через число фотонов флуктуации, т.е. $\epsilon_i = Nhc\omega$ и, так же как и химический потенциал рождения флуктуации N фотонов, рассчитанный на одну флуктуацию, $\mu_i = Nhc\omega_i$. Из выражения (3) также можно получить соотношение (1).

Для наглядности известное графическое представление ферми- и антиферми-факторов, соответственно \bar{n}_i и $1 - \bar{n}_i$, приведено на рис. 1,а. Сплошная кривая на рис. 1,б показывает распределение тепловых возмущений для различных расстроенных частот. Правое крыло сплошной кривой можно интерпретировать как присутствие «частичных» тепловых возмущений в системе, а левое крыло как наличие «дырочных» возмущений. Остается без интерпретации пунктирная часть кривой на рис. 1,б. Для резонансной частоты, $\omega = \omega_i$, отрезки сплошной и пунктирной кривых на рис. 1,б равны. В этой точке можно предположить, как обычно, что индуцированные поглощение и испускание фотонов

в двухуровневой системе, которая связана с N -фотонной флуктуацией, происходят равновероятно. Если переходить на язык геометрической оптики, то разумно предположить, как один из возможных вариантов, что пунктирная часть кривой связана с отклонением (рефракцией) электромагнитных лучей. Известно, что молекулярная рефракция вещества обусловлена поляризацией вещества, а согласно [31] так называемая рефракционная функция может иметь дело с изменением плотности фотонов в полостях вещества.

Таким образом, если флуктуация из N фотонов связана с i -й двухуровневой системой, то число n_i в выражении (3) равно единице и сплошная и пунктирная кривые на рис. 1,б связаны соответственно с функциями поглощения и рефракции, так что для любых частот эти две функции в сумме дают единицу. Ясно, что нормировка этих функций (см. рис. 1,б) не имеет отношения к общему числу фотонов в выбранном объеме, так как обсуждение касается только усреднения по определенному типу флуктуаций фотонов, связанных с двухуровневой системой i . Уровень Ферми как верхний заполненный уровень энергии здесь также не имеет смысла.

Распределение (1) можно бы интерпретировать как результат статистической теории контура линии, если бы параметр N в выражении (1) равнялся единице, что не обязательно. Для далеких крыльев линий выражения (1), (2) вырождаются в экспоненци-

альный множитель. В таком виде, кроме упомянутых работ [28, 29], он фактически применялся также в статье [33] и как множитель в димерной теории непрерывного поглощения водяного пара – в работе Арефьева и Дианова-Клокова [36]. Все результаты, которые ориентировались на такой экспоненциальный множитель, отличаются хорошим восстановлением температурной зависимости поглощения радиации, например углекислым газом [19, 21, 28, 29].

В отличие от [25–29] нам не нужно прибегать к температурно-зависимому эффективному межмолекулярному потенциалу, чтобы описать все многообразие поглощения различных газов с различными уширителями, так как для этих целей в данном подходе служит член с нелинейным поглощением. Числитель в аргументе экспоненты (1) не зависит от температуры и типа молекул. Экспериментальные данные Докучаева и др. [33] частично подтверждают последнее заключение, так как логарифм поглощения углекислым газом в смесях с различными уширяющими благородными газами в окнах прозрачности представляется параллельными кривыми.

Наиболее просто данную гипотезу можно проверить, исследуя температурную зависимость поглощения углекислым газом в смеси с гелием за кантом полос ν_3 или $3\nu_3$ (рис. 2,б). В отличие от чистого углекислого газа (рис. 2,а) его смесь с гелием не дает

