

УДК 539.194

Расчеты коэффициентов самоуширения и уширения линий диоксида азота давлением воздуха

Н.Н. Лаврентьева, А.С. Дударёнок*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 8.04.2021 г.

Представлены рассчитанные коэффициенты самоуширения и уширения воздухом $\sim 29\,000$ линий диоксида азота, вращательные квантовые числа варьируются в пределах: N до 87 и K_a до 20. Вычисления проведены для комнатной температуры ($T = 296$ К), а также для ряда температур в интервале 270–320 К. Для каждой линии рассчитаны показатели температурной зависимости уширения. Полученные данные сравниваются с представленными в литературе и в современных базах спектроскопических параметров. Для расчетов полуширин линий в случае уширения воздухом применялся полуэмпирический метод, в случае самоуширения — метод средних частот.

Ключевые слова: параметры контура, уширение линий, температурный показатель; profile parameters, line broadening, temperature exponent.

Введение

Диоксид азота NO_2 — одно из самых распространенных веществ, выброс которых в атмосферу обусловлен антропогенным фактором. Он образуется в ходе фотохимических реакций с участием оксидов в атмосфере, источниками которых являются различные продукты сгорания и отходы промышленных предприятий. В стратосфере диоксид азота способствует естественному регулированию озона, вступая с ним в фотохимические реакции.

Самоуширение и уширение линий двуокиси азота давлением азота, кислорода и воздуха, а также благородных газов гелия, аргона, криптона и давлением ряда двухатомных молекул довольно хорошо представлены в литературе [1–11]. Первые работы по параметрам контура NO_2 (уширение азотом и кислородом) были посвящены расчетам полуширин линий по методу Андерсона–Цао–Карнатта (АЦК) [1, 2], в них получены явно заниженные значения параметров ($\sim 0,04$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$). В [3] были измерены коэффициенты самоуширения (получено среднее значение $0,112 \pm 0,013$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) и уширения азотом линий NO_2 для семи переходов полосы ν_2 . В [4] приведены данные в полосе ν_3 не только в случае самоуширения и уширения азотом, но и рядом других буферных газов — гелием, аргоном и криптоном. Статья [5] содержит экспериментальные и рассчитанные по методам Андерсона и Мэрфи–Боггса (МБ) полуширины NO_2 – NO_2 для шести переходов (вращательные квантовые числа $N = 3, 5, 7, 10, 21, 24$). Первые данные для разных

температур 297,6; 269,1 и 238 К получены в [6]. Определены средние значения коэффициентов самоуширения ($0,085 \pm 0,006$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) и уширения линий N_2 ($0,066 \pm 0,002$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) в полосе ν_3 при комнатной температуре; усреднение проводилось в диапазоне вращательных квантовых чисел 19–43. Работа [7] посвящена экспериментальному исследованию самоуширения и уширения линий NO_2 давлением азота и кислорода. Была отмечена зависимость полуширин линий от вращательного квантового числа, предложены аппроксимационные выражения для них. В [8] представлены результаты измерений на диодном лазерном спектрометре в полосе ν_3 диоксида азота; получены не только коэффициенты уширения, но и коэффициенты сдвига линий, индуцированные давлением O_2 , N_2 , H_2 , D_2 и CO_2 для 13 линий (N от 18 до 38, $K_a \leq 5$). Отмечена тенденция уменьшения полуширин линий с ростом вращательного квантового числа N .

По-настоящему большой массив данных получен только в [9], где для более чем 1000 переходов в полосе ν_3 (6 мкм) получены параметры контура линий. Кроме коэффициентов уширения и сдвига линий воздухом, определены коэффициенты их температурной зависимости в диапазоне от 206 до 298 К. В [10, 11] коэффициенты самоуширения и уширения линий NO_2 воздухом рассчитаны с помощью полуэмпирического подхода и метода средних частот. В [10] данные получены для высокотемпературного банка данных, расчеты выполнены для температур 297 и 1000 К. В [11], кроме вышеуказанных параметров, приведены коэффициенты уширения линий NO_2 давлением углекислого газа.

На рис. 1 показаны полуширины линий NO_2 , уширенных давлением воздуха, представленные

* Нина Николаевна Лаврентьева (lann@iao.ru); Анна Сергеевна Дударёнок (dudaryon@iao.ru).

