

УДК 535.8

## Упрощенная теория уширения: зависимости параметров спектральных линий от скорости и температуры

В.П. Кочанов\*

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

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.

Разработан простой вариант теории уширения, позволяющий численно и аналитически рассчитывать параметры столкновительного уширения, сдвига и сужения спектральных линий на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия типа Леннарда-Джонса: получены выражения для действительных и мнимых частей частот ухода и прихода интеграла столкновений, а также ширины линии. Основные упрощения заключаются в модели невырожденных состояний и одного возмущающего уровня. Приближение эйконала позволило выразить рассматриваемые константы через  $S$ -матрицы рассеяния исходя из более общих выражений через амплитуды рассеяния. Определены зависимости рассматриваемых параметров от скорости активных молекул и температуры газа.

*Ключевые слова:* константы уширения, потенциал взаимодействия, амплитуды рассеяния; line broadening constants, interaction potential, scattering amplitudes.

### Введение

Теория уширения спектральных линий, на основе которой производится расчет столкновительных констант уширения, наряду с теорией контура спектральных линий является хорошо разработанным и весьма востребованным на практике разделом спектроскопии газовых сред [1–4]. Исходя из потенциалов межмолекулярного взаимодействия, в теории уширения в основном проводятся расчеты столкновительных ширин и сдвигов линий. В настоящее время широко используется порядка десяти различных вариантов теории уширения. Первой была теория уширения Андерсона–Цао–Кернана (АТС) [5, 6], затем появилась теория Мерфи–Боггса [7, 8]. Наиболее популярна к настоящему времени полуклассическая теория Робера–Бонами [9–15], применяются также полностью классический метод [16–19], квантовые методы тесной связи (close coupling) [20–24] и связанных состояний (coupled states) [24–27]. Сравнение классических, полуклассических и квантовых теорий проводится в [19, 28–34] для разных молекул. В перечисленных выше теориях (за исключением полностью классического метода) ширина и сдвиг линий выражаются через  $S$ -матрицу рассеяния. Менее употребим достаточно сложный в реализации квантовый вариант теории уширения, в котором константы и ядра интегралов столкновений кинетических уравнений для матрицы плотности среды выражены через амплитуды рассеяния [35–40] и операторы Меллера [39, 41, 42].

Трудоёмкость расчетов, проводимых с помощью имеющихся теорий уширения (см., например, [6, 14]), в значительной мере обусловлена учетом вырождения уровней энергии по проекциям полного углового момента, что приводит к необходимости применения сложной техники сложения квантовых угловых моментов [43]. Схема и результат сложения моментов зависят от типа межмолекулярного взаимодействия, которое разлагается по электрическим мультиполям (диполь-дипольное, диполь-квадрупольное взаимодействие и т.д.). Анизотропия взаимодействия вызывает вращательно-неупругие переходы при столкновениях. При упругих столкновениях магнитные подуровни расщепляются, что создает случайную частотную модуляцию излучения. Эта модуляция вносит вклад в ширину и сдвиг линии, что приводит к так называемому деориентационному уширению. Таким образом, как при упругих, так и при неупругих столкновениях ширина и сдвиг линий определяются типом межмолекулярного взаимодействия. С уменьшением минимального расстояния между сталкивающимися молекулами, т.е. в пределах или вблизи потенциальной ямы, число подлежащих учету типов взаимодействия возрастает. Вместе с тем расчеты в приближении невырожденных состояний [44–47] таких энергетических характеристик, как зависимости сечений упругих и неупругих столкновений и соответствующих параметров линий от скорости молекул, как правило, вполне удовлетворительно согласуются с измерениями. Отметим, что в ранней работе Баранжера [48] развит упрощенный вариант теории уширения, в котором вырождение уровней не учитывается, а ширина и сдвиг выражены через амплитуды рассеяния. Рассеяние при этом полагается только упругим.

\* Виктор Павлович Кочанов (koch@iao.ru, viktor.p.kochanov@gmail.com).

Зависимости полных сечений упругого и неупругого рассеяний от скорости существенно различаются для различных потенциалов взаимодействия, диапазонов скоростей и других условий рассеяния [49]. Очевидно, это выполняется и для спектроскопических сечений уширения. В то же время известные расчетные зависимости ударных шириных линий от скорости взаимодействующих с излучением молекул ([44–47] и др.) проведены только для упругих столкновений. «Неупругая» составляющая ширины в общем случае должна иметь иную зависимость от скорости. Это обстоятельство при сопоставлении с экспериментами теории, в которой учтена только зависимость от скорости, свойственная упругим столкновениям, в ряде случаев побуждает авторов вводить в ширину линии дополнительные (*ad hoc*) подгоночные параметры (см., например, [50, 51]), физическая интерпретация которых неоднозначна. В частности, в [52, 53] в качестве подгоночного параметра использовался показатель обратно-степенной зависимости потенциала от расстояния. Ранее вопрос об эффективной зависимости констант релаксации от скорости поглощающей молекулы с одновременным учетом упругих, вращательно- и колебательно-неупругих столкновений в литературе не рассматривался.

Предложенные в настоящей работе упрощения теории уширения заключаются в приближениях невырожденных состояний в расчетах констант релаксации и одного эффективного возмущающего уровня [54] в решении задачи рассеяния. Последнее приближение позволяет совместно учитывать упругое и неупругое рассеяния произвольной природы. Теория строится на основе общих выражений для частот ухода и прихода интеграла столкновений [39], включающих упругие и неупругие столкновения. Эти выражения, содержащие амплитуды рассеяния, конкретизируются в рамках обозначенных выше приближений, а также малоуглового приближения эйконала (Мольера) [49, 54]. Последнее позволяет выразить амплитуды рассеяния через  $S$ -матрицы и привести ширину линии к виду, характерному для теории АТС [5, 6]. Важно, что при таком подходе можно получить выражения не только для ширины и сдвига, но также и для комплексного параметра сужения линии Дике [55, 56] (частоты прихода интеграла столкновений [39]). Содержащие этот параметр контуры линии (см., например, [47, 51, 57–61]) используются при обработке экспериментальных спектров в области давлений, в которой существенны как однородное, так и неоднородное уширения.