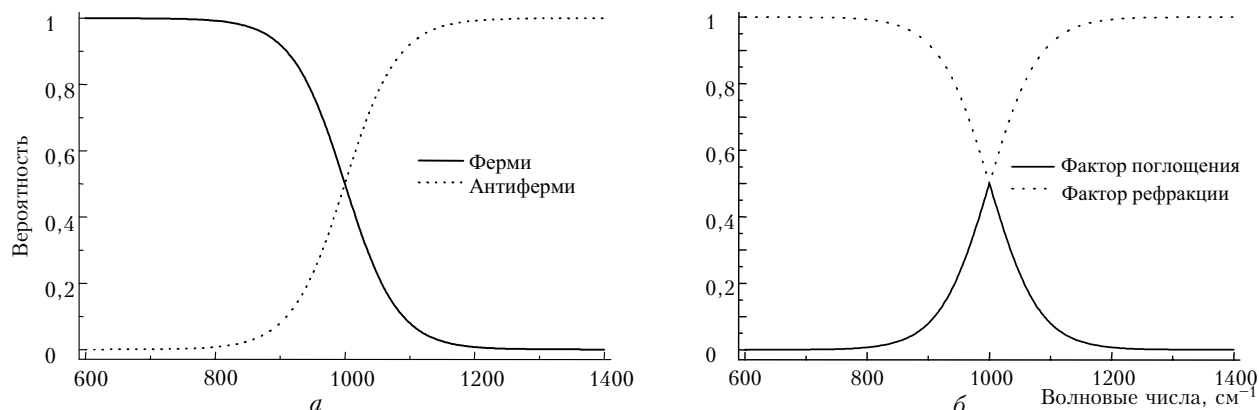


Рис. 1. Графическое представление: а – ферми- и антиферми-функций распределения (выражения (1) и (2) соответственно); б – фактор-функции поглощения и рефракции. Центр изолированной линии расположен при $\omega_i = 1000 \text{ см}^{-1}$, параметр $N = 5$, $T = 294 \text{ К}$

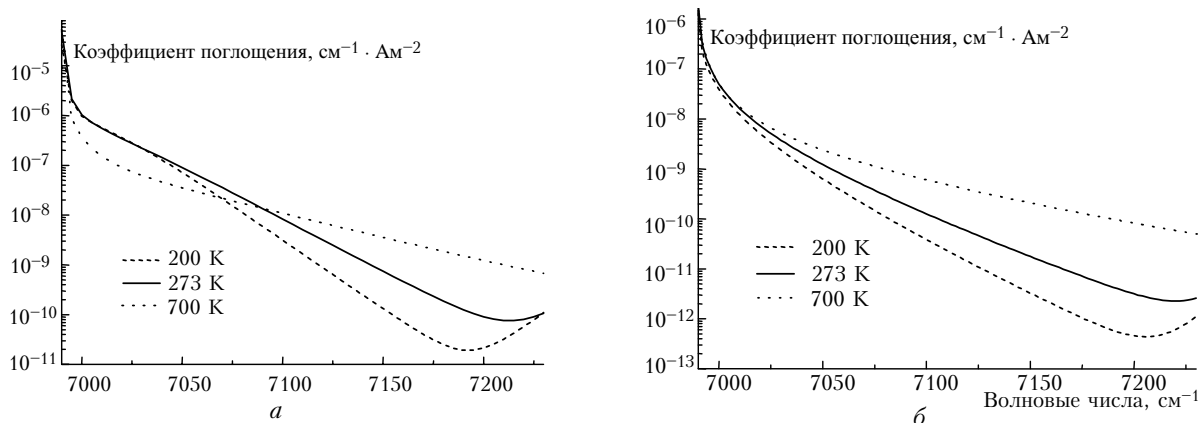


Рис. 2. Качественная иллюстрация температурной зависимости рассчитанных спектров поглощения CO₂ для трех температур за кантом $3\nu_3$ полосы 7000 см^{-1} (1,4 мкм): а – самоуширение CO₂-CO₂; б – уширение гелием CO₂-He

сложной отрицательной и положительной зависимости от температуры, как это видно на разных спектральных участках кривых (см. рис. 2, а). Отрицательная температурная зависимость наблюдается в области близких крыльев линий, где вклад нелинейного поглощения существен. В далеких крыльях линий температурная зависимость определяется экспоненциальным множителем в выражениях (1), (2), и она является положительной. Сложный характер температурной зависимости для чистого CO_2 наблюдался в работе Артмана и Перена [37].

