

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.191

## Влияние изотопного замещения в активной молекуле на коэффициенты самоуширения спектральных линий углекислого газа

Н.Н. Лаврентьева<sup>1</sup>, А.С. Дударенок<sup>1</sup>, Ж.В. Булдырева<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

<sup>2</sup>Institute UTINAM,

UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

Поступила в редакцию 19.12.2011 г.

Исследовано воздействие дипольного момента, возникающего при изотопозамещении одного из атомов кислорода в спектроскопически активной молекуле, на столкновительные полуширины линий колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_3$  для случая возмущения основной изотопной модификацией  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Для расчетов самоуширения линий изотопных модификаций углекислого газа использованы два метода: полупирический и полуклассический. В рамках обоих методов выявлено небольшое, но вполне наблюдаемое изменение полуширин линий для изотопных модификаций.

*Ключевые слова:* контур спектральных линий, самоуширение линии; contour of spectral line, self-broadening coefficient of spectral line.

### Введение

Информация о самоуширении спектральных линий углекислого газа и его основных изотопных модификаций необходима для решения задач физики атмосферы, астрофизики и лазерной физики. При этом точность, требуемая для коэффициентов уширения, не должна превышать 5%, а следовательно, должны быть учтены присутствующие изотопные модификации и их влияние на форму и положение спектральных линий.

В настоящее время имеется большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению коэффициентов самоуширения линий основной изотопной модификации молекулы  $\text{CO}_2$  [1–15]. Столкновительные параметры контура линий для наиболее интенсивной полосы  $\nu_3$ , расположенной в области 4,2 мкм, получены для переходов  $P$ - и  $R$ -типа в широком диапазоне вращательных квантовых чисел  $J = 0^{\text{в}}83$  [1–3]. Измерения в более сложных холодных полосах (например,  $201_{\text{II}} \leftarrow 000$ ,  $00^{\text{в}}3 \leftarrow 00^{\text{в}}0$ ,  $11^{\text{в}}1 \leftarrow 00^{\text{в}}1$ ) проведены в работах [1–9], а в горячих полосах (например,  $00^{\text{в}}1 \leftarrow 10^{\text{в}}0$ ,  $10^{\text{в}}1 \leftarrow 10^{\text{в}}0$ ,  $12^{\text{в}}0 \leftarrow 01^{\text{в}}0$ ) — в работах [8–15]. Спектральный диапазон полученных данных широк — от 1,43 до 15 мкм. Он характеризуется довольно большим разбросом экспериментальных значений полуширин линий: этот разброс

достигает 15% ( $\gamma^{J=2} = 0,1150$  [7] и  $0,1276 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  [10]) для малых значений  $J$  и 25% ( $\gamma^{J=50} = 0,0706$  [4] и  $0,0950 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  [8]) для высоких значений  $J$ . Результаты расчетов для района 1,43 мкм в рамках теории Андерсона—Цао—Карната [5] и для района 10,4 мкм [6] в рамках формализма Робера—Бонами также существенно расходятся. Например, при  $J = 70$  рассчитанное значение полуширины отличается от измеренного на 15% [6].

Как и любая молекула симметричной конфигурации, основная изотопная модификация углекислого газа  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  (часто называемая «изотополог 626») не имеет постоянного дипольного момента. Он появляется при изотопном замещении одного из атомов кислорода вследствие изменения позиции центра масс и возникающей асимметрии упругих сил, возвращающих колеблющиеся атомы к положению равновесия. Расчет величины появляющегося постоянного дипольного момента для изотопной модификации  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (изотополог 628) был произведен Gangemi [16] с использованием метода нормальных координат и с упрощенной формой силовых полей.

Самоуширение линий второй по распространенности изотопной модификации молекулы углекислого газа  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  изучалось в работе [17]. Авторами были получены данные для 75 переходов  $P$ - и  $R$ -типа с  $J \leq 58$  в колебательных полосах  $00^{\text{в}}1 \leftarrow 10^{\text{в}}0$  (центр полосы на частоте  $913,425 \text{ см}^{-1}$ ) и  $00^{\text{в}}1 \leftarrow 10^{\text{в}}0$  (центр на  $1017,659 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку полученные для  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  результаты оказались очень близки к полуширинам линий молекулы  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,

\* Нина Николаевна Лаврентьева (Inn@iao.ru); Анна Сергеевна Дударенок; Жанна Валерьевна Булдырева (jeanna.buldyreva@univ-fcomte.fr).

