

В.Н. Стройнова

## Влияние колебательной зависимости межмолекулярного потенциала на сдвиги центров линий двухатомных молекул

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.08.2001 г.

Получены соотношения, позволяющие учесть зависимость потенциала межмолекулярного взаимодействия от степени колебательного возбуждения поглощающей молекулы при вычислении сдвига центра линии. Использован межмолекулярный потенциал в виде суммы атом-атомных потенциалов Леннарда – Джонса. Получены формулы для вычисления матричных элементов межмолекулярного потенциала с учетом колебательной зависимости для двух- и трехатомных молекул. Вычислен вклад в сдвиг центра линии HF–Ag от колебательной добавки к молекулярному потенциалу.

### Введение

Характеристики потенциала межмолекулярного взаимодействия представляют интерес при расчетах релаксационных параметров контура линии – полуширины, сдвига центра и параметров кросс-релаксации, а также при исследовании межмолекулярных взаимодействий. При расчетах сдвигов центров линий используются разные формы межмолекулярного потенциала (ММП). В работах [1 – 3] принимаются в расчет дальнедействующие электростатические диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное и другие взаимодействия. В [4] используется суммарный ММП: дальнедействующая электростатическая часть и короткодействующий потенциал, представленный суммой парных атом-атомных потенциалов в виде Леннарда – Джонса. В работах [5–7] для расчетов сдвига центров линий взят суммарный ММП: дальнедействующая электростатическая часть и поляризационные (индукционное и дисперсионное) взаимодействия. В [8, 9] принимается ММП в виде суммы дальнедействующей электростатической, близкодействующей атом-атомной и поляризационной частей. В то же время ни в одной из работ не рассматривается зависимость характеристик ММП от степени колебательного возбуждения молекулы и константы различных форм ММП считаются не зависящими от колебательных квантовых чисел.

Ранее в [5–7] было показано, что поляризационные взаимодействия вносят основной вклад в сдвиг центра линии в ближнем ИК- и видимом диапазонах. Например, в [5–7] вклад в сдвиг центров линий H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> давлением N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, инертных газов составляет 75–85% для линий, обусловленных переходами на высоковозбужденные состояния. Поэтому задача учета колебательной зависимости характеристик ММП является актуальной. В работе [10] был разработан метод учета зависимости констант потенциала Леннарда – Джонса от степени колебательного возбужде-

ния поглощающей молекулы. Данная статья посвящена развитию подхода [10].

### Межмолекулярный потенциал в рамках теории Робера – Бонами

В работе [4] был развит подход к описанию ММП в виде дальнедействующей электростатической и близкодействующей частей. Короткодействующая часть ММП была представлена в виде суммы атом-атомных потенциалов Леннарда – Джонса для каждой пары сталкивающихся молекул. Были получены аналитические выражения для полуширины и сдвига центра линии в рамках теории уширения [2]. ММП  $V^{\text{tot}}$  для системы сталкивающихся молекул представлен в виде суммы электростатической и атом-атомной частей:

$$V^{\text{tot}} = V^{\text{elec}} + V^{\text{at-at}}. \quad (1)$$

Близкодействующая часть ММП  $V^{\text{at-at}}$  выражена в виде суммы потенциалов Леннарда – Джонса для каждой пары сталкивающихся атомов. В случае столкновения двухатомной молекулы с атомом близкодействующая часть ММП была записана в виде

$$V^{\text{at-at}} = 4\epsilon_i \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{(\sigma_i)^{12}}{(r_i)^{12}} - \frac{(\sigma_i)^6}{(r_i)^6} \right\}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_i$ ,  $\sigma_i$  – характеристики потенциала Леннарда – Джонса для  $i$ -й пары атомов;  $r_i$  – межмолекулярное расстояние (расстояние между центрами масс  $i$ -го атома поглощающей молекулы и возмущающего атома).