3. Расчет в различных спектральных интервалах

Расчет поглощения углекислым газом с разными уширяющими газами He, N_2 и CO_2 в сравнении с вычислениями по лорентцевскому контуру приведен на рис. 3. Спектральный интервал определяется только

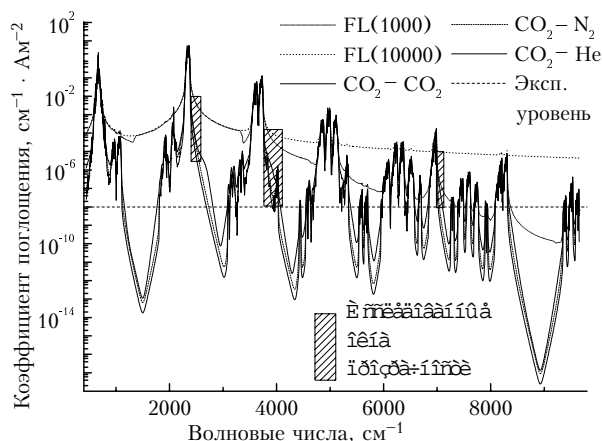


Рис. 3. Спектры CO_2 молекулы в области $442\text{--}9648\text{ см}^{-1}$ ($T = 296\text{ К}$). Два спектра с лорентцевским контуром рассчитаны с крыльями линий 10000 и 1000 см^{-1}

протяженностью используемого банка данных GEISA [38] (те же пределы и для базы данных HITRAN [39]). Это первая попытка рассчитать поглощение в таком широком спектральном интервале. Интенсивно исследовались лишь отмеченные на рис. 3 сравнительно узкие спектральные области. Многие из них являются недоступными для наблюдений, так как ввиду слабости сигнала измерения должны проводиться при больших давлениях, и поглощение, индуцированное давлением, во многом покрывает диапазоны с его слабым проявлением. Следовательно, экстраполяция спектра на эти области (см. рис. 3) представляет особый интерес.

Совпадение рассчитанных и измеренных данных подтверждает разумную форму представленного контура линии. Особенно интересно, что поглощение углекислого газа в смеси с гелием хорошо описывается в отмеченных окнах прозрачности (рис. 4, 5), если в качестве полуэмпирического значения в выражениях (1), (2) значение параметра N равно пяти. Кроме этого параметра согласно дискуссии в работе [34]

также фактор $1/20$ введен в расчетах для далеких крыльев линий с лорентцевским контуром и с обычной столкновительной полушириной. Значения полуширины для смеси CO_2 с гелием выбирались как $\gamma_{\text{CO}_2\text{-He}} = 0,52 \gamma_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$, что почти совпадало с измеренным значением $\gamma_{\text{He}} = 0,59 \gamma_{\text{N}_2}$ [2]. Значения полуширин линий γ_{N_2} брались из базы данных GEISA-97 [38].

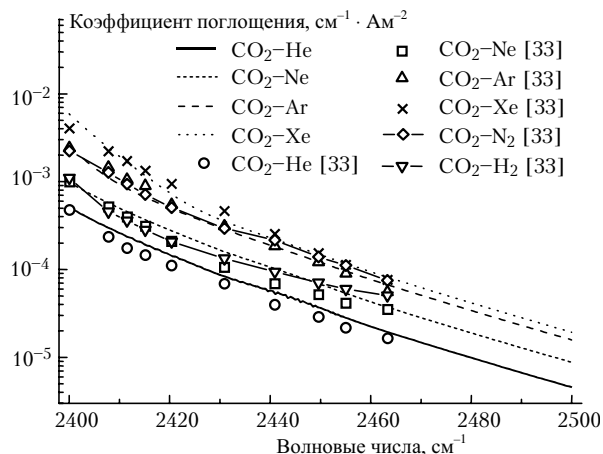


Рис. 4. Сравнение рассчитанных и измеренных [33] данных. Расчет для CO_2 поглощения в смесях с инертными газами выполнен с экспоненциальной формой кривой с экспонентой $5Nhc\delta\omega_i/kT$

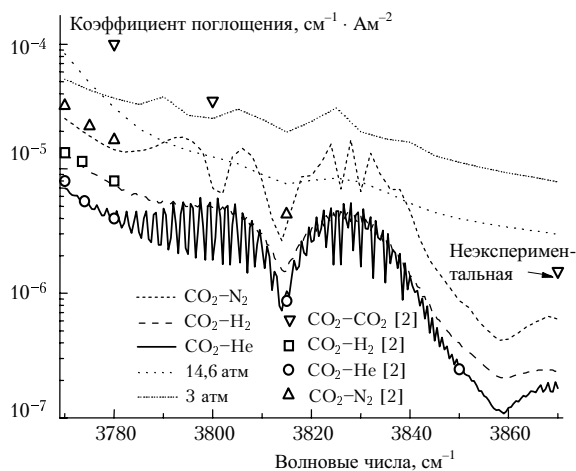


Рис. 5. Восстановление поглощения в смесях $\text{CO}_2\text{-Y}$, где Y — одна из молекул уширяющих газов He, H_2 , N_2 , CO_2 , в области $3780\text{--}3870\text{ см}^{-1}$ вблизи полосы $2,7\text{ мкм}$