Вплоть до последнего времени параметр сужения определялся из обработки спектров, его теоретические расчеты появились лишь недавно [62, 63]. Поскольку данные по измерениям параметра сужения достаточно много (см., например, [64–66]), сравнение с ними соответствующих расчетов представляет значительный интерес. Как показано в [67–70], поведение извлекаемого из подгонки параметра сужения в зависимости от давления газа существенно зависит от механизма сужения линии, обусловленно-

го, в свою очередь, зависимостью констант релаксации от скорости [44, 45, 71, 72]. Сумма параметра сужения и столкновительной полуширины линии — это частота ухода интеграла столкновений [39, 40]. В [73–75] экспериментально и теоретически установлено, что частота ухода определяет ширину нелинейных резонансов в области малых давлений и выражается через полное сечение рассеяния.

Таким образом, совместная обработка данных по уширению спектральных линий, полученных с помощью методов линейной и нелинейной спектроскопии, позволит получать намного более полную информацию о межмолекулярных взаимодействиях. В частности, на этой основе проведена оценка полных сечений рассеяния молекулы воды [76]. Сопоставление с экспериментом теорий, в которых совместно рассчитываются ширины, сдвиги, параметры сужения линий и частоты ухода с учетом их зависимостей от скорости молекул и температуры газа, предоставит наиболее чувствительные критерии проверки тех или иных приближений теории.

Следует отметить, что знание зависимости столкновительных ширины и сдвига линии от температуры необходимо в расчетах пропускания излучения атмосферами Земли и планет, диагностике камер сгорания и в других приложениях. Во многих измерениях для различных молекул эта зависимость хорошо описывается обратно-степенной зависимостью ширины от температуры, и измеряемый показатель степени заносится в банки спектральных данных [77]. Однако в некоторых случаях отмечаются отклонения от такой простой зависимости. В частности, из измерений [78, 79] следует, что показатели степени для низких и высоких температур могут заметно различаться. Может наблюдаться также рост ширины некоторых линий при возрастании температуры [80, 81]. В экспериментальной работе [82] отмечено, что сдвиг линий поглощения  $\text{CO}_2$  не соответствует обратной степени температуры, а является ее линейной функцией. Существующие теории уширения, как правило, не объясняют подобные отклонения от обратно-степенной зависимости. Вместе с тем в определенных случаях расчетные зависимости ширины от температуры немонотонны [62, 63]. Поэтому представляет интерес проследить температурную зависимость различных параметров линии в рамках развиваемой упрощенной теории уширения. Полученные в настоящей работе простые алгебраические выражения для рассматриваемых параметров спектральных линий позволяют это сделать в наглядной форме. Также наша задача — анализ влияния на константы релаксации различных физических факторов и приближений теории на основе полученных выражений и численных расчетов.

## 1. Выражения для параметров спектральных линий

Примем четырехуровневую модель активной молекулы, состоящей из нижнего и верхнего состояний рабочего колебательно-вращательного перехода

(индексы 1 и 2 соответственно) и близких к ним возмущающих уровней 1' и 2'. Волновые функции каждого из четырех состояний молекулы на большом расстоянии от партнера по столкновению обозначим как

$$\begin{aligned}\Psi_i^{(0)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}, \mathbf{r}, t) &= \Psi_i^{(0)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}, \mathbf{r}) \exp(-iE_i^{(0)}t/\hbar), \\ \Psi_i^{(0)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{\mu k_i}}{(2\pi)^{3/2}\hbar} \psi_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{R}),\end{aligned}\quad (1)$$

где  $i$  – индекс состояния;  $\mathbf{R}$  – вектор, определяющий местоположение активной молекулы в системе центра инерции сталкивающихся молекул;  $\mathbf{r}$  – набор внутренних координат активной молекулы;  $\psi_i(\mathbf{r})$  – волновая функция внутренних состояний поглощающей молекулы;  $E_i^{(0)}$  – суммарная энергия молекул;  $\mathbf{k}_i$  – волновой вектор относительного движения в состоянии  $i$ ;  $\mu$  – приведенная масса;  $\hbar$  – постоянная Планка. Функции  $\psi_i(\mathbf{r})$  ортонормированы, а  $\Psi_i^{(0)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}, \mathbf{r})$  нормирована на произведение дельта-функций по энергии и по направлениям  $\mathbf{k}_i$ .

Волновую функцию после включения взаимодействия (в процессе столкновения) ищем в виде

$$\begin{aligned}\Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) &= \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right), \\ \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{\mu k_i}}{(2\pi)^{3/2}\hbar} \sum_j S_j^i(\mathbf{R}) \psi_j(\mathbf{r}) \exp[i\sigma_j^i(\mathbf{R})],\end{aligned}\quad (2)$$

где  $E_i$  – полная энергия системы;  $S_j^i(\mathbf{R})$  –  $S$ -матрица рассеяния;  $\sigma_j^i(\mathbf{R})$  – эйконал [49, 54].

Будем считать, что температура газа достаточно высока и в основном имеет место рассеяние быстрых частиц. При этом изменение  $S$  и  $\sigma$  происходит по волновому вектору  $\mathbf{k}_i$ , вдоль которого направим ось  $z$ . Придерживаясь наиболее простого приближения прямолинейных траекторий [5–9], выберем эйконал в виде

$$\begin{aligned}\sigma_j^i(\mathbf{R}) &\approx k_j^i z, \quad k_j^i = \sqrt{k_i^2 + \frac{2\mu(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})}{\hbar^2}} \approx k_i + \varepsilon_j^i, \\ \varepsilon_j^i &\equiv \frac{\mu(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})}{k_i \hbar^2}, \quad k_i^2 \gg \frac{2\mu(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})}{\hbar^2}.\end{aligned}\quad (3)$$

Последнее неравенство в (3) и оправданное им разложение квадратного корня не являются обязательными, но упрощают выражение для  $k_j^i$  и последующие выкладки. Далее, как и в (3), считается, что расстояния между уровнями рабочего перехода и близкими к ним возмущающими уровнями значительно меньше кинетической энергии. В частности, это выполняется для колебательно-вращательных переходов молекул средней тяжести и комнатных температур.