Необходимо отметить, что (2) представляет собой ММП в общем виде, поскольку содержит как отталкивательную часть (слагаемое в скобках, пропорциональное  $1/r^{12}$ ), так и притяжение (слагаемое в скобках, пропорциональное  $1/r^6$ ). Затем была выделена изотропная часть ММП с помощью усреднения

по ориентациям сталкивающихся частиц. В результате изотропная часть ММП была представлена в виде разложения по обратным степеням расстояния  $R$  между центрами масс сталкивающихся частиц:

$$V_{\text{iso}} = \frac{B_6}{R^6} + 5 \frac{B_8}{R^8} + 14 \frac{B_{10}}{R^{10}} + \frac{B_{12}}{R^{12}} + \\ + 22 \frac{B_{14}}{R^{14}} + \frac{1001}{5} \frac{B_{16}}{R^{16}} + \dots \quad (3)$$

Здесь  $B_{2n}$  – константы, содержащие равновесные расстояния между центрами масс, и параметры  $\epsilon_i$ ,  $\sigma_i$  потенциала Леннарда – Джонса. Анизотропная часть ближкодействующего потенциала  $V^{\text{at-at}}$  в [4] не учитывалась. Для расчета матричных элементов  $V_{\text{iso}}$  и последующего расчета полуширин была произведена подгонка констант  $B$  к экспериментальным значениям потенциала Леннарда – Джонса. Полученные эффективные значения констант  $B$  использовались для расчета полуширин. Необходимо отметить, что подход [4] не учитывает колебаний атомов поглощающей молекулы около положений равновесия, зависимости расстояния  $R$  от степени колебательного возбуждения и колебательной зависимости ММП.

В работах [8, 9] полученный ММП в виде (3) вместе с поляризационными слагаемыми использовался для расчетов сдвигов центров линий  $\text{H}_2\text{O}$  давлением  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , инертных газов,  $\text{CO}_2$ . Необходимо отметить, что формула (3) уже содержит поляризационные взаимодействия (индукционное и дисперсионное), которые согласно [11] можно записать в виде бесконечного ряда теории возмущений по обратным степеням расстояния  $R$ :

$$V_{\text{iso}}(R) = V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}}; \quad V_{\text{iso}}(R) = \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n} \quad (4)$$

В (4)  $C_n$  – константы, зависящие от молекулярных постоянных сталкивающихся частиц: поляризуемости, дипольного момента, потенциалов ионизации. Сравнение (3) и (4) показывает, что эти формулы аналогичны. Таким образом, в [8, 9] вторично учтены слагаемые в ММП, соответствующие поляризационным взаимодействиям. Это приводит к ошибкам около 20% при сравнении измеренных и рассчитанных с потенциалом [8, 9] сдвигов центров линий  $\text{H}_2\text{O}$  давлением  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Неучет колебательной зависимости ММП при расчете сдвигов центров линий также приводит к значительным ошибкам, которые могут сильно возрастать при увеличении колебательного возбуждения поглощающей молекулы.

### Общее рассмотрение потенциала межмолекулярного взаимодействия

Рассмотрим разложение потенциала  $V^{\text{at-at}}$  (2) в ряд Тейлора по нормальным координатам  $q$ :

$$V^{\text{at-at}}(R, q) = V_0(R) + \sum_i V_i(R) q_i + \\ + \sum_{ij} V_{ij}(R) q_i q_j + \dots \quad (5)$$

Здесь  $V_0$  – ММП в точке равновесия;  $V_i$  – первые производные ММП по межмолекулярному расстоянию  $R$ ;  $V_{ij}$  – вторые производные ММП по  $R$ . Сдвиг центра линии определяется разностью матричных элементов  $V^{\text{at-at}}$  в колебательных состояниях  $i$  (начальном) и  $f$  (конечном) поглощающей молекулы. Для квазижестких трехатомных молекул симметрии  $C_{2v}$  типа  $\text{H}_2\text{O}$  разность матричных элементов ММП можно записать в виде

$$\langle \Psi_i | V^{\text{at-at}} | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_f | V^{\text{at-at}} | \Psi_f \rangle = \sum_n V_{nn} (V_n^i - V_n^f) - \\ - \left[ \frac{3k_{111}}{\omega_1} V_1 + \frac{k_{112}}{\omega_2} V_2 \right] (V_1^i - V_1^f) - \\ - \left[ \frac{3k_{222}}{\omega_2} V_2 + \frac{k_{122}}{\omega_1} V_1 \right] (V_2^i - V_2^f) - \\ - \left[ \frac{k_{113}}{\omega_3} V_1 + \frac{k_{233}}{\omega_2} V_2 \right] (V_3^i - V_3^f). \quad (6)$$