в базе данных HITRAN2016 [12], в зависимости от вращательного квантового числа.

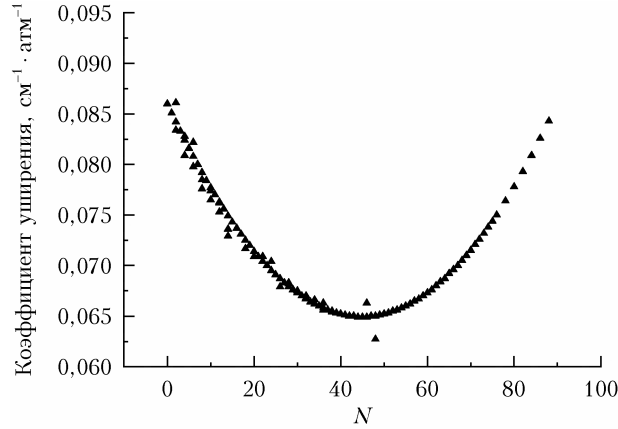


Рис. 1. Коэффициенты уширения воздухом линий NO₂ [12] в зависимости от вращательного квантового числа для K_a = 0 (все полосы)

Коэффициенты уширения давлением воздуха на рис. 1 взяты из [9] или получены с использованием полиномов, квадратичных по вращательному квантовому числу N. Точность экспериментальных данных оценивается не хуже 3%, оценка сделана на основе сравнения с другими данными [9]. Использование аппроксимирующих выражений приводит к нефизическим значениям параметров контура линий при высоких значениях N.

В настоящей работе вычислены коэффициенты уширения линий NO₂ давлением воздуха, температурные показатели для полуширин, а также коэффициенты самоуширения линий. Рассчитанные данные предназначены для использования в спектроскопии атмосферы Земли и других планет.

Методика расчетов

Полуширины линий NO₂ были получены тремя способами: в случае самоуширения линий с вращательными квантовыми числами N ≤ 35 параметры контура были рассчитаны по методу средних частот; в случае уширения воздухом для N ≤ 35 – по полуэмпирическому методу; для линий с N > 35 значения получены интерполяцией зависимости коэффициентов уширения линий от N.

Полуширины линий NO₂ в случае уширения воздухом вычислялись по полуэмпирическому методу [13], который ранее широко использовался и хорошо зарекомендовал себя для расчетов коэффициентов уширения и сдвига линий молекул типа асимметричного волчка. Корректирующий фактор и параметры полуэмпирической модели:

$$C = \frac{c_1 + c_3 K_a}{c_2 \sqrt{N} + 1}, \quad (1)$$

$$c_1 = 4,2; c_2 = 0,05; c_3 = 0,05.$$

Для расчетов самоуширения линий NO₂ с вращательными квантовыми числами N ≤ 35 был применен метод средних частот, идея которого заключается в том, что из всей расчетной схемы выделена часть параметров, которые отражают влияние буферной молекулы на внутреннее состояние поглощающей молекулы. В [14] он представлен для случая приближения прямолинейных траекторий относительного движения сталкивающихся молекул. В настоящей работе приведен более общий случай, основанный на модификации метода Робера–Бонами [15]. Выражение для полуширины линии запишем в виде

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{n_b}{2\pi c} \int_0^{+\infty} v f(v) dv \int_0^{+\infty} 2\pi b db \left[1 - \cos(S_1 + \text{Im} S_2) e^{-\text{Re}(S_2)} \right] \approx \\ &\approx \frac{n_b \bar{v}}{2\pi c} \int_0^{+\infty} 2\pi b db (1 - e^{-\text{Re}(S_2)}). \end{aligned} \quad (2)$$