был сделан вывод о незначительном влиянии изотопозамещения центрального атома.

Авторы [3] измерили самоуширение линий молекулы  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  (изотополог 627) и столкновительные параметры контура линий основной изотопной модификации 626 для переходов  $R(63)$  и  $R(61)$ ,  $R(67)$ ,  $R(69)$ ,  $R(71)$  полосы  $\nu_3$  соответственно. Согласно этим данным эффект изотопного замещения атома кислорода является существенным: для изотополога 627  $\gamma^{J=63} = 0,0710 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ , тогда как для основной модификации 626  $\gamma^{J=61} = 0,0629$  и  $\gamma^{J=67} = 0,0595 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ .

Для большинства переходов, представленных в спектроскопической базе HITRAN [18], коэффициенты самоуширения линий любой из изотопных модификаций  $\text{CO}_2$  определены с использованием полиномиальной подгонки, предложенной в [19]. Вопрос о непосредственном экспериментальном измерении этих коэффициентов и об их теоретическом расчете является, следовательно, весьма актуальным для высокоточного моделирования спектров инфракрасного поглощения и, в особенности, спектров поглощения земной атмосферы.

В настоящей статье рассматривается воздействие дипольного момента, возникающего при изотопозамещении одного из атомов кислорода в спектроскопически активной молекуле, на столкновительные полуширины линий колебательно-вращательных переходов полосы  $\nu_3$  для случая возмущения основной изотопной модификацией  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Основная масса результатов получена с использованием полуэмпирического метода [20], хорошо зарекомендовавшего себя в расчетах параметров контура линии и их температурных зависимостей для систем сталкивающихся молекул  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{O}_3-\text{N}_2(\text{O}_2)$  и  $\text{CO}_2-\text{N}_2(\text{O}_2, \text{N}_2\text{O})$  [21–25]. Результаты этих расчетов помещены в информационную систему «W@DIS» [26], а также в банк данных GEISA [27]. Для линий  $R$ -ветви полосы  $\nu_3$  расчеты дополнительно проведены в рамках полуклассического подхода [28], дающего реалистичные значения коэффициентов уширения не только для линейных молекул [29, 30], но и для симметричных [31] и асимметричных [22, 28] волчков.

## 1. Методы расчетов

### 1.1. Полуэмпирический метод

В основе использованного полуэмпирического метода (ПЭ) лежит ударная полуклассическая теория уширения [32], обычно рассматриваемая в рамках следующих предположений: столкновения бинарные, длительность столкновения меньше времени между столкновениями, трансляционное движение частиц описывается классическими траекториями, а интерференция линий не принимается во внимание. Эмпирический характер метода выражается во введении в выражение полуширины линии корректирующего фактора, параметры которого находятся путем сравнения результатов расчета с небольшим числом измеренных столкновительных полуширин.

388

Лаврентьева Н.Н., Дударенок А.С., Булдырева Ж.В.

При допущенных приближениях и приближении прямолинейной траектории общее выражение для полуширины (на половине высоты) спектральной линии радиационного перехода  $f \leftarrow i$  представляется следующим образом:

$$\gamma_{fi} = A(f, i) + \sum_l \sum_{i'} D^2(ii'|l) P_l^A(\omega_{i'}) + \sum_l \sum_{f'} D^2(ff'|l) P_l^A(\omega_{f'}). \quad (1)$$

Здесь

$$A(f, i) = \frac{n}{c} \sum_k \rho(k) \int_0^\infty v f(v) dv b_0^2(v, k, i, f)$$

– обычное слагаемое теории Андерсона, обусловленное прерыванием ( $b_0(v, k, i, f)$  – параметр прерывания). Силы переходов  $D^2(ii'|l)$  и  $D^2(ff'|l)$  для каналов рассеяния  $i \rightarrow i'$ ,  $f \rightarrow f'$  зависят только от молекулярных постоянных поглощающей молекулы и включают только внутримолекулярные эффекты. Члены с  $l = 1$  относятся к переходам дипольного типа,  $l = 2$  соответствует квадрупольным переходам основной молекулы.