По-видимому, экспоненциальная форма контура линии обязана, прежде всего, свойствам взаимодействия излучения с веществом, находящимся в тепловом движении, и в меньшей мере зависит от межмолекулярного взаимодействия, так что рассмотренный здесь контур линии сохранит свои основные черты также в идеальном атомном или молекулярном газе. Данный вывод подтверждается анализом экспериментальных данных Докучаева и др. [33], так как экспоненциальные крылья линий поглощения представляются параллельными кривыми для смесей CO_2 с различными уширяющими инертными газами (см. рис. 4). Отклонения замечены для смесей с двухатомными молекулами

азота N_2 и водорода H_2 (см. рис. 4), которые можно объяснить дополнительным гипотетическим нелинейным поглощением, почти отсутствующим для смесей с одноатомными благородными газами.

Несмотря на столь простую форму далеких крыльев линий, поглощение в смеси CO_2 -He хорошо восстанавливается во всех окнах прозрачности (см. рис. 3). В целом это подтверждает разумный характер приближения изолированной линии. Для других уширяющих инертных газов требуется изменение только столкновительной полуширины в контуре Лорентца, и можно утверждать, что поглощение в далеких крыльях описывается с помощью одного дополнительного параметра ζ в выражении $\gamma_{CO_2-Y} = \zeta_Y \gamma_{CO_2-N_2}$. Их значения приведены в таблице совместно с экспериментальными значениями, полученными в работе Берча и др. [2] и определяющими лорентцевскую полуширину в центральной части контура.

Значения коэффициентов ζ_Y , входящих в выражения для полуширин $\gamma_{CO_2-Y} = \zeta_Y \gamma_{CO_2-N_2}$ для расчета поглощения по контуру Лорентца в центральной части контура и в далеких крыльях. Экспериментальные значения коэффициентов Берча и др. [2] соответствуют резонансной области. Лорентцевская полуширина $\gamma_{CO_2-N_2}$ имеет общепринятую линейную зависимость от давления

Y	Далекие крылья	Берч и др. [2]
He	2,2	-
CO_2	2,7	1,2
N_2	1,7	1,0
Ar	1,8	0,78
O_2	-	0,82
H_2	1,0	1,41
Ne	1,0	-
He	0,52	0,59

Интересно отметить, что отношения параметров ζ_Y для $Y = He, N_2, CO_2$ в далеких крыльях приблизительно соотносятся между собой как квадраты экспериментальных значений [2], определенных в центральной части контура. Эти соотношения для смеси CO_2 - CO_2 исследованы и для других окон прозрачности (рис. 5, 6), где также наблюдается разумное согласие рассчитанных и измеренных коэффициентов поглощения. Такая зависимость, на наш взгляд, говорит о существенно нелинейных процессах, которые могли бы иметь место в контуре, обусловленном далекими крыльями [34], так как вряд ли эта закономерность является результатом тройных и других многочастичных столкновений при сравнительно небольших давлениях. Подобная закономерность выявлена Берчом и др. [40-42] как соотношение для величин континуального поглощения в чистых парах воды и в его смеси с азотом. Полуширина самоуширения паров воды в 3-5 раз больше, чем полуширина при уширении азотом, в то время как для континуального поглощения это соотношение больше в 13-25 раз, т.е. приблизительно равно квадрату обычного увеличения.

Поглощение CO_2 с уширяющими двухатомными молекулами CO_2, N_2, H_2 происходит благодаря воз-

можному дополнительному нелинейному поглощению, которое, с одной стороны, мало по сравнению с таковым в молекуле воды и дает возможность проявиться