После подстановки волновых функций (2) в уравнение Шредингера с потенциалом межмолекулярного взаимодействия  $V$  получим систему дифференциальных уравнений для  $S$ -матрицы:

$$\frac{\partial}{\partial z} S_j^i(\mathbf{R}) = -\frac{i\mu}{\hbar^2 k_i} \sum_j V_{ji}(\mathbf{R}) S_j^i(\mathbf{R}) \exp(i\varepsilon_j^i z),$$

$$S_j^i(\mathbf{R}) \Big|_{z=-\infty} = \delta_{ij}. \quad (4)$$

Конкретизация (4) применительно к рассматриваемой четырехуровневой системе в предположении, что взаимодействие между нижними и верхними уровнями отсутствует, дает две независимые системы уравнений, для нижнего уровня 1 и близкого к нему возмущающего уровня 1', а также для двух верхних уровней. Уравнения для верхних уровней получаются из выписанной ниже системы путем замены индексов  $1 \rightarrow 2$  и  $1' \rightarrow 2'$ . В матричной форме уравнения для двух нижних состояний имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} S_1^1 \\ S_{1'}^1 \end{pmatrix} &= \\ &= -\frac{i\mu}{\hbar^2 k_1} \begin{pmatrix} V_{11}(z) & V_{11'}(z) \exp(i\varepsilon_{1'}^1 z) \\ V_{1'1}(z) \exp(-i\varepsilon_{1'}^1 z) & V_{1'1'}(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1^1 \\ S_{1'}^1 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (5)$$

Диагональные элементы в матрице (5) отвечают упругому рассеянию, а недиагональные – неупругому.

В силу близости уровней 1 и 1', а также 2 и 2' можно считать, что

$$V_{1'1'} \approx V_{11}, \quad V_{1'1} \approx V_{11'}, \quad V_{2'2'} \approx V_{22}, \quad V_{2'2} \approx V_{22'}. \quad (6)$$

В предположении (6) решением (5) при  $z \rightarrow \infty$  и исходном заселении уровня 1 является

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} S_1^1 \\ S_{1'}^1 \end{pmatrix} &= \exp\left[-iq_1 \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1^* & a_1 \end{pmatrix}\right] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \\ &= \exp(-iq_1 a_1) \begin{pmatrix} \cos(q_1 |b_1|) & -i\sqrt{\frac{b_1}{b_1^*}} \sin(q_1 |b_1|) \\ -i\sqrt{\frac{b_1^*}{b_1}} \sin(q_1 |b_1|) & \cos(q_1 |b_1|) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (7) \\ q_1 &= \frac{\mu}{\hbar^2 k_1} = \frac{1}{\hbar u}, \quad a_1 = \int_{-\infty}^{\infty} V_{11}(z) dz, \\ b_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} V_{11'}(z) \exp(i\varepsilon_{1'}^1 z) dz.\end{aligned}$$

Здесь  $u$  – относительная скорость сталкивающихся молекул. Соответствующие выражения для пары верхних уровней получаются посредством замены индексов  $1 \rightarrow 2$  и  $1' \rightarrow 2'$ .

В качестве потенциалов взаимодействия при упругих и неупругих столкновениях возьмем потенциалы типа Леннарда-Джонса, представив их в форме

$$V_{11} = \frac{C_m^{(1)}}{R^m} - \frac{C_n^{(1)}}{R^n}, \quad V_{11'} = \frac{C_m^{(1)}}{R^m} - \frac{C_n^{(1)}}{R^n}, \quad R = \sqrt{\rho^2 + z^2}, \quad (8)$$

где  $\rho$  – прицельный параметр;  $C_m^{(1)}$  и  $C_n^{(1)}$  – константы упругого и неупругого взаимодействия молекул соответственно, относящиеся к нижним состояниям;  $m$  и  $n$  – целые числа, задающие тип межмолекулярного взаимодействия. Для простоты рассмотрения здесь принята одинаковая зависимость от расстояния

для упругих и неупругих столкновений, что, в частности, выполняется для вращательно-неупругого рассеяния [5–15].

Подстановка (8) в (7) и интегрирование дают

$$a_1 = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{m-1}{2}\right)C_m^{(1)}}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)\rho^{m-1}} - \frac{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)C_n^{(1)}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)\rho^{n-1}}, \quad (9)$$

$$b_1 = \frac{2^{\frac{3-m}{2}}\sqrt{\pi}C_m^{(1)}}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)\rho^{\frac{m-1}{2}}}K_{\frac{m-1}{2}}(\rho|\varepsilon_1^1|) - \frac{2^{\frac{3-n}{2}}\sqrt{\pi}C_n^{(1)}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)\rho^{\frac{n-1}{2}}}K_{\frac{n-1}{2}}(\rho|\varepsilon_1^1|),$$

$$b_1 = b_1^*.$$

Здесь  $\Gamma(x)$  – гамма-функция;  $K_\nu(x)$  – модифицированная функция Бесселя второго рода [83].

Формулы (7) и (9) дают выражение элементов  $S$ -матриц рассеяния для двух нижних состояний через параметры потенциалов (8), разность энергий  $\varepsilon_1^1$  (с размерностью волнового вектора) и прицельный параметр  $\rho$ . Замена индексов  $1 \rightarrow 2$  и  $1' \rightarrow 2'$  в (7) и (9) приводит к соответствующим выражениям для двух верхних уровней.

Как отмечалось во введении, частоты интеграла столкновений в теории [35–40] содержат амплитуды рассеяния. Связь последних с  $S$ -матрицей в приближении эйконала [49, 54] задается формулой

$$f_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \approx ik_i \int_0^\infty J_0\left(2k_i\rho \sin\frac{\theta}{2}\right) [\delta_{if} - S_f^i(\rho)] \rho d\rho, \quad (10)$$

где  $\theta$  – угол рассеяния в лабораторной системе координат;  $J_0(x)$  – функция Бесселя нулевого порядка [83]. Аргумент функции Бесселя выписан в приближении (3), означающем малое изменение модуля волнового вектора при неупругом рассеянии.