Коэффициенты разложения  $P_l(\omega)$ , называемые «эффективностями» каналов рассеяния, содержат влияние взаимодействия с возмущающей молекулой (потенциала, траектории, колебательно-вращательных уровней, волновых функций):

$$P_l(\omega) = \frac{n}{c} \sum_k \rho(k) \times \sum_{l', k'} A_{l'l'} D^2(kk'|l') F_{l'l'} \left( \frac{2\pi c b_0(k, i, f)}{v} (\omega + \omega_{kk'}) \right), \quad (2)$$

где  $kk'$  – квантовые числа;  $l'$  характеризует тип мультиполей молекулы термостата. Функции эффективности  $P_l(\omega)$  могут рассматриваться как произведение функций эффективности из теории Андерсона  $P_l^A(\omega)$  и поправочного ряда:

$$P_l(\omega) = P_l^A(\omega) [1 + a_1\omega + a_2\omega^2 + \dots] \equiv P_l^A(\omega) C_l(\omega). \quad (3)$$

Корректирующий фактор  $C_l(\omega)$  подбирается в виде  $J$ -зависимых выражений с параметрами, подгоняемыми по нескольким экспериментальным значениям полуширин.

### 1.2. Полуклассический метод

Полуклассический подход [28], используемый в настоящей статье, включает экспоненциальное представление оператора рассеяния и точные классические траектории, пилотируемые изотропной частью межмолекулярного потенциала взаимодействия. Так как коэффициенты самоуширения  $\text{CO}_2$  не очень сильно зависят от колебательных квантовых

чисел [12], колебательной зависимостью изотропного и анизотропного потенциалов взаимодействия можно пренебречь. Индуцированные столкновениями переходы в активной и возмущающей молекулах могут также быть ограничены чисто вращательными переходами внутри данного (начального или конечного) колебательного состояния. В пренебрежении некоммутативным характером взаимодействия в различные моменты времени полуширина  $\gamma_{fi}$  определяется реальной частью вклада второго порядка  $S_2$  в матрицу рассеяния:

$$\gamma_{fi} = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \langle 1 - e^{-S_2} \rangle_{b,J_2}. \quad (4)$$

В этом выражении средняя тепловая скорость  $\bar{v}$  заменяет максвелловское распределение по скоростям с целью экономии расчетного времени, а усреднение проводится по прицельному параметру  $b$  и вращательным состояниям  $J_2$  возмущающей молекулы, находящейся в основном колебательном состоянии. Вклады второго порядка  $S_2$  выражаются через матричные элементы анизотропного потенциала взаимодействия, который аппроксимируется суммой электростатических (диполь-квадрупольных  $\mu_1 Q_2$  и/или квадруполь-квадрупольных  $Q_1 Q_2$ ) взаимодействий и парных взаимодействий «атом  $i$  – атом  $j$ » (учитывающих влияние короткодействующих сил и частично влияние дисперсионных и индукционных сил):

$$V_{aniso} = V_{Q_1 Q_2} (+V_{\mu_1 Q_2}) + \sum_{i,j} \left( \frac{d_{ij}}{r_{i2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{i2j}^6} \right). \quad (5)$$

В уравнении (5) численные индексы 1 и 2 относятся соответственно к активной и возмущающей молекулам, параметры  $d_{ij}$  и  $e_{ij}$  выражаются через параметры Леннарда-Джонса  $\epsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  для атомов  $i$  и  $j$  ( $d_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}$ ,  $e_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$ ), а межатомные расстояния  $r_{i1,2j}$  рассчитываются при помощи двухцентрового разложения [33] как функции межмолекулярного расстояния  $r$  и расстояний  $r_{i1}$ ,  $r_{2j}$  атомов  $i$ ,  $j$  до соответствующего молекулярного центра масс. Необходимые молекулярные параметры для изотопных модификаций  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  представлены в таблице.