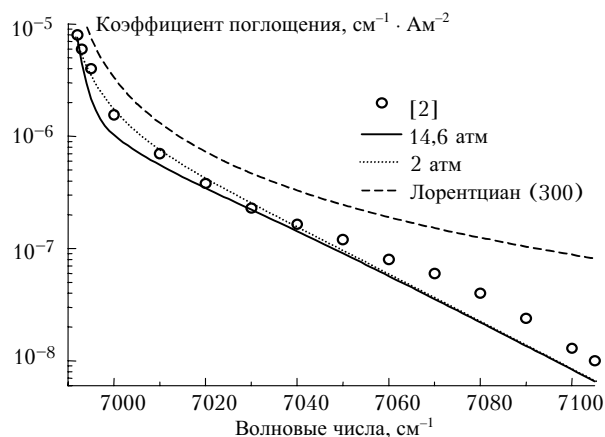


Рис. 6. Восстановление CO_2 - CO_2 поглощения в области 6995-7110 cm^{-1} за кантом полосы 1,4 μm для двух давлений — 2 и 14,6 атм

далеким крыльям линий, а, с другой стороны, объясняет избыточное поглощение по сравнению с параллельным ходом кривых (см. рис. 4). Вместе с тем его параметризация недостаточно однозначна, и, например, в работе [43] более детально рассмотрена возможная зависимость этого поглощения от давления активного газа, что меняет параметризацию. В отличие от расчетов в молекуле воды [31] хорошее восстановление поглощения наблюдается для нелинейного взаимодействия с меньшим разрешением, достигающим десятки обратных сантиметров. В работе [31] для молекулы воды оно принимало значение нескольких обратных сантиметров.

Заключение

Экспоненциальный спад поглощения в далеких крыльях получен как результат теплового равновесия возможных фотонных флуктуаций, связанных с двухуровневой системой. Как следствие теплового воздействия, настоящие идеи близки к работам [19, 21, 25-29], где наблюдается хорошее восстановление температурной зависимости поглощения в крыльях линий при рассмотрении тепловых множителей в теории. Достигнута простота в описании спектров инертных газов с параметром N , равным пяти, что является эмпирическим фактом. Нам не требовалось вводить понятие эффективного межмолекулярного потенциала, зависящего от температуры, так как использовались представления о существовании нелинейного поглощения [31], взявшего на себя поправки в поглощении CO_2 в смесях со сложными молекулами в качестве уширяющих газов. Вместе с тем в данный момент нет однозначного представления параметров такого взаимодействия, и желательны дальнейшие исследования, например зависимости его параметров от давления. Хотя тепловое (случайное) движение является существенным в установлении экспоненциального

поведения контура далеких крыльев линий и используется квантовое элементарное представление двухуровневой системы, нами не привлекались идеи статистической теории, и, так же как и в другой нашей работе [34], приоритет отдавался лорентцевскому контуру, отражающему волновой характер взаимодействия электромагнитного поля с веществом. Это означает, что межмолекулярное взаимодействие не считается универсальным средством при решении проблем контура линии в далеких крыльях, и, по существу, отдается предпочтение ударной теории прерывания фазы Лорентца, Ленца и Вайскопфа во всем спектральном диапазоне смещения частот. В то же время межмолекулярное взаимодействие должно играть главную роль в эффектах поглощения, индуцированного давлением.

Автор выражает благодарность коллегам С.Н. Михайленко, В.И. Перевалову, А.В. Никитину, А.А. Чурину и С.А. Ташкуну за помощь и консультации при выполнении работы.