Квантовые кинетические уравнения с интегралом столкновений, включающим упругий и неупругие каналы рассеяния, приведены в монографии [39] (формулы (4.47)–(4.53); см. также [36, 40–42]). Конкретизация этих формул применительно к рассматриваемой четырехуровневой системе приводит к суммам «упругих» и «неупругих» составляющих частот ухода ( $\nu$ ) и прихода ( $\tilde{\nu}$ ):

$$\nu(j \rightarrow j_1, l \rightarrow l_1, \mathbf{v}) = \frac{2\pi\hbar}{i\mu} N_b \int [f_{j_1 l_1}(\mathbf{u}, \mathbf{u}) \delta_{l_1 l_1} - f_{l_1 j_1}^*(\mathbf{u}, \mathbf{u}) \delta_{j_1 j_1}] W_b(\mathbf{v} - \mathbf{u}) d\mathbf{u}, \quad (11)$$

$$\tilde{\nu}(j \rightarrow j_1, l \rightarrow l_1, \mathbf{v}) =$$

$$= 2N_b \int f_{j_1 l_1}(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) f_{l_1 j_1}^*(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{v}^2 - \mathbf{u}_1^2) W_b(\mathbf{v} - \mathbf{u}_1) d\mathbf{u} d\mathbf{u}_1;$$

$$\nu(j=2, l=1, \mathbf{v}) = \nu(2 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 1, \mathbf{v}) + \nu(2 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 1', \mathbf{v}) + \nu(2 \rightarrow 2', 1 \rightarrow 1, \mathbf{v}) + \nu(2 \rightarrow 2', 1 \rightarrow 1', \mathbf{v}) \equiv \nu,$$

$$\tilde{\nu}(j=2, l=1, \mathbf{v}) = \tilde{\nu}(2 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 1, \mathbf{v}) + \tilde{\nu}(2 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 1', \mathbf{v}) + \tilde{\nu}(2 \rightarrow 2', 1 \rightarrow 1, \mathbf{v}) + \tilde{\nu}(2 \rightarrow 2', 1 \rightarrow 1', \mathbf{v}) \equiv \tilde{\nu}, \quad \gamma = \nu - \tilde{\nu},$$

$$W_b(\mathbf{v} - \mathbf{u}) = \frac{N_b}{\pi^{3/2} \bar{v}_b^3} \exp[-(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 / \bar{v}_b^2], \quad \bar{v}_b^2 = \frac{2k_B T}{m_b}.$$

Здесь  $\gamma$  – столкновительная полуширина линии, включающая малую радиационную полуширину;  $N_b$  – плотность возмущающих частиц (массовая доля поглощающих молекул считается пренебрежимо малой);  $\mathbf{v}$  – вектор скорости активной молекулы;  $W_b$  – максвелловское распределение возмущающих частиц по скоростям;  $\bar{v}_b$  и  $m_b$  – наиболее вероятная скорость и масса частиц буферного газа;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура газа. В соответствии с приближением (3) в дельта-функции под интегралом выражения для частоты прихода опущено слагаемое  $2\Delta E/\mu$ , где  $\Delta E$  – изменение внутренней энергии поглощающей молекулы вследствие неупругих столкновений. Такое упрощение эквивалентно пренебрежению поправками  $\sim \varepsilon_j^i$  к волновым векторам  $\mathbf{k}_i$  в множителях перед экспонентами в (11). Спектральный обмен (интерференция переходов  $1 \rightarrow 2$  и  $1' \rightarrow 2'$ ) в (11) не учтен.

После сделанных упрощений элементы  $S$ -матрицы принимают вид

$$\begin{pmatrix} S_1^1 & S_1^1 \\ S_1^1 & S_1^1 \end{pmatrix} \approx e^{-iqa} \begin{pmatrix} \cos(q|b_1|) & -i\sin(q|b_1|) \\ -i\sin(q|b_1|) & \cos(q|b_1|) \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} S_2^2 & S_2^2 \\ S_2^2 & S_2^2 \end{pmatrix} \approx e^{-iqa} \begin{pmatrix} \cos(q|b_2|) & -i\sin(q|b_2|) \\ -i\sin(q|b_2|) & \cos(q|b_2|) \end{pmatrix},$$

$$q \equiv q_1 \approx q_2, \quad a \equiv a_1 = a_2. \quad (12)$$

Подстановка (10) в (11), проведение интегрирования по углам, использование равенства  $J_0(0) = 1$  (частота  $\nu$  определяется рассеянием на нулевой угол) и приближения  $k_1 \approx k_2 \approx \mu u/\hbar$  приводят к следующему выражению для частоты ухода:

$$\nu = \langle 2 - S_1^{1*} - S_1^{1*} - S_2^2 - S_2^2 \rangle,$$

$$\langle \dots \rangle = 4\sqrt{\pi} N_b \frac{\exp(-v^2/\bar{v}_b^2)}{v\bar{v}_b} \int_0^\infty u^2 du \times$$

$$\times \exp(-u^2/\bar{v}_b^2) \sinh\left(\frac{2uv}{\bar{v}_b^2}\right) \int_0^\infty \rho d\rho \dots \quad (13)$$

При подстановке амплитуд (10) в выражение для частоты прихода  $\tilde{\nu}$  (11) возникает двойное интегрирование по прицельным параметрам:

$$\int_0^\infty \rho d\rho \int_0^\infty \rho_1 d\rho_1 \dots \quad (14)$$

и интегрирование по общему для двух функций Бесселя полярному углу рассеяния:

$$F \equiv \int_0^\pi J_0\left(\frac{2\mu\rho\rho_1}{\hbar} \sin\frac{\theta}{2}\right) J_0\left(\frac{2\mu\rho\rho_1}{\hbar} \sin\frac{\theta}{2}\right) \sin\theta d\theta =$$

$$= 4 \int_0^1 J_0(Qx) J_0(Q_1x) x dx =$$

$$= [QJ_0(Q_1)J_1(Q) - Q_1J_0(Q)J_1(Q_1)] / (Q^2 - Q_1^2);$$

$$x = \sin\frac{\theta}{2}, \quad Q = \frac{2\mu\rho\rho_1}{\hbar}, \quad Q_1 = \frac{2\mu\rho_1\rho_1}{\hbar}. \quad (15)$$

При значениях прицельных параметров порядка радиуса Вайскопфа  $\rho_W \sim 10 \text{ \AA}$  [39] параметры  $Q$  и  $Q_1$  представляют собой обратные величины дифракционного угла рассеяния  $\theta_d \sim 0,01$  [39, 61]. Таким образом, эффективные значения  $Q$  и  $Q_1 \gg 1$ . Воспользовавшись асимптотикой функций Бесселя при больших аргументах [83], преобразуем (15) к виду

$$F \approx \frac{4}{\pi\sqrt{QQ_1}} \left[ \frac{\sin(Q-Q_1)}{Q-Q_1} - \frac{\cos(Q+Q_1)}{Q+Q_1} \right] \approx \frac{4}{\pi\sqrt{QQ_1}} \frac{\sin(Q-Q_1)}{Q-Q_1} \approx \frac{\delta(\rho-p_1)}{(\mu u/\hbar)^2 \rho_1}, \quad (16)$$