Изотропный потенциал выбирается в форме Леннарда-Джонса, и, так как замена одного атома кислорода  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  в активной молекуле не при-

водит к заметному изменению относительной молекулярной скорости, одни и те же потенциальные параметры используются для обеих изотопных модификаций излучающей молекулы:  $\epsilon = 234$  К,  $\sigma = 3,92$  Å [34]. Значения энергий для вращательных уровней (параметрически зависящие от данного колебательного состояния  $v$ ) вычисляются по формуле

$$E_{(v)J} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (6)$$

со значениями [36]:

$$B_{00^0}^{626} = 0,39021894 \cdot 10^{-7}, \quad B_{00^0}^{628} = 0,38714140 \cdot 10^{-7}, \\ B_{00^0}^{628} = 0,3681771 \cdot 10^{-7}, \quad B_{00^0}^{628} = 0,36528671 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$$

$$D_{00^0}^{626} = 1,33373 \cdot 10^{-7}, \quad D_{00^0}^{626} = 1,33034 \cdot 10^{-7}, \\ D_{00^0}^{628} = 1,17 \cdot 10^{-7}, \quad D_{00^0}^{628} = 1,1838 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}.$$

## 2. Обсуждение результатов

Расчеты коэффициентов самоуширения линий  $\text{CO}_2$  по полуэмпирическому методу были проведены для  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвей при значениях вращательного квантового числа  $J = 0'65$  для изотопных модификаций  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Корректирующий фактор для (3) был выбран в виде

$$C_l(\omega) = c_1 / (c_2 \sqrt{J} + 1), \quad (7)$$

а подгоночные параметры  $c_1$ ,  $c_2$  были найдены из сравнения результатов расчета с измерениями [1]:  $c_1 = 1,31$ ;  $c_2 = 0,16$ . Использование корректирующего фактора в виде (7) позволяет правильно описать поведение полуширин линий при больших значениях квантовых чисел, при повышенной температуре и т.д. [21, 25].

Вычисленные коэффициенты самоуширения линий основной изотопной модификации для колебательно-вращательных переходов  $R$ -ветви приведены на рис. 1. Здесь и далее используется стандартное обозначение  $m = J + 1$  для  $R$ -ветви,  $m = J$  для  $Q$ -ветви и  $m = -J$  для  $P$ -ветви.

Видно хорошее согласие расчетов с экспериментальными параметрами контура линий в полосе  $\nu_3$  [1–3]: среднеквадратическое отклонение между нашими данными и взятыми из [1] составляет  $0,0015 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ . Наибольшие расхождения имеют место для малых  $J$  ( $\Delta\gamma = 0,006 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  при  $J = 1$ ).

Молекулярные параметры и параметры взаимодействий атом–атом для изотопных модификаций  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , сталкивающихся с  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

Изотопная модификация	$\mu$ , Д	$Q$ , Д · Å	$r_{i1}, r_{2j}$ , Å	$d_{ij}$ , $10^{-7}$ эрг · Å <sup>12</sup>	$e_{ij}$ , $10^{-10}$ эрг · Å <sup>6</sup>
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	–	–3,6 [34]	$r_{10} = r_{20} = 1,16$ [35]	$d_{\text{OO}} = 0,258$ [35]	$e_{\text{OO}} = 0,344$ [35]
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$ [16]	–3,6	$R_{106} = 1,21$ $R_{108} = 1,11$ $R_{1C} = 0,05$	$d_{\text{CC}} = 0,035$ [35] $d_{\text{CO}} = 0,096$	$e_{\text{CC}} = 0,075$ [35] $e_{\text{CO}} = 0,161$

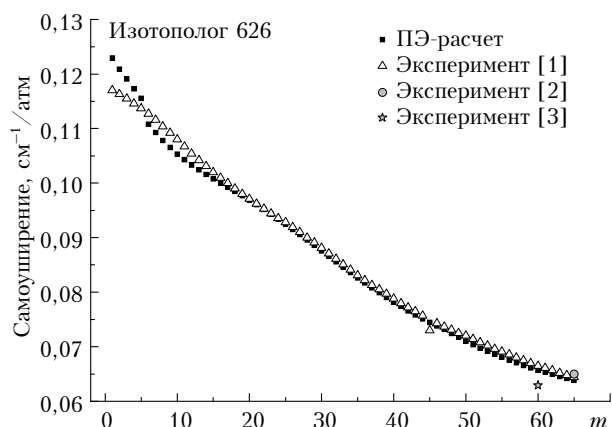


Рис. 1. Рассчитанные и экспериментальные значения коэффициентов самоуширения линий основной изотопной модификации молекулы  $\text{CO}_2$

Сравнение результатов расчета с данными, представленными в спектроскопической базе данных HITRAN [18], показано на рис. 2. Параметры  $\gamma^{\text{расч}}$  и  $\gamma^{\text{HITRAN}}$  расходятся больше чем на 2% только для 4 линий, и это различие не превышает 2,5%.