Здесь  $n = 1, 2, 3$  – номер колебания;  $\omega_n$  – гармонические частоты;  $k$  – ангармонические постоянные;  $V_1$  и  $V_2$  – первая и вторая производные от  $V^{\text{at-at}}$  по  $R$ . Ограничимся в разложении (5), (6) вторым членом. Для двухатомных молекул симметрии  $C_{\infty v}$  типа HF разность матричных элементов  $V^{\text{at-at}}$  запишется в виде

$$\langle \Psi_i | V^{\text{at-at}} | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_f | V^{\text{at-at}} | \Psi_f \rangle = \\ = \left[ V_2(R) - \frac{3k_3}{\omega} V_1(R) \right] (V^i - V^f). \quad (7)$$

Будем рассматривать только изотропную часть  $V^{\text{at-at}}$ , поскольку изотропная часть ММП вносит доминирующий вклад в сдвиг линий в ближнем ИК- и видимом диапазонах [5–7]. Чтобы выполнить численный анализ колебательной зависимости  $V^{\text{at-at}}$  и определить вклад в сдвиг центра линии, необходимо найти первые и вторые производные по  $R$ . Рассмотрим систему сталкивающихся частиц, состоящую из поглощающей молекулы HF и возмущающего атома Ar (рис. 1). Перепишем  $V^{\text{at-at}}$  (2) для конкретной системы рис. 1 в виде

$$V^{\text{at-at}} = 4\epsilon_{\text{FAr}} \left\{ \frac{\sigma_{\text{FAr}}^{12}}{r_{\text{FAr}}^{12}} - \frac{\sigma_{\text{FAr}}^6}{r_{\text{FAr}}^6} \right\} + \\ + 4\epsilon_{\text{HAr}} \left\{ \frac{\sigma_{\text{HAr}}^{12}}{r_{\text{HAr}}^{12}} - \frac{\sigma_{\text{HAr}}^6}{r_{\text{HAr}}^6} \right\}. \quad (8)$$

Здесь первое слагаемое определяет взаимодействие между атомами F и Ar, второе – между атомами H и Ar. В (8) введены следующие обозначения:

$$\sigma_{\text{FAr}} = (\sigma_{\text{F}} + \sigma_{\text{Ar}})/2; \quad \epsilon_{\text{FAr}} = \sqrt{\epsilon_{\text{F}} \epsilon_{\text{Ar}}}.$$

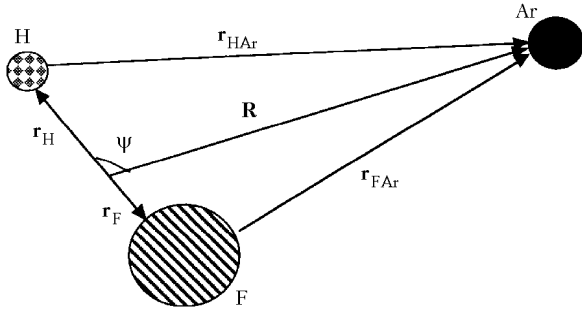


Рис. 1. Система сталкивающихся частиц HF-Ar:  $\mathbf{R}$  – радиус-вектор расстояния между центрами масс сталкивающихся частиц;  $\mathbf{r}_H$  и  $\mathbf{r}_F$  – радиусы-векторы расстояний от центра масс молекулы HF до атомов H и F;  $\mathbf{r}_{HAr}$  и  $\mathbf{r}_{FAr}$  – радиусы-векторы расстояний от атомов H и F до атома Ar;  $\Psi$  – угол между осью молекулы HF и направлением на атом Ar

В полярной системе координат расстояния и угол на рис. 1 записываются через радиус-вектор и азимутальный угол:

$$\mathbf{R} - \mathbf{r}_F = \mathbf{r}_{FAr}, \quad \mathbf{R} - \mathbf{r}_H = \mathbf{r}_{HAr}, \quad \Psi = \Psi(\theta, \varphi). \quad (9)$$