где  $\delta(x)$  – дельта-функция, применение которой переводит двойное интегрирование (14) в однократное. В результате для частоты прихода имеем

$$\tilde{\nu} = \langle (1 - S_1^{1*} - S_1^{1*})(1 - S_2^2 - S_2^2) \rangle. \quad (17)$$

Из (13) и (17) получаем столкновительную полуширину линии

$$\gamma = \nu - \tilde{\nu} = \langle 1 - (S_1^{1*} + S_1^{1*})(S_2^2 + S_2^2) \rangle. \quad (18)$$

Действительная часть  $\gamma$  определяет полуширину однородно-уширенной линии, а мнимая – сдвиг. Действительная и мнимая части частоты прихода (17) задают степень сужения и асимметрию контура линии [57–59] соответственно. Выражение (18) имеет тот же вид, что и формулы для полуширины в теории АТС [5, 6]. Отметим, что переход от констант столкновительного уширения, выраженных через амплитуды рассеяния (11), к константам (13), (17) и (18), зависящим от  $S$ -матрицы, стал возможен на основе малоуглового приближения эйконала. В принятых предположениях оно выполняется для достаточно высоких температур, включая комнатные, тяжелых поглощающих (легких возмущающих) молекул и малых изменений энергии при неупругих столкновениях. (Идея применения приближения эйконала в расчетах ширины принадлежит Раутиану.)

## 2. Алгебраические формулы для параметров

Интегрирования в выражениях для частот (13), (17) и (18) можно выполнить в квадратурах и получить простые алгебраические формулы. Для этого оставим в (8) и (9) только притягивающие части потенциалов, положив  $C_m = C'_m = 0$ . Также произведем подходящую аппроксимацию функции Бесселя второго рода в (9):

$$x^{\frac{1-n}{2}} K_{n-1}(x) \approx c_n x^{1-n}, \quad c_3 = 0,7346, \quad c_4 = 1,0937,$$

$$c_5 = 1,8541, \quad c_6 = 3,5780, \quad c_7 = 7,7161, \quad c_8 = 18,2770. \quad (19)$$

Коэффициенты  $c_n$  определялись посредством подгонки с помощью метода наименьших квадратов

правой части (19) к расчетным значениям левой части для разных типов межмолекулярного взаимодействия. Погрешность аппроксимации (95% доверительный интервал) в диапазоне  $0,5 \leq x \leq 2,5$  составляет 1,5% для  $n = 3$ , монотонно убывая от 0,6 до 0,05% с ростом  $n$  от 4 до 8. Вследствие приближения (19) зависимости параметров  $a$  и  $b$  (9), (12) от прицельного параметра одинаковы, что и позволяет выполнить интегрирование в выражениях (13), (17) и (18) для констант релаксации.

Введем следующие обозначения:

$$\nu_0 \equiv \pi N_b \bar{v}_b \rho_W^2, \quad N_b = \frac{N_A}{760V_0} \frac{273,15}{T}; \quad r_e \equiv \frac{C_n^{(2)}}{C_n^{(1)}},$$

$$r_i \equiv \frac{C_n^{(2)}}{C_n^{(1)}}, \quad r_{ie} \equiv \frac{C_n^{(1)}}{C_n^{(1)}}, \quad r_{ei} \equiv \frac{C_n^{(1)}}{C_n^{(1)}} = \frac{1}{r_{ie}}; \quad (20)$$

$$\rho_W^{n-1} \equiv \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) \max(C_n^{(1)}, C_n^{(1)})}{\hbar \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \bar{v}_b}, \quad \bar{v}^2 = \frac{2k_B T}{m_a}, \quad \beta \equiv \frac{m_b}{m_a}.$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро;  $V_0$  – объем одного моля газа при нормальных условиях;  $m_a$  и  $\bar{v}$  – масса и наиболее вероятная скорость поглощающих молекул;  $r_e$  и  $r_i$  характеризуют различие констант потенциалов межмолекулярных взаимодействий в верхнем и нижнем состояниях;  $r_{ie}$  и  $r_{ei}$  задают соотношение неупругого и упругого каналов рассеяния. Так, для колебательно-вращательных переходов молекул величина  $r_e - 1$  составляет от долей до нескольких процентов [84], а величины  $r_{ie}$  и  $r_{ei}$  могут значительно отличаться от единицы для разных молекул. Температура  $T$  в (20) выражена в Кельвинах. Зависимость частоты  $\nu_0$  от температуры определяется функциями  $N_b(T)$  (при постоянном давлении газа),  $\bar{v}_b(T)$  (11) и  $\rho_W(T)$  (20).

В принятых обозначениях (20) расчет частоты ухода (13) и полуширины (18) с использованием выражений (9), (12) и (19) произведен для случаев почти упругих ( $r_{ie} \ll 1$ ) и преобладающих неупругих ( $r_{ei} \ll 1$ ) столкновений. При этом учитывались только первые поправки малости по  $r_{ie}$  и  $r_{ei}$ . Такого приближения достаточно для выяснения качественных особенностей совместного действия упругих и неупругих столкновений на параметры релаксации. Также представляет интерес определить количественные различия в константах уширения в случаях  $r_{ie} \ll 1$  и  $r_{ei} \ll 1$ . Результаты расчетов частот  $\nu$  и  $\gamma$ , зависящих от скорости поглощающих молекул, а также рецепт их усреднения по скоростям с максвелловским распределением по скоростям приведены в Приложении. Соотношения констант релаксации при нулевых скоростях, их усредненных по скоростям значений (отмеченных чертой сверху) и эффективных значений, полученных из подгонки соответствующих контуров линий к данным расчетов, приведены в [61, 69] для случая упругих столкновений,  $r_{ie} = 0$  и  $n = 3-6$ . В частности, для  $\beta = 1$  и  $n = 6$  различие между эффективной и усредненной ширинами линии составляет менее 1%, а относительная

разность значений эффективной ширины и ширины при нулевой скорости составляет  $\sim 20\%$ . Как следует из (11), (18), выражения для комплексной частоты прихода  $\tilde{\nu} = \nu - \gamma$  непосредственно получают-ся из формул для частот  $\nu$  и  $\gamma$ .

Переходя к обсуждению полученных формул, отметим, что в приближении (19) и в результате пренебрежения при выводе (12) поправками порядка  $\varepsilon_j^i/k_i \ll 1$  формулы в Приложении не зависят от разности энергий между уровнями рабочего перехода и ближайшими возмущающими уровнями. Таким образом, в упрощенном аналитическом варианте теории соотношение упругих и неупругих столкновений определяется единственным параметром  $r_{ie}$  (20).