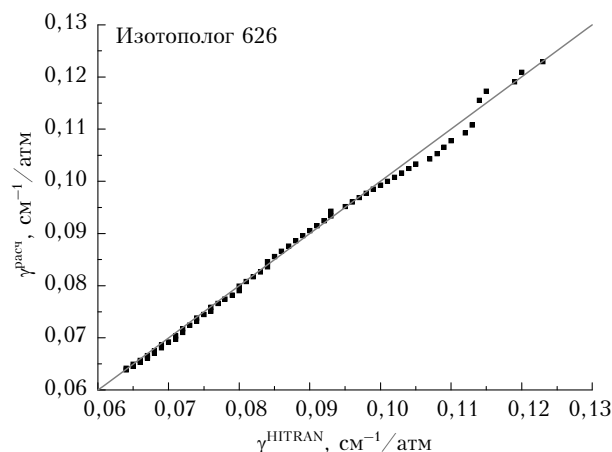


Рис. 2. Сравнение рассчитанных коэффициентов самоуширения линий основной изотопной модификации молекулы  $\text{CO}_2$  и данных, приведенных в спектроскопической базе HITRAN

Расчетные данные в  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвях отличаются незначительно (рис. 3): максимальный разброс между вычисленными полуширинами в  $P$ - и  $Q$ -ветвях составляет 3,3% ( $\sim 0,002 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ ) при  $m = 60$ . Тем не менее, как видно из рис. 3, параметры для  $Q$ -ветви больше соответствующих значений для двух других ветвей в среднем на  $0,002 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ . Помеченные в HITRAN [18] коэффициенты самоуширения не зависят от типа ветви, т.е.  $\gamma^{P(|m|)} = \gamma^{Q(|m|)} = \gamma^{R(|m|)}$  и, соответственно, они находятся в хорошем согласии с результатом расчета для различных ветвей.

На рис. 4 приведены рассчитанные коэффициенты самоуширения линий изотопных модификаций  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ .

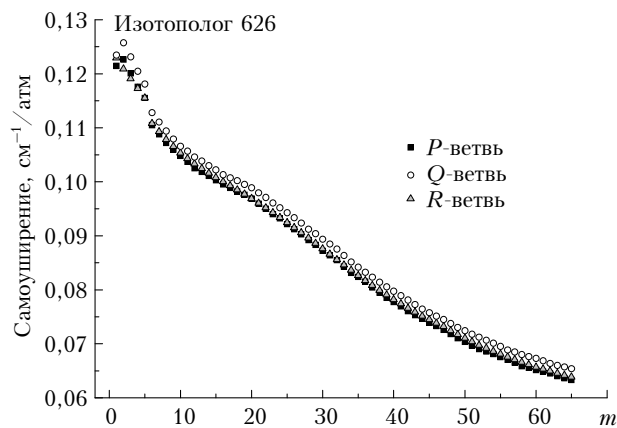


Рис. 3. Влияние различных типов ветвей на величину полуширины линии

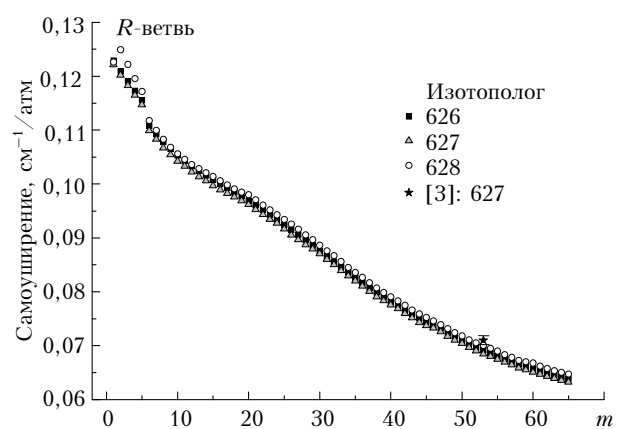


Рис. 4. Влияние изотопозамещения на величину полуширины линии для  $R$ -ветви

Максимальное различие между рассчитанными полуширинами для различных изотопов составляет 3,9% ( $\sim 4,6 \text{ мК}/\text{атм}$ ) при  $m = 2$  для  $R$ -ветви, но в основном оно колеблется от 1 до 2% ( $\sim 1,5\text{--}2,0 \text{ мК}/\text{атм}$ ). Для  $P$ - и  $Q$ -ветвей эта разница менее существенна. То есть в целом изменение коэффициентов уширения при изотопном замещении одного из атомов кислорода в молекуле углекислого газа небольшое, но в высокоточных расчетах должно учитываться.

Результаты расчетов по полуклассическому методу для  $R$ -ветви полосы  $\nu_3$  представлены на рис. 5.

При добавлении лишь электростатического взаимодействия «диполь-квадруполь» коэффициенты уширения линий изотополога 628 очень незначительно отличаются от коэффициентов самоуширения изотополога 626, что соответствует очень небольшой величине возникающего при изотопозамещении дипольного момента. Включение соответствующих вкладов «атом–атом» приводит к дополнительному уширению линий, возрастающему с увеличением вращательного квантового числа  $J$  и достигающему 5% при  $J = 60$ . Это означает, что заметное влияние изотопного замещения в активной молекуле на коэффициенты уширения линий подтверждается не только полумпирическими, но и полуклассически-

ми расчетами, а следовательно, должно учитываться при моделировании спектров.

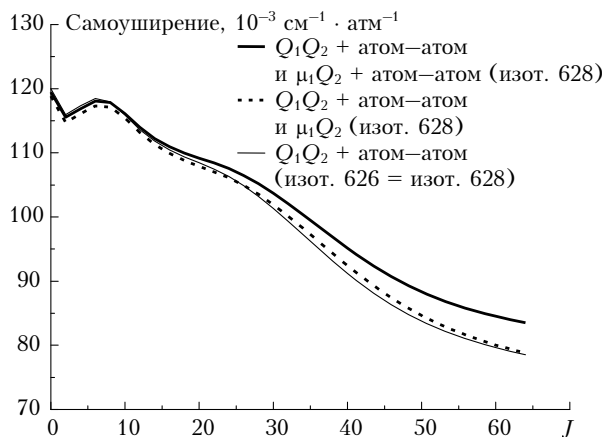


Рис. 5. Вычисленные по полуклассическому методу коэффициенты уширения линий  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  давлением  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  (полоса  $\nu_3$ )

### Заключение

С помощью двух методов — полуклассического и полуэмпирического — проведены расчеты коэффициентов уширения колебательно-вращательных линий изотопологов  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  давлением  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  в наиболее интенсивной полосе поглощения. Вычисления выполнены в широком спектральном диапазоне, включающем  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветви, значения вращательного квантового числа варьировались в пределах  $J = 0'65$ . Рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями [1–3] и данными, помещенными в базу HITRAN. Коэффициенты уширения в  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвях отличаются незначительно: разница между вычисленными значениями в разных ветвях, в основном, находится в пределах 2%.

Сравнение коэффициентов уширения колебательно-вращательных линий изотопологов  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  показывает заметное влияние изотопного замещения в активной молекуле на полуширину линий. Этот результат подтверждается и полуэмпирическими, и полуклассическими расчетами. Следовательно, влияние изотопного замещения в активной молекуле должно учитываться прежде всего при моделировании спектров смесей, включающих различные изотопологи  $\text{CO}_2$  при высоких температурах. Таким образом, рассчитанные данные могут быть полезными для исследования атмосфер Венеры и экзопланет.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-02-93112-НЦНИЛ\_а и 12-02-90048-Бел\_а).