Известно, что Re(S₂) состоит из трех слагаемых: Re(S_{2, outer, i}), Re(S_{2, outer, f}), и S_{2, middle}. Точное выражение для S_{2, outer, i} запишем следующим образом [16]:

$$\begin{aligned} S_{2, \text{outer}, i} &= \frac{1}{\hbar^2 (2i + 1)} \sum_{i_2} \rho_{i_2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^t dt' \sum_{i' i_2} \sum_{(m)} \int d\Omega_\alpha \times \\ &\times \int d\Omega_\beta e^{i(\omega_{i i'} + \omega_{i_2 i_2}) (t - t')} \langle i m_i i_2 m_{i_2} | \alpha \rangle V_\alpha(\mathbf{R}(t)) \times \\ &\times \langle \alpha | i' m'_{i'} i_2' m'_{i_2} \rangle \langle i' m'_{i'} i_2' m'_{i_2} | \beta \rangle V_\beta(\mathbf{R}(t')) \langle \beta | i m_i i_2 m_{i_2} \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь индексы i и i' (относящиеся к молекуле асимметричного волчка) обозначают набор квантовых чисел J_i, τ_i и J_{i'}, τ_{i'} (τ = K_a - K_c), определяющий уровни энергии начального и конечного состояний столкновительного перехода

$$\begin{aligned} S_{2, \text{outer}, i} &= \sum_{L_1 K_1 K_1' L_2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t dt dt' G_{L_1 K_1 K_1' L_2}(t, t') \times \\ &\times W_{L_1 K_1 K_1'}^{(a)}(t - t') W_{L_2}^{(b)}(t - t'). \end{aligned} \quad (4)$$

В выражении (4) две функции не зависят от межмолекулярного потенциала:

$$\begin{aligned} W_{L_1 K_1 K_1'}^{(a)}(t) &= \sum_{i' \tau'} (2i' + 1) D(i \tau' \tau'; L_1 K_1) \times \\ &\times D(i \tau' \tau'; L_1 K_1') e^{i\omega_{i \tau' \tau'} t}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} D(i \tau' \tau'; L_1 K_1) &= \\ &= \sum_k (-1)^k U_{k\tau'}^i U_{k-K_1\tau'}^{i'} C(i' L_1, k K_1 - k K_1'), \end{aligned} \quad (6)$$

и

$$\begin{aligned} W_{L_2}^{(b)}(t) &= \\ &= \sum_{i_2' i_2} (2i_2' + 1) (2i_2' + 1) \rho_{i_2'} C^2(i_2' i_2' L_2, 000) e^{i\omega_{i_2' i_2} t}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$G_{L_1 K_1 K'_1 L_2}(t, t') = \frac{\hbar^{-2}}{4\pi(2L_1 + 1)^2(2L_2 + 1)^2} (-1)^{K_1 + K'_1} \times \\ \times \sum_L (-1)^{(L_1 + L_2 + L)} (2L + 1) u(L_1 L_2 L; K_1; R(t)) \times \\ \times u(L_1 L_2 L; K'_1; R(t')) P_L(\cos \Theta_{tt'}). \quad (8)$$

В уравнении (8) фактор $(-1)^{(L_1 + L_2 + L)} = 1$, так как индекс суммирования L должен удовлетворять условию, что сумма $L_1 + L_2 + L$ четная. Тогда

$$\text{Re}(S_{2, \text{outer}, i}) = \\ = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{L_1 K_1 K'_1 L_2} \left\{ \sum_{i_2 \bar{i}_2} (2i_2 + 1)(2\bar{i}_2 + 1) \rho_{i_2} C^2(i_2 \bar{i}_2 L_2, 000) \right\} \times \\ \times \left\{ \sum_{i' \tau'} (2i' + 1) D(i \tau i' \tau'; L_1 K_1) D(i \tau i' \tau'; L_1 K'_1) \right\} \times \\ \times H_{L_1 K_1 K'_1 L_2}(\omega_{i \tau i' \tau'} + \omega_{i_2 \bar{i}_2}). \quad (9)$$

Выражение для $\text{Re}(S_{2, \text{outer}, f})$ запишется аналогичным образом с заменой i на f .

Вклад $\text{Re}(S_{2, \text{outer}, i} + S_{2, \text{outer}, f})$ существенно больше, чем вклад $S_{2, \text{middle}}$, поэтому для простоты опустим член $S_{2, \text{middle}}$. Кроме того, мы рассматриваем корреляционную функцию только с $L_1 = 1$, $K_1 = 0$, $K'_1 = 0$ и $L_2 = 2$, так как это наиболее важные корреляции.