Другой важной особенностью полученных алгебраических выражений для частот является то, что усредненные по скоростям частоты зависят от средней скорости и температуры только через общий множитель – частоту  $\nu_0$  (20). Таким образом, близкие к наблюдаемым величинам усредненные ширина, сдвиг и параметр сужения имеют одинаковую обратно-степенную зависимость от температуры:

$$\nu_0(T) = \nu_0(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{n-1}}. \quad (21)$$

Показатель степени в (21) при изменении  $n$  от 3 до 8 монотонно (гиперболически) убывает от 1 до 0,643. В большинстве случаев подобная стандартная зависимость хорошо соответствует экспериментальным данным в относительно небольшом диапазоне температур. Однако показатель степени  $\xi$ , определяемый из подгонки зависимости  $\propto 1/T^\xi$  к эксперименту, в отличие от фиксированного показателя в (21) зависит от линии и возмущающих состояний. Для учета такой зависимости необходимо принять во внимание опущенные поправки  $\sim \varepsilon_j^i/k_i$ .

Мнимые части частот в Приложении явно зависят от относительных разностей констант потенциалов взаимодействия в верхнем и нижнем состояниях (8), т.е. от  $r_e - 1$  и  $r_i - 1$  (20). Для колебательно-вращательных переходов молекул это различие велико [84], и типичное отношение столкновительных сдвига к ширине линии порядка или менее 1%. Этот факт известен из измерений и расчетов параметров релаксации, проведенных для случая упругих столкновений [84, 47]. При совместном действии упругих и неупругих столкновений, как это следует из формул, малый сдвиг имеет место при одновременном выполнении неравенств  $r_e - 1 \ll 1$  и  $r_i - 1 \ll 1$ . Для электронных переходов атомов различие размеров атомов в верхнем и нижнем состояниях может составлять десятки процентов. Следовательно, величины  $r_e - 1$  и  $r_i - 1$  могут быть порядка или больше единицы и наблюдаемые типичные отношения сдвига к ширине  $\geq 10\%$ .

Зависимость констант релаксации от скорости, рассчитанная для случая упругих столкновений [44–47], определяется вырожденной гипергеометрической функцией

$$\Phi \left( \frac{1}{n-1} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2} \right). \quad (22)$$

Эта зависимость одинакова для ширины, сдвига, частоты ухода и параметра сужения [47]. Из приведенных в Приложении формул следует, что подключение неупругих столкновений приводит к неодинаковой зависимости от скорости этих параметров. А именно в дополнении к (22) константы релаксации содержат вырожденные гипергеометрические функции с различающимися первыми аргументами:

$$\Phi \left( \frac{1}{n-1} + f; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2} \right), \quad f = \frac{n-5}{4}, -1, -\frac{n+1}{4}. \quad (23)$$

Поэтому, исходя из того, какой параметр релаксации рассматривается, а также из соотношения упругих и неупругих столкновений, зависимости параметров от скорости могут существенно различаться, что определяется бинарными комбинациями функций  $\Phi$  с различными первыми аргументами и коэффициентами перед ними. Рис. 1 дает представление о существенном различии функций (22) и (23). Очевидно, что учет следующих порядков разложения формул по  $r_{ie}$ ,  $r_{ei}$  приведет к другим зависимостям параметров линии от скорости, дополняющим (23). Таким образом, примененный в [52, 53] способ обработки спектров, в котором показатель  $n$  полагается подгоночным параметром, можно считать вполне оправданным вследствие совместного действия упругих и неупругих столкновений.

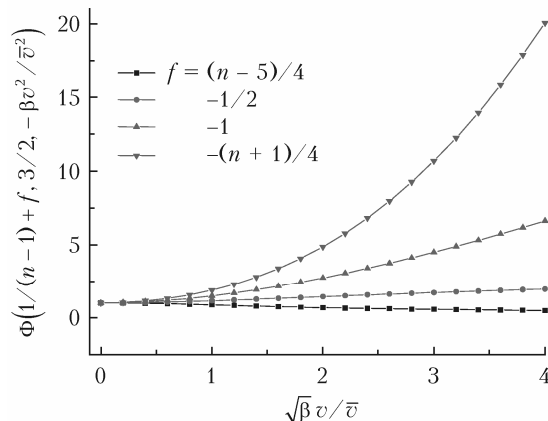


Рис. 1. Поведение гипергеометрических функций (22) и (23) в зависимости от относительной скорости поглощающих молекул и отношения масс  $\beta$  для  $n = 5$  (цв. рисунок см. на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.07>)

Поведение действительных и мнимых частей частот  $\nu$  и  $\gamma$  (П1)–(П12) (см. Приложение), а также безразмерного параметра сужения

$$\alpha = \text{Re} \bar{\nu} / \text{Re} \bar{\gamma} - 1 \quad (24)$$

в зависимости от параметров  $r_e$ ,  $r_i$  и  $n$  представлено на рис. 2–4. Из этих рисунков следует, что все рассматриваемые параметры существенно зависят от относительных различий потенциалов межмолекулярного