1. Margottin-Maclou M., Dahoo P., Henry A., Valentin A., Henry L. Self-,  $\text{N}_2$ , and  $\text{O}_2$ -broadening parameters in the  $\nu_3$  and  $\nu_1 + \nu_3$  bands of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 131, N 1. P. 21–35.
2. Cousin C., Doucen R., Houdeau J.P., Boulet C., Henry A. Air broadened linewidths, intensities, and spectral line shapes for  $\text{CO}_2$  at 4.3  $\mu\text{m}$  in the region of the

- AMTS instrument // Appl. Opt. 1986. V. 25, N 14. P. 2434–2439.
3. Devi V.M., Fridovich B., Jones G.D., Snyder D.G.S. Diode Laser Measurements of Strengths, Half-Widths, and Temperature Dependence of Half-Widths for COP Spectral Lines near 4.2  $\mu\text{m}$  // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 105, N 1. P. 61–69.
4. Mandin J.-Y., Dana V., Badaoui M., Barbe A., Hamdouni A., Plateaux J.-J. Measurements of Pressure-Broadening and Pressure-Shifting Coefficients from FT Spectra // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 164, N 2. P. 328–337.
5. Thibault F., Boissoles J., Doucen R., Bouanich J.P., Arcas Ph., Boulet C. Pressure induced shifts of  $\text{CO}_2$  lines: Measurements of in the  $00^0_3-00^0_0$  band and theoretical analysis // J. Chem. Phys. 1992. V. 96, N 7. P. 4945–4953.
6. Arie E., Lacombe N., Arcas P., Levy A. Oxygen- and air-broadened linewidths of  $\text{CO}_2$  // Appl. Opt. 1986. V. 25, N 15. P. 2584–2591.
7. Valero F.P.J., Suarez C., Boese R.W. Absolute intensities and pressure broadening coefficients measured at different temperatures for the  $201_{11}-000$  band of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  at 4978  $\text{cm}^{-1}$  // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1980. V. 23, N 3. P. 337–341.
8. Eng R.S., Mantz A.W. Tunable diode laser spectroscopy of CO, in the 10- to 15- $\mu\text{m}$  spectral region—lineshape and Q-branch head absorption profile // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74, N 3. P. 331–344.
9. Predoi-Cross A., May A.D., Vitcu A., Drummond J.R., Hartmann J.-M., Boulet C. Brodening and line mixing in the  $20^0_0 \leftarrow 01^1_0$ ,  $11^1_0 \leftarrow 00^0_0$  and  $1220 \leftarrow 0110$  Q-branches of carbon dioxide: experimental results and energy corrected sudden modeling // J. Chem. Phys. 2004. V. 120, N 22. P. 10520–10529.
10. Predoi-Cross A., Luo C., Berman R., Drummond J.R., May A.D. Line strengths, self-broadening, and line-mixing in the  $20^0_0 \leftarrow 01^1_0$  ( $\Sigma \leftarrow \Omega$ ) Q-branch of carbon dioxide // J. Chem. Phys. 2000. V. 112, N 19. P. 8367–8377.
11. Mandin J.-Y., Dana V., Allout M.-Y., Regalia L., Barbe A., Plateaux J.-J. Line intensities and self-broadening coefficients in the 10012–10001 band of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  centered at 2224.657  $\text{cm}^{-1}$  // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170, N 2. P. 604–607.
12. Dana V., Mandin J.-Y., Guelachvili G., Kou Q., Morillon-Chapey M., Watson R.B., Rothman L.S. Intensities and self-broadening coefficients of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  lines in the laser band region // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 152, N 2. P. 328–341.
13. Dana V., Valentin A. Determination of line parameters from FTS spectra // Appl. Opt. 1988. V. 27, N 21. P. 4450–4453.
14. Henry A., Dahoo P., Valentin A. Line strengths and self-broadening parameters of the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  ( $10^0_1$ ) $_1 \leftarrow$  ( $10^0_0$ ) $_1$  transition // Appl. Opt. 1986. V. 25, N 19. P. 3516–3519.
15. Abubakar M.S., Shaw J.H. Carbon dioxide band intensities and linewidths in the 8–12- $\mu\text{m}$  region // Appl. Opt. 1986. V. 25, N 7. P. 1196–1203.
16. Gangemi F.A. Effect of Isotopic substitution on the Dipole Moment of Molecules of Symmetrical Configuration // J. Chem. Phys. 1963. V. 39, N 12. P. 3490–3496.
17. Mandin J.-Y., Dana V., Badaoui M., Guelachvili G., Morillon-Chapey M., Kou Q. Intensities and self-broadening coefficients of  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  lines in the laser band region // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 155, N 3. P. 393–402.

18. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.
19. Rosenmann L., Hawkins R.L., Wattson R.B., Gamache R.R. Energy levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon dioxide bands // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1992. V. 48, N 5/6. P. 537–566.
20. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach to the calculation of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> line broadening and shifting // Mol. Phys. 2004. V. 102, is. 14–15. P. 1653–1658.
21. Lavrentieva N., Osipova A., Sinitsa L., Claveau Ch., Valentin A. Shifting temperature dependence of nitrogen-broadened lines in the  $\nu_2$  band of H<sub>2</sub>O // Mol. Phys. 2008. V. 106, is. 9–10. P. 1261–1266.
22. Buldyreva J., Lavrentieva N. Nitrogen and oxygen broadening of ozone infrared lines in the region of 5  $\mu$ m: theoretical predictions by semiempirical and semiclassical methods // Mol. Phys. 2009. V. 107, is. 15. P. 1527–1536.
23. Лаврентьева Н.Н., Мишина Т.П., Синица Л.Н., Тенисон Дж. Расчеты самоуширения и самосдвига спектральных линий водяного пара с использованием точных колебательно-вращательных волновых функций // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21, № 12. P. 1096–1100.
24. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N. Measurements of O<sub>2</sub>-broadening and -shifting parameters of the water vapor spectral lines in the second hexad region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2011. V. 112, is. 18. P. 2741–2749.
25. Дударенок А.С., Лаврентьева Н.Н., Аршинов К.И., Невдах В.В. Столкновительное уширение линий CO<sub>2</sub> давлением N<sub>2</sub>O // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 10. С. 858–863.
26. URL: <http://wadis.saga.iao.ru/>
27. URL: <http://ara.lmd.polytechnique.fr>
28. Buldyreva J., Nguyen L. Extension of the exact trajectory model to the case of asymmetric tops and its application to infrared nitrogen-broadened linewidths of ethylene // Phys. Rev. A. 2008. V. 77, N 4. 042720. (10 p).
29. Nguyen L., Buldyreva J., Colmont J.M., Rohart F., Wlodarczak G., Alekseev E.A. Detailed profile analysis of millimetre 502 and 602 GHz N<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) lines at room temperature for collisional linewidth determination // Mol. Phys. 2006. V. 104, is. 16–17. P. 2701–2710.
30. Yang C., Buldyreva J., Gordon I., Rohart F., Cuisset A., Mouret G., Bocquet R., Hindle F. Oxygen, nitrogen and air broadening of HCN spectral lines at terahertz frequencies // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 17–18. P. 2857–2868.
31. Buldyreva J., Guinet M., Eliet S., Hindle F., Mouret G., Bocquet R., Cuisset A. Theoretical and experimental studies of CH<sub>3</sub>X–Y<sub>2</sub> rotational line shapes for atmospheric spectra modelling: application to room-temperature of CH<sub>3</sub>Cl–O<sub>2</sub> // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13, is. 6. P. 20326–20334.
32. Tsao C.J., Curnutte B. Line-width of pressure-broadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1961. V. 2, N 1. P. 41–91.
33. Yasuda H., Yamamoto T. On the two-centre expansion of an arbitrary function // Prog. Theor. Phys. 1971. V. 45. P. 1458–1465.
34. Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J. Collisional broadening of CO<sub>2</sub> IR lines. II. Calculations // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 5. P. 2999–3006.
35. Murthy C.S., Singer K., Mc Donald J.R. Interaction site models for carbon dioxide // Mol. Phys. 1981. V. 44, is. 1. P. 135–143.
36. Rothman L.S., Young L.D.G. Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide – II // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1981. V. 25, N 6. P. 505–524.

**N.N. Lavrentieva, A.S. Dudaryonok, J.V. Buldyreva. Isotopic substitution effect in the absorbing molecule on the self-broadening coefficients of carbon dioxide spectral lines.**

The dipole moment effect, which occurs due to isotopic substitution of one oxygen atom in the absorbing molecule, on the collisional half-widths of rotation-vibrational lines in the  $\nu_3$  band in the case of perturbation by the main isotopic species <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O is investigated. Self-broadening coefficients of the carbon dioxide isotopic species lines were calculated by two methods: semi-empirical and semiclassical. The difference of line broadening for different isotopic species is obtained using both methods.