1. *Winters B.H., Silverman S., and Benedict W.S.* Line Shape in the Wing Beyond the Band Head of the 4.3 mm Band of CO₂ // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1964. V. 4. P. 527–537.
2. *Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., and Bartry C.E.* Absorbing of Infrared Radiant Energy by CO₂ and H₂O. IV. Shapes of Collision-Broadened CO₂ Lines // *J. Opt. Soc. Amer.* 1969. V. 59. № 3. P. 267–280.
3. *Арефьев В.Н., Дианов-Клоков В.И., Радионов В.Ф., Сузов Н.И.* Лабораторные измерения ослабления излучения CO₂-лазера чистым водяным паром // *Оптика и спектроскопия.* 1975. Т. 39. № 5. С. 982–983.
4. *Булашин М.О., Булычев В.П., Гранский П.В., Коузов А.П., Тонков М.В.* Исследование функции пропускания CO₂ // *Проблемы физики атмосферы.* Вып. 13. / Под ред. К.Я. Кондратьева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. С. 14–24.
5. *Roberts R.E., Selby J.E.A., and Biberman L.M.* Infrared continuum absorption by atmospheric water vapor in the 8–12 mm window // *Appl. Opt.* 1976. V. 15. № 9. P. 2085–2090.
6. *Москаленко Н.И., Зотов О.В.* Новые экспериментальные исследования и уточнение функции спектрального пропускания углекислого газа: параметры линий // *Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. океана.* 1977. Т. 13. № 5. С. 488–498.
7. *Clough S.A., Kneizys F.X., and Davies R.W.* Line shape and the water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23. P. 229–241.
8. *Fomin V.V. and Tvorogov S.D.* Formation of the wing contour of spectral lines broadened by foreign gas: analysis of exponential decrease of continuous absorption beyond the band of 4.3 mm band of CO₂ // *Appl. Opt.* 1973. V. 12. № 3. P. 584–589.
9. *Гальцев А.П.* Определение функции корреляции флуктуации частоты по измерениям поглощения в далеких крыльях линий // *Оптика и спектроскопия.* 1974. Т. 36. № 2. С. 309–314.
10. *Тонков М.В., Филиппов Н.Н.* Теория контура колебательно-вращательных линий в газах // *Оптика и спектроскопия.* 1979. Т. 46. № 2. С. 249–255.
11. *Тонков М.В., Филиппов Н.Н.* Влияние взаимодействий молекул на форму колебательно-вращательных полос в спектрах газов. Свойства спектральной функции // *Оптика и спектроскопия.* 1983. Т. 54. № 5. С. 801–806.
12. *Телегин Г.В., Фомин В.В.* О возможности аналитической аппроксимации формы линии в колебательно-вращательных спектрах молекул. Препр. / *Институт оптики атмосферы (Томск).* 1979. № 26.
13. *Телегин Г.В., Фомин В.В.* Расчет коэффициентов поглощения в спектре CO₂. Периферия полос 4,3; 2,7; 1,4 мкм // *Оптика и спектроскопия.* 1980. Т. 49. № 4. С. 668–675.
14. *Телегин Г.В., Фомин В.В.* Восстановление температурных вариаций эффективного межмолекулярного потенциала из спектральных измерений поглощения инфракрасного излучения // *Ж. физ. химии.* 1983. Т. 57. № 7. С. 1723–1727.
15. *Boulet C., Robert D., and Galatry L.* On calculation of the molecular line shape in the wings // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1978. V. 20. № 4. P. 371–377.
16. *Boulet C., Robert D., and Galatry L.* Influence of finite duration of collisions on the infrared line shape // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 1. P. 751–769.
17. *Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., and Filippov N.N.* Influence of line interference on the vibration-rotation band shapes // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1984. V. 31. № 6. P. 521–543.
18. *Filippov N.N. and Tonkov M.V.* Kinetic theory of band shapes in molecular spectra of gases: Application to band wings // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. № 9. P. 3608–3619.
19. *Ma O. and Tipping R.H.* The distribution of density matrices over potential energy surfaces: Application to the calculation of the far-wing line shapes for CO₂ // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. № 9. P. 3386–3399.
20. *Ma O. and Tipping R.H.* The averaged density matrix in the coordinate representation: Application to the calculation of the far-wing line shapes for H₂O // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 1. P. 1–13.
21. *Ma O. and Tipping R.H.* Theoretical far-wing line shape and absorption for high-temperature CO₂ // *Appl. Opt.* 1999. V. 38. № 3. P. 599–604.
22. *Fano U.* Pressure Broadening as Prototype of Relaxation // *Phys. Rev.* 1963. V. 131. № 1. P. 259–268.
23. *Rosenkranz P.W.* Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. № 12. P. 6139–6144.
24. *Smith E.W., Giraud V., and Cooper J.* A semiclassical theory for spectral line broadening in molecules // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. № 4. P. 1256–1267.
25. *Творогов С.Д., Несмелова Л.И.* Радиационные процессы в крыльях полос атмосферных газов // *Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. океана.* 1976. Т. 12. № 6. С. 627–633.
26. *Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В.* Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
27. *Фомин В.В.* Молекулярное поглощение в инфракрасных окнах прозрачности. Новосибирск: Наука, 1986. 234 с.
28. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
29. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Температурная зависимость коэффициента поглощения за кантом полосы 4,3 мкм CO₂ // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 294. № 1. С. 68–71.
30. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. М.: Мир, 1978. 299 с.
31. *Golovko V.F.* Dispersion formula and continuous absorption of water vapor // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2000. V. 65. № 4. С. 621–644.
32. *Golovko V.F.* Hypothetical Dispersion Quantum Effects for Coherent Forward Propagating Radiation in Transpa-