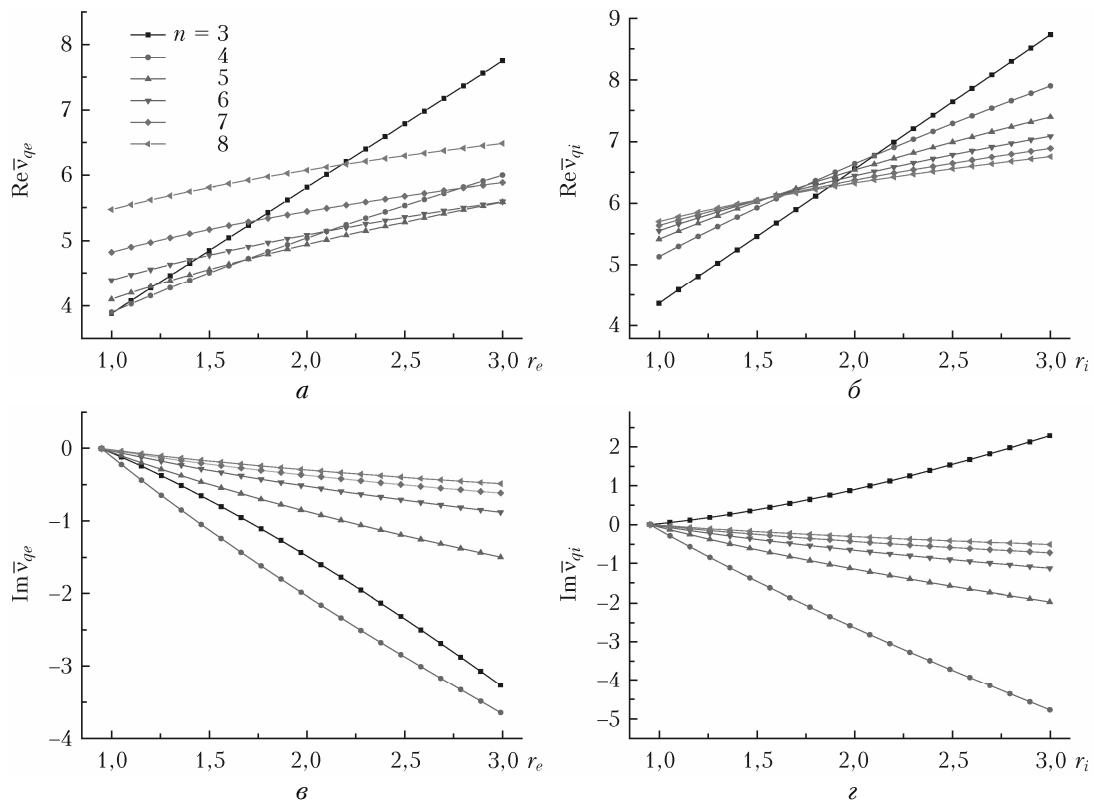


Рис. 2. Зависимости действительных ( $a, б$ ) и мнимых ( $\vartheta, z$ ) частей усредненной по скоростям частоты ухода от отношений  $r_e$  и  $r_i$  констант потенциала взаимодействий в верхнем и нижнем состояниях и степени  $n$  зависимости потенциалов (8) от расстояния;  $a, \vartheta$  – преобладание упругих столкновений,  $r_{ie} = 0,2$ ;  $б, z$  – преобладание неупругих столкновений;  $r_{ei} = 0,2$ ;  $r_e = r_i, \beta = 1, v_0 \equiv 1$  (цв. рисунок см. на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.07>)

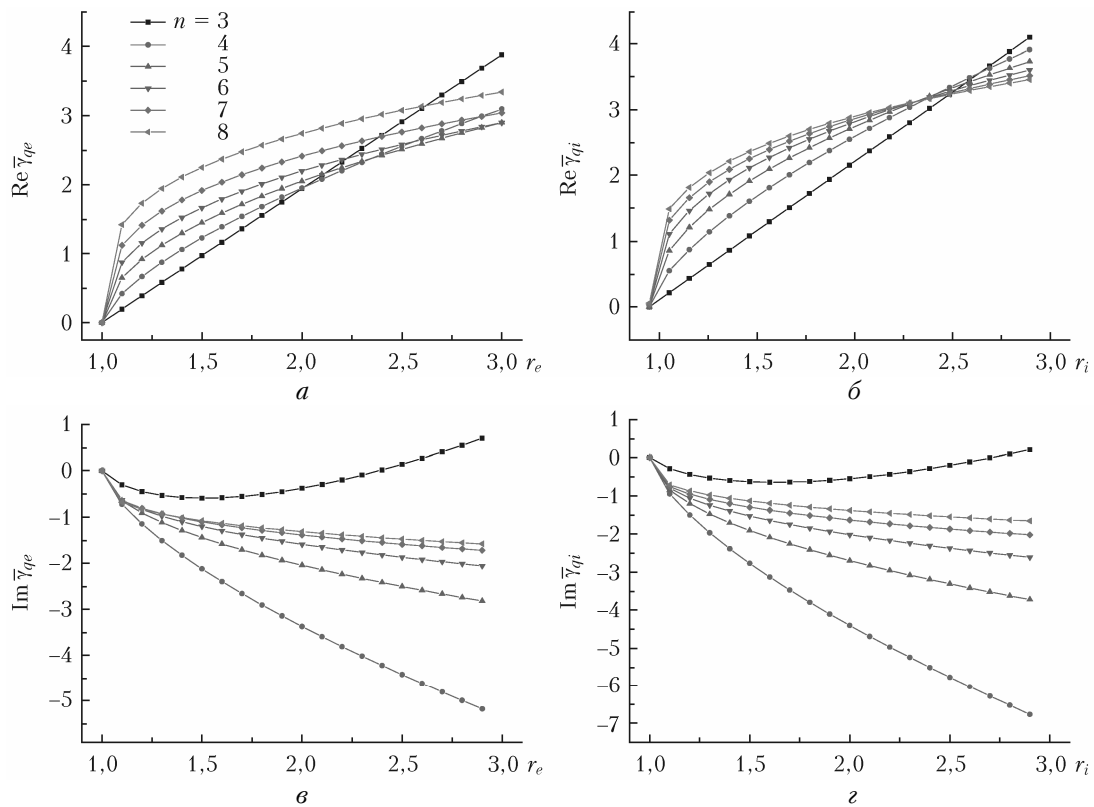


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но для усредненных полуширин и сдвигов линии (цв. рисунок см. на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.07>)