Теперь мы можем оценить, как значение $\text{Re}(S_2)$ изменяется от линии к линии. Введем некоторую эффективную величину – назовем ее средней частотой столкновительных переходов –

$$\bar{\omega}_{if}(L_1 K_1 K'_1 L_2) = \\ = \frac{1}{W} \left\{ \sum_{i' \tau'} (2i' + 1) D(i \tau i' \tau'; L_1 K_1) D(i \tau i' \tau'; L_1 K'_1) \times \right. \\ \times f(\omega_{i \tau i' \tau'}) \omega_{i \tau i' \tau'} + \sum_{f' \tau'_f} (2f' + 1) D(f \tau_f f' \tau'_f; L_1 K_1) \times \\ \left. \times D(f \tau_f f' \tau'_f; L_1 K'_1) f(\omega_{f \tau_f f' \tau'_f}) \omega_{f \tau_f f' \tau'_f} \right\}, \quad (10)$$

$$W = \sum_{i' \tau'} (2i' + 1) D(i \tau i' \tau'; L_1 K_1) D(i \tau i' \tau'; L_1 K'_1) f(\omega_{i \tau i' \tau'}) + \\ + \sum_{f' \tau'_f} (2f' + 1) D(f \tau_f f' \tau'_f; L_1 K_1) \times \\ \times D(f \tau_f f' \tau'_f; L_1 K'_1) f(\omega_{f \tau_f f' \tau'_f}). \quad (11)$$

В (10) мы ввели весовую функцию $f(\omega)$, с которой моделируем контур $H_{1002}(\omega, r_c)$.

Таким образом, мы проводим усреднение частот столкновительных переходов по каналам рассеяния с матричными элементами дипольного момента в качестве весов (среднее арифметическое взвешенное) и для линии $i \rightarrow f$ получаем некоторую эффективную величину, характеризующую влияние взаимодействия на поглощающую молекулу.

Чтобы найти значения температурных экспонент для коэффициентов уширения вблизи температуры 296 К, использовалось известное соотношение

$$\gamma_{if}(T) = \gamma_{if}(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n}, \quad (12)$$

где $T_0 = 296$ К.

Обсуждение результатов

Вычисления проведены для пяти полос поглощения NO_2 в районе 1,6 мкм: $4v_3$, $v_1 + 3v_3$, $v_1 + 4v_3$, $2v_1 + 3v_2 + v_3$ и $3v_1 + v_2 + v_3$; списки переходов взяты из [17–21]. В расчеты уширения линий были включены электростатические диполь-дипольные (для случая самоуширения), диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные взаимодействия, а также индукционная и дисперсионная части поляризационного потенциала. Необходимые при вычислениях спектроскопические постоянные взяты из [22]; используемые нами как входные параметры мультипольные моменты: дипольный момент молекулы $\mu = 0,316$ Д и квадрупольный момент $Q = 3,67$ Д Å, а также средняя дипольная поляризуемость $\alpha = 3,02$ Å взяты из [2].

На рис. 2 приведены рассчитанные нами коэффициенты самоуширения линий NO_2 и экспериментальные данные из [7] с вращательными квантовыми числами до 35, номер линии соответствует увеличению частоты перехода.

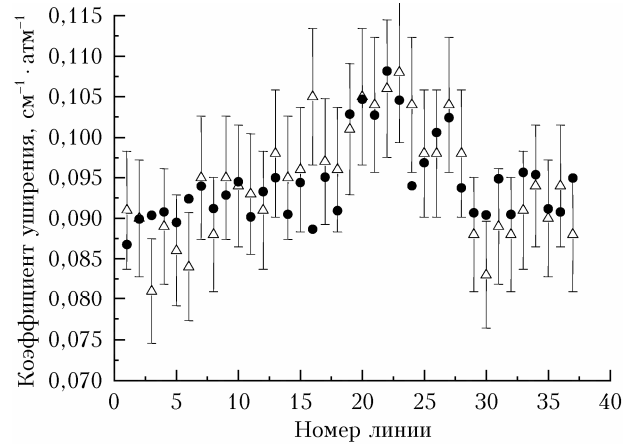


Рис. 2. Сравнение полученных нами коэффициентов самоуширения линий NO_2 (точки) с экспериментальными данными [7] (треугольники)

Расчеты выполнены по методу средних частот. При его применении прежде всего необходимо выявить наиболее верифицированные данные из представленных в литературе. Поскольку полуширины линий диоксида азота из [7] для $N < 35$ имеют достаточно четкую вращательную зависимость и находятся в хорошем согласии со значениями параметров других работ [4, 5] для большинства переходов (рис. 3), именно их мы использовали для реализации метода средних частот.