- rent and Semitransparent Medium // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 2000. V. 65. № 6. P. 821–834.
33. Докучаев А.Б., Павлов А.Ю., Тонков М.В. Форма полосы ν_3 вблизи канта // *Оптика и спектроскопия*. 1985. Т. 58. № 6. С. 1252–1255.
 34. Golovko V.F. Line shape narrowing in carbon dioxide at high pressures. 2001. 8 p. (e-preprint/arXiv:quant-ph/0107097, <http://arXiv.org/abs/quant-ph/0107097>).
 35. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. (доп. Е.М. Лифшицем и Л.П. Питаевским) М.: Физматгиз, 1976. 684 с.
 36. Арефьев В.Н., Дианов-Клоков В.И. Ослабление излучения 10,6 мкм водяным паром и роль димеров (H₂O)₂ // *Оптика и спектроскопия*. 1977. Т. 42. № 5. С. 849–855.
 37. Hartmann J.-M. and Perrin M.Y. Measurements of pure CO₂ absorption beyond the ν_3 bandhead at high temperature // *Appl. Opt.* 1989. V. 28. № 13. P. 2550–2553.
 38. Jacquinet-Husson N., Arié E., Ballard J., Barbe A., Bjaraker G., Bonnet B., Brown L.R., Camy-Peyret C., Champion J.-P., Chédin A., Chursin A., Clerbaux C., Duxbury G., Flaud J.-M., Fourrie N., Fayt A., Graner G., Gamache R., Golman A., Golovko V., Guelachvilli G., Hartmann J.-M., Hilico J.C., Hillman J., Lefevre G., Lellouch E., Mikhailenko S.N., Naumenko O.V., Nemtchinov V., Newnham D.A., Nikitin A., Orphal J., Perrin A., Reuter D.C., Rinsland C.P., Rosenmann L., Rothman L.S., Scott N.A., Selby J., Sinitza L.N., Sirota J.M., Smith A.M., Smith K.M., Tyuterev V.I.G., Tipping R.H., Urban S., Varanasi P., and Weber M. The 1997 spectroscopic GEISA databank // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1999. V. 62. № 2. P. 205–254.
 39. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Netchinov V., Varanasi P. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric WorkStation): 1996 edition // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1998. V. 60. № 5. P. 665–710.
 40. Burch D.E. Absorption of Infrared Radiant Energy by CO₂ and H₂O. III. Absorption by H₂O between 0.5 and 36 cm⁻¹ (278 μ – 2 cm) // *J. Opt. Soc. Amer.* 1968. V. 58. № 10. P. 1383–1394.
 41. Burch D.E. Continuum absorption by H₂O. Hanscom AFB, Massachusetts. 1982. 47 c. (Report AFGL-TR-81-0300).
 42. Burch D.E. and Gryvnak D.A. Continuum absorption by H₂O vapor in the infrared and millimeter regions // *Atmospheric Water vapor* (eds. A. Deepak, T.D. Wilkerson, and L.H. Ruhnke). NY: Academic Press Inc., 1980. P. 47–76.
 43. Golovko V.F. Application of the nonlinear absorption for calculations of shapes of the extreme wings of CO₂ lines in the spectral regions near 2400, 3800, and 7000 cm⁻¹ // *Межд. симп. «IRS-2000. Current Problems in Atmospheric Radiation»*: Тезисы докл. Изд. СПб. ун-та, 2000. P. 128; «IRS-2000. Current Problems in Atmospheric Radiation». A. DEEPAK Publishing. 2001.

V.F. Golovko. Calculation of CO₂ absorption spectra of carbon dioxide within wide spectral ranges.

Somewhat unexpected hypothesis of the Fermi-distribution of photons fluctuations of connected by two-level system, is chosen to explain an exponential form of the far-wing absorption line contour. Preference is given to studies of properties of direct interaction between radiation and a matter being in chaotic thermal movement, rather than to influence of intermolecular interaction on the line shape. A simple exponential form for far-wing absorption lines is obtained. Examples of modeling the absorption in the wide spectral intervals from 442 to 9648 cm⁻¹ are presented both for pure CO₂ and CO₂-Y mixtures, where Y is one of the broadening gases: N₂, H₂, He, Ar, or Xe.