Согласно теореме косинусов расстояния между атомами можно переписать в виде

$$r_{FAr} = \sqrt{R^2 + r_F^e - 2Rr_F^e \cos \Psi}, \quad (10)$$

$$r_{HAr} = \sqrt{R^2 + r_H^e - 2Rr_H^e \cos \Psi}.$$

Расстояния между атомами поглощающей молекулы и возмущающим атомом на рис. 1 зависят от амплитуды колебаний атомов поглощающей молекулы. Определим расстояния между атомом Ar и атомами H, F, используя равновесное расстояние  $r^e$  и колебательную добавку  $\Delta r$ . Чем выше степень колебательного возбуждения молекулы HF, тем больше отклонения  $\Delta r$  от равновесного расстояния  $r^e$ :

$$r = r^e + \Delta r, \quad r_F = r_F^e + \Delta r_F, \quad r_H = r_H^e + \Delta r_H. \quad (11)$$

Разложим потенциал (8) в ряд Тейлора по колебательным расстояниям  $\Delta r_F$  и  $\Delta r_H$ , используя соотношения (10), (11). Коэффициентами ряда Тейлора будут производные от  $V^{\text{at-at}}$  по  $\Delta r_F$  и  $\Delta r_H$  при  $\Delta r_F = 0$  и  $\Delta r_H = 0$ . Ограничившись вторым порядком разложения, получим следующие соотношения для коэффициентов ряда:

$$V_0|_{\Delta r_F=0} = 4\epsilon_{FAr} \left\{ \frac{\sigma_{FAr}^{12}}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^{12}} - \frac{\sigma_{FAr}^6}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^6} \right\} + 4\epsilon_{HAr} \{F \rightarrow H\};$$

$$\frac{\partial V}{\partial r_F} \Big|_{\Delta r_F=0} = 4\epsilon_{FAr} \left\{ \frac{12\sigma^{12}(r_F^e - R \cos \Psi)}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^{14}} - \frac{6\sigma^6(r_F^e - R \cos \Psi)}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^8} \right\} + 4\epsilon_{HAr} \{F \rightarrow H\}; \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial (r_F)^2} \Big|_{\Delta r_F=0} = 4\epsilon_{FAr} \left\{ \frac{168\sigma^{12}(r_F^e - R \cos \Psi)^2}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^{16}} + \frac{12\sigma^{12}}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^{14}} - \frac{48\sigma^6(r_F^e - R \cos \Psi)^2}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^{10}} + \frac{6\sigma^6}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_F^e)^2 - 2Rr_F^e \cos \Psi} \right]^8} \right\} + 4\epsilon_{HAr} \{F \rightarrow H\}.$$

Ряд Тейлора для атом-атомного потенциала Леннарда-Джонса с коэффициентами (12) имеет следующий вид:

$$V^{\text{at-at}} = V_{0F} \Big|_{\Delta r_F=0} + \frac{\partial V}{\partial (\Delta r_F)} \Big|_{\Delta r_F=0} \cdot (\Delta r_F) + \frac{\partial^2 V}{\partial (\Delta r_F)^2} \Big|_{\Delta r_F=0} \cdot (\Delta r_F)^2 + V_{0H} \Big|_{\Delta r_H=0} + \frac{\partial V}{\partial (\Delta r_H)} \Big|_{\Delta r_H=0} \cdot (\Delta r_H) + \frac{\partial^2 V}{\partial (\Delta r_H)^2} \Big|_{\Delta r_H=0} \cdot (\Delta r_H)^2. \quad (13)$$

Это уравнение определяет зависимость потенциала (8) системы сталкивающихся частиц HF-Ar от колебательных расстояний  $\Delta r_F$  и  $\Delta r_H$  в молекуле HF. Из (13) видно, что  $V^{\text{at-at}}$  нелинейно зависит от колебательных добавок  $\Delta r_F$  и  $\Delta r_H$ . Поскольку сдвиг центра линии определяется в основном матричными элементами изотропной части  $V^{\text{at-at}}$  [5–7], то он может сильно возрастать при увеличении расстояний  $\Delta r_F$  и  $\Delta r_H$  при колебательном возбуждении молекулы HF.