Далее каждой полуширине линии из набора «хорошо выверенных» данных ставилась в соответствие средняя частота столкновительных переходов. Найденная зависимость является гладкой монотонной кривой, на ее основе было получено аппроксимационное выражение.

На рис. 3 те же данные систематизированы приведением к комбинации параметров $N + 0,1K_a$. Это позволило интерполировать совокупность имеющихся значений на случай больших величин вращательного квантового числа N . Интерполяция показана прямой линией, видно, что данные из [7] имеют сильный разброс и выбиваются из общей картины. Экспериментальные значения из [5] также значительно отличаются, они существенно ниже других: от 0,06 до 0,08 $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

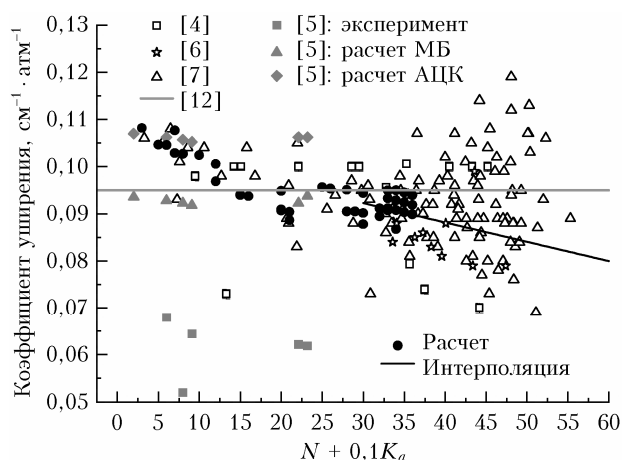


Рис. 3. Сравнение полученных нами коэффициентов самоуширения линий NO_2 с литературными данными [4–7, 12]

Полученные методом средних частот значения были разделены на группы по вращательным квантовым числам, и аппроксимации были получены отдельно для каждого значения вращательного числа K_a (рис. 4).

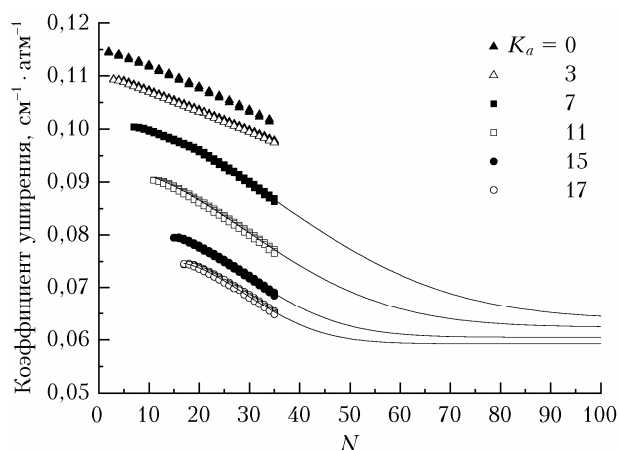


Рис. 4. Вычисленные и полученные интерполяцией коэффициенты самоуширения линий NO_2

Коэффициенты уширения NO_2 давлением воздуха рассчитывались полуэмпирическим методом,

содержащим корректирующий фактор, вид которого для каждой пары взаимодействующих молекул выбирается свой, а его параметры определяются подгонкой рассчитанных полуширин линий к экспериментальным данным. В нашем случае корректирующий фактор определяется формулой (1). Подгонка проводилась к экспериментальным данным из [9], сравнение данных для $K_a = 0, 4, 8$ представлено на рис. 5. Сравняются два варианта расчетов: а) в формуле (1) учитывается зависимость от K_a ; б) в формуле (1) $c_3 = 0$. Из рис. 5 видно, что первый вариант лучше описывает экспериментальные данные.

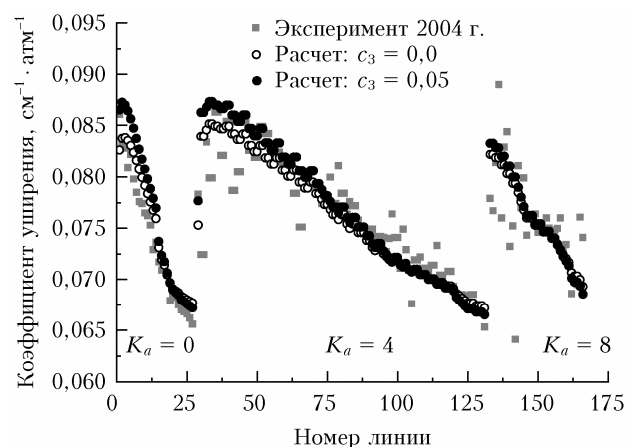


Рис. 5. Сравнение вычисленных коэффициентов уширения линий NO_2 давлением воздуха с экспериментальными данными [9]

Также с использованием полуэмпирического метода определялись коэффициенты температурной зависимости уширения NO_2 воздухом. Рассчитанные значения ряда температур в интервале 270–320 К значения $\gamma_{\text{air}}(T)$ подставлялись в формулу (12), таким образом были определены температурные экспоненты для каждого значения полуширины линии (рис. 6).

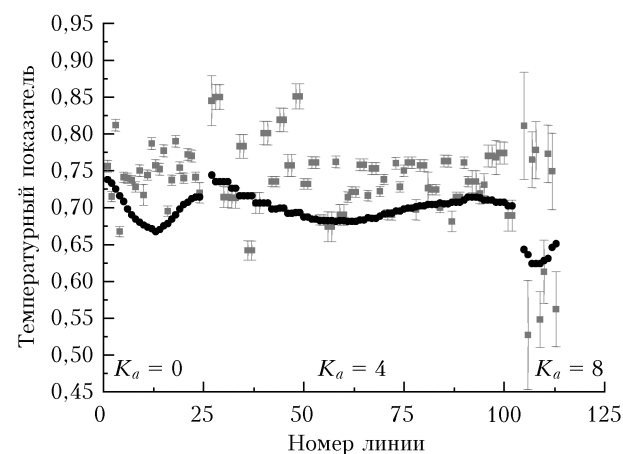


Рис. 6. Сравнение вычисленных (черные точки) температурных показателей с экспериментальными данными (серые квадраты) [9]

На рис. 6 видно, что наши данные в целом ниже приведенных в [9]; с ростом K_a разности между вычисленными и экспериментальными величинами уменьшаются. Наблюдается тенденция уменьшения температурных показателей с ростом K_a , это касается как теоретических значений, так и экспериментальных. Такой тренд связан с увеличивающимся отрицательным резонансным вкладом по сравнению с положительными членами от электростатических взаимодействий [23].

Заключение

Параметры контура линий диоксида азота получены тремя способами: расчет по методу средних частот, по полуэмпирическому методу и для линий с $N > 35$ с использованием интерполяции зависимости коэффициентов уширения линий от числа N . В результате расчетов были определены параметры контуров ~ 29000 колебательно-вращательных линий. Можно сделать вывод, что полуэмпирический подход и метод средних частот дают возможность рассчитывать полуширины линий молекул типа асимметричного волчка с точностью, близкой к точности современных расчетных и экспериментальных методов, не прибегая к сложной вычислительной схеме.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. *Tejwani J.* Calculation of pressure-broadened linewidths of SO_2 and NO_2 // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57, N 11. P. 4676–4681.
2. *Tejwani J., Yeung E.S.* Pressure-broadened linewidths of nitrogen dioxide // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63, N 10. P. 4562–4564.
3. *Devi V.M., Das P.P., Bano A., Rao K.N.* Diode laser measurements of intensities, N_2 -broadening, and self-broadening coefficient of lines of the ν_2 band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 88. P. 251–258.
4. *Pustogov V.V., Kuhnemann F., Sumpf B., Heiner Y., Herrmann K.* Pressure broadening of NO_2 by NO_2 , N_2 , He, Ar, and Kr studied with TDLAS // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 167. P. 288–299.
5. *Moazzen-Ahmadi M.N., Roberts J.A.* Linewidth parameters in the rotational spectrum of nitrogen dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 96. P. 336–341.
6. *Devi V.M., Fridovich B., Jones J.D., Snyder D.G.S., Das P.P., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Rao K.N.* Tunable diode laser spectroscopy of NO_2 at $6.2 \mu\text{m}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 93. P. 179–195.
7. *Dana V., Mandin J.Y., Allout M.Y., Perrin A., Regalia L., Barbe A., Plateaux J.J., Thomas X.* Broadening parameters of NO_2 lines in the $3.4 \mu\text{m}$ spectral region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1997. V. 57, N 4. P. 445–457.
8. *Bouazza S., Kissel A., Sumpf B., Kronfeldt H.D.* Determination of the line-shift and line-broadening coefficients in the ν_3 band of NO_2 perturbed by O_2 , N_2 , H_2 , D_2 , and CO_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 198. P. 18–26.
9. *Benner D.C., Blake T.A., Brown L.R., Devi V.M., Smith M.A.H., Toth R.A.* Air-broadening parameters in the ν_3 band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ using a multispectrum fitting technique // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 228. P. 593–619.