Определим добавку к сдвигу центра линий HF-Ar за счет колебательной зависимости  $V^{\text{at-at}}$  при колебательном возбуждении молекулы HF. Сначала найдем изотропную часть  $V^{\text{at-at}}$ , разлагая (13) в ряд Тейлора по  $\cos \Psi$  и ограничиваясь первым членом разложения  $\cos \Psi = 0$ . Получим следующие соотношения для коэффициентов разложения, не зависящие от  $\cos \Psi$ :

$$\begin{aligned}
V_0|_{\cos \Psi=0} &= 4\epsilon_{\text{FAr}} \left\{ \frac{\sigma_{\text{FAr}}^{12}}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^{12}} - \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sigma_{\text{FAr}}^6}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^6} \right\} + 4\epsilon_{\text{HAr}} \{F \rightarrow \text{H}\}, \\
V_1|_{\cos \Psi=0} &= 4\epsilon_{\text{FAr}} \left\{ \frac{12\sigma_{\text{FAr}}^{12} r_{\text{F}}^e}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^{14}} - \right. \\
&\quad \left. - \frac{6\sigma_{\text{FAr}}^6 r_{\text{F}}^e}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^8} \right\} \cdot (\Delta r_{\text{F}}) + 4\epsilon_{\text{HAr}} \{F \rightarrow \text{H}\} \cdot (\Delta r_{\text{F}}), \\
V_2|_{\cos \Psi=0} &= 4\epsilon_{\text{FAr}} \left\{ \frac{168\sigma_{\text{FAr}}^{12} (r_{\text{F}}^e)^2}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^{16}} - \right. \\
&\quad \left. - \frac{12\sigma_{\text{FAr}}^{12} (r_{\text{F}}^e)}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^{14}} \right\} \cdot (\Delta r_{\text{F}}) - 4\epsilon_{\text{HAr}} \times \\
&\quad \times \left\{ \frac{48\sigma_{\text{FAr}}^6 (r_{\text{F}}^e)^2}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^{10}} - \frac{6\sigma_{\text{FAr}}^6 (r_{\text{F}}^e)^2}{\left[ \sqrt{R^2 + (r_{\text{F}}^e)^2} \right]^8} \right\} \times \\
&\quad \times (\Delta r_{\text{F}})^2 + 4\epsilon_{\text{HAr}} \{F \rightarrow \text{H}\} \cdot (\Delta r_{\text{H}})^2.
\end{aligned} \tag{14}$$

Для расчета сдвига центра линий необходимо знать молекулярные характеристики. Запишем соотношения для масс атомов Н и F и их расстояния до центра масс молекулы HF:

$$\begin{cases} m_{\text{H}} \Delta r_{\text{H}} - m_{\text{F}} \Delta r_{\text{F}} = 0, \\ \Delta r_{\text{H}} + \Delta r_{\text{F}} = \Delta r. \end{cases} \tag{15}$$

Найдем расстояния  $\Delta r_{\text{F}}$  и  $\Delta r_{\text{H}}$ :

$$\Delta r_{\text{F}} = \frac{m_{\text{H}} \Delta r}{m_{\text{H}} + m_{\text{F}}}, \quad \Delta r_{\text{H}} = \Delta r \left( 1 - \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{F}}} \right). \tag{16}$$

Используя формулу из работ [2, 7] для вычисления функции прерывания в первом порядке теории возмущений

$$\begin{aligned}
S_1 &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt [\langle v_f | V^{\text{at-at}}(R) | v_f \rangle - \\
&\quad - \langle v_i | V^{\text{at-at}}(R) | v_i \rangle] \tag{17}
\end{aligned}$$

и вычисляя матричные элементы от атом-атомного потенциала в форме (13) с коэффициентами разложения (14), учитывающими колебательные добавки, получим соотношение для вычисления вклада в сдвиг центра линии от функции  $S_1$ :

$$S_1 = \frac{A}{b^{n-1}} \int_0^{\infty} \frac{dz}{(\sqrt{1+z^2})^n}. \tag{18}$$

Здесь  $b$  – прицельное расстояние;  $A$  – некая константа, содержащая матричные элементы изотропной части ММП, молекулярные характеристики поглощающей молекулы HF и возмущающего атома Ar; переменная интегрирования  $z = (v/b)t$ , где  $t$  – время. Согласно [12] интегралы типа (18) выражаются в аналитическом виде:

$$\int_0^{\infty} \frac{dz}{(z^2 + 1)^n} = \frac{\pi}{2} \frac{(2n-3)!!}{2^{n-1} (n-1)!}. \tag{19}$$