10. *Lukashevskaya A.A., Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.C., Perevalov V.I.* NDS-1000: High-resolution, high-temperature Nitrogen Dioxide Spectroscopic Database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 184. P. 205–217.
11. *Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N.* Calculation of NO_2 line contour parameters induced by nitrogen and carbon dioxide // *Proc. SPIE.* 2017. V. 10466. P. B1–B5.
12. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J.V., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3–69.
13. *Bykov A., Lavrentieva N., Sinitza L.* Semi-empirical approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1653–1658.
14. *Дударёнок А.С., Лаврентьева Н.Н., Ма К.* Метод средних частот для расчета полуширин линий молекул типа асимметричного волчка // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 8. С. 675–681; *Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N., Ma Q.* The average energy difference method for calculation of line broadening of asymmetric tops // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N 6. P. 503–509.
15. *Ma Q., Tipping R.H., Boulet C.* Modification of the Robert–Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2007. V. 103, N 3. P. 588–596.
16. *Langlois S., Birbeck T.P., Hanson R.K.* Temperature-dependent collision-broadening parameters of H_2O lines in the $1.4\text{-}\mu\text{m}$ region using diode laser absorption spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 167, N 2. P. 272–281.
17. *Lukashevskaya A.A., Kassi S., Campargue A., Perevalov V.I.* High sensitivity cavity ring down spectroscopy of the $4\nu_3$ band of NO_2 near $1.59 \mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 202. P. 302–307.
18. *Lukashevskaya A.A., Kassi S., Campargue A., Perevalov V.I.* High sensitivity cavity ring down spectroscopy of the $2\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$ band of NO_2 near $1.57 \mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 200. P. 17–24.
19. *Lukashevskaya A.A., Mondelain D., Campargue A., Perevalov V.I.* High sensitivity cavity ring down spectroscopy of the $\nu_1 + 4\nu_3$ band of NO_2 near $1.34 \mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 219. P. 393–398.
20. *Naumenko O.V., Lukashevskaya A.A., Kassi S., Beguier S., Campargue A.* The $\nu_1 + 3\nu_3$ absorption band of nitrogen dioxide ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$) by CRDS near 6000 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2019. V. 232. P. 145–151.
21. *Lukashevskaya A.A., Naumenko O.V., Kassi S., Campargue A.* First detection and analysis of the $3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band of NO_2 by CRDS near 6156 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 338. P. 91–96.

22. *Lukashevskaya A.A., Naumenko O.V., Perrin A., Mondelain D., Kassi S., Campargue A.* High sensitivity cavity ring down spectroscopy of NO₂ between 7760 and 7917 cm⁻¹ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 249–259.
23. *Hartmann J.-M., Taine J., Bonamy J., Labani B., Robert D.* Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. II. H₂O diode laser measurements in the 400–900 K range; calculations in the 300–2000 K range // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 144–156.

N.N. Lavrentieva, A.S. Dudaryonok. **Calculation of self- and air-broadening coefficients of nitrogen dioxide lines.**

Self- and air-broadening coefficients of nitrogen dioxide lines are calculated. The calculations are performed at a room temperature ($T = 296$ K) for ~29000 lines, rotational quantum numbers vary in the range up to 87 for N and up to 20 for K_a . The temperature exponents are calculated for every line. The resulted parameters are compared with the literature data and spectroscopic database. The calculations are made by two approaches: the semi-empirical method and the energy difference method.