Таким образом, вычисление вклада в сдвиг от функции  $S_1$  сводится к алгебраическим вычислениям. Используя матричные элементы  $V^{\text{at-at}}$  (7) с учетом колебательной зависимости, можно рассчитать вклад в сдвиг центра линии HF–Ar. Для расчета были использованы молекулярные постоянные для полосы 0–2,  $n = 8$ . В результате оказалось, что учет колебательной зависимости  $V^{\text{at-at}}$  вносит в сдвиг центра линии вклад 11% по сравнению с расчетом сдвига без учета колебательной зависимости. Для линий, обусловленных переходами на более высоковозбужденные колебательные состояния, вклад в сдвиг от колебательной добавки ММП должен возрастать. Полученный численный результат говорит о том, что при расчетах сдвигов центров линий необходимо учитывать колебательную зависимость изотропной части ММП.

## Заключение

Итак, получены соотношения, позволяющие учесть зависимость ММП от степени колебательного возбуждения поглощающей молекулы. Вычислены матричные элементы изотропной части ММП в форме атом-атомных потенциалов Леннарда–Джонса для трех- и двухатомных молекул. Получено общее соотношение (18), (19) для вклада в сдвиг центра линии от изотропной части ММП, удобное для численных расчетов. Проведен численный анализ вклада в сдвиг центра линии HF–Ar от колебательной добавки ММП в форме Леннарда–Джонса. Этот вклад составляет 11%.

Автор выражает благодарность члену-корреспонденту РАН С.Д. Творогову, руководителю школы «Оптическая спектроскопия молекул и радиационные процессы в атмосфере», за внимание к работе. Автор также считает своим приятным долгом поблагодарить д.ф.-м.н. А.Д. Быкова за полезные обсуждения и помощь в работе.

Работа поддержана Советом по грантам президента РФ для поддержки научных школ № 00-15-98589.

1. *Tsao C.J. and Curnutte B.* Line-widths of pressure-broadening spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1962. V. 2. P. 41–91.
2. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Черкасов М.Р.* Влияние жесткости молекулы на сдвиг линий // *Оптика и спектроскопия.* 1976. Т. 41. С. 682–684.
3. *Mandin J.-Y., Flaud J.M., Camy-Peyret C.* Measurements and calculations of self-broadening coefficients // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1980. V. 23. P. 351–370.
4. *Labany B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.M. and Taine J.* Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 4256–4267.
5. *Быков А.Д., Стройнова И.Н.* Расчет полуширин и сдвигов линий поглощения водяного пара давлением двуокиси серы // *Оптика атмосф.* 1991. Т. 4. С. 713–717.
6. *Lazarev V.V., Ponomarev Yu.N., Sumpf B., Fleischmann O., Washull J., Kronfeldt H.D. and Stroinoва V.N.* Noble gas pressure-induced broadening and shift of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> absorption lines // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 173. P. 177–193.
7. *Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Сущица Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий H<sub>2</sub>O давлением N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и воздуха // *Оптика атмосф.* 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
8. *Gamache R.R., Lynch R. and Neshiba S.P.* New development in the theory of pressure-broadening and pressure-shifting of spectral lines of H<sub>2</sub>O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. V. 59. P. 319–335.
9. *Gamache R.R., Lynch R., Plateaux J.J. and Barbe A.* Halfwidths and lineshifts of water vapor broadened by CO<sub>2</sub> // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1997. V. 57. P. 485–496.
10. *Bykov A.D., Stroinoва V.N.* Vibrational dependence of intermolecular potential // *Proc. of XIII Symposium and School in HR Molecular Spectroscopy.* SPIE. 1999. V. 4063. P. 217–223.
11. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
12. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов. М.: Наука, 1971. С. 80.

***V.N. Stroinoва. Vibrational dependence of intermolecular potential affecting on diatomic molecules line shifts.***

In given paper the relations allowing one to take into account the dependence of intermolecular potential on the level of vibrational excitation of absorbing molecule when the line shifts are calculated had been obtained. The intermolecular potential in the form of the sum of Lennard–Jones atom-atomic potentials are used. The expressions for the calculating of matrix elements of intermolecular potential taking into account the vibrational dependence for di- and triatomic molecules are obtained. The contribution into line shift of HF by Ar pressure from intermolecular potential vibrational addition is calculated.