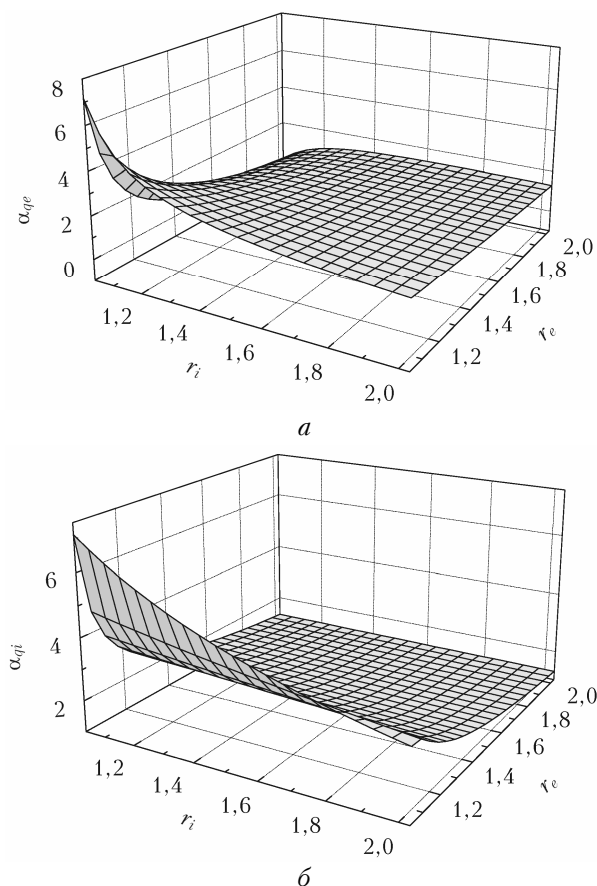


Рис. 4. Параметры столкновительного сужения  $\alpha$  (24) в случае дисперсионного взаимодействия с  $n = 6$  как функции отношений  $r_e$  и  $r_i$ ; *a* – преобладание упругих столкновений,  $r_{ie} = 0,2$ ; *б* – преобладание неупругих столкновений;  $r_{ei} = 0,2$ ;  $\beta = 1$  (цв. рисунок см. на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.07>)

взаимодействия  $r_e$  и  $r_i$ , а также типов взаимодействия (показателей  $n$ ). Расхождения в поведении и значениях параметров, в особенности полуширины  $\gamma$ , в предельных случаях почти упругих и неупругих столкновений не столь значительны. Отметим, что в развитом простом варианте теории сдвиг линии и мнимая часть частоты ухода  $\nu$  везде отрицательны, за исключением случая диполь-дипольного взаимодействия с  $n = 3$ .

Необходимо также отметить, что нулевые значения  $\bar{\gamma}_{qe,qi} \rightarrow 0$  на рис. 3, *a, б* при  $r_e = r_i \rightarrow 0$  не имеют физического смысла и являются следствием недостаточности использованного приближения  $r_{ie} \ll 1$  ( $r_{ei} \ll 1$ ) с удержанием только первых поправок по указанным малым параметрам. Рассмотрим этот момент на примере почти упругого рассеяния. Так, из формулы (П7) следует, что общий множитель  $(r_e - 1)^{2/(n-1)}$  выражения для полуширины приводит к его обращению в нуль при  $r_e \rightarrow 1$  при условии  $(r_i - 1)/(r_e - 1)^{1-2/(n-1)} \leq 1$ , в частности при  $r_e = r_i$ . Если же  $r_e \rightarrow 1$ , но  $r_i$  постоянно, то в нуль обращается только «упругая» часть полуширины (первый член в квадратных скобках), а «неупругая» часть неограниченно возрастает, несмотря на малость  $r_{ie}$

( $r_{ie} \ll 1$ ). Таким образом, это приближение оказывается недостаточным. Вместе с тем понятно, что наличие неупругого канала рассеяния приводит к  $\gamma$  ( $r_e \rightarrow 1$ )  $\neq 0$ .

Поведение параметра сужения  $\alpha$  (24), рассчитанного с помощью формул Приложения, в зависимости от параметров  $r_e$  и  $r_i$  представлено на рис. 4 для  $n = 5$ . Для изолированных переходов молекул экспериментальные значения  $\alpha \sim 1$  [64–66]. Для неразрешимых по частоте интерферирующих дублетных линий  $\alpha \sim 4$  [85, 86]. Как видно из рис. 4, в обоих случаях  $r_{ie} \ll 1$  и  $r_{ei} \ll 1$  при  $r_e$  и  $r_i \rightarrow 1$  расчетные значения  $\alpha$  заметно больше единицы. Это говорит о чувствительности параметра сужения к моделям теории, и такое поведение  $\alpha(r_e, r_i)$ , по всей видимости, в основном обусловлено обсуждавшимся выше формальным устремлением  $\gamma \rightarrow 0$  при  $r_e$  и  $r_i \rightarrow 1$ . Кроме того, к этому может быть причастно занижение полуширины  $\gamma$ , рассчитанной в приближении эйконала, которое в должной мере не учитывает рассеяние на углы  $> 0,5$  рад (см. рис. 1 из [61]).

### 3. Численные расчеты

Для выяснения качества приближений, принятых в предыдущем разделе при выводе алгебраических формул для параметров линий, а также роли отталкивающих частей потенциалов (8) рассматриваемые параметры рассчитывались численно на основе выражений (9), (12), (13) и (18). Подынтегральные выражения в угловых скобках в (13) и (18) являются быстро осциллирующими функциями прицельного параметра при  $\rho \rightarrow 0$  и монотонно убывающим с ростом  $\rho$  начиная с некоторых значений. Численное интегрирование  $\text{Re} \nu$  ( $\nu = 0$ ) и  $\text{Re} \gamma$  ( $\nu = 0$ ) осуществлялось начиная с достаточно больших  $\rho$  и заканчивая значением  $\rho_0$ , при котором подынтегральные выражения в (13) и (18) достигали половины от своих максимальных значений (2 для  $\nu$  и 1 для  $\gamma$ ). Положительные быстро осциллирующие функции при  $0 \leq \rho \leq \rho_0$  заменялись на  $\rho_0^2/2$  (так называемое «обрезание по Андерсону» [5, 6]). Расчеты  $\text{Im} \nu$  ( $\nu = 0$ ) и  $\text{Im} \gamma$  ( $\nu = 0$ ) производились по той же схеме лишь с тем отличием, что параметр обрезания  $\rho_0$  определялся исходя из равенства нулю соответствующих выражений под интегралами после достижения первого экстремума со стороны больших  $\rho$ . Так как быстрые осцилляции при малых  $\rho$  в выражениях (13) и (18) для мнимых частей частот знакопеременны, вклад области  $0 \leq \rho \leq \rho_0$  полагался нулевым. Усреднения по скоростям возмущающих частиц проводились по семи равноотстоящим точкам. Такое приближение оказалось достаточным для обеспечения приемлемой точности и хорошего быстродействия программ расчетов. А именно время счета на обычном бытовом компьютере массивов из четырех действительных и мнимых частей частот для пятнадцати температур в диапазоне от 175 до 800 К составляло 3/4 минуты в случае  $C_m^{(1)}$  и  $C_m^{(1)} \neq 0$ . При нулевых отталкивающих частях



время счета было вдвое меньшим. Расчеты проводились для следующего набора параметров:  $m_a = 44 \text{ amu} = 7,36 \cdot 10^{-23} \text{ г}$ ;  $\mu = m_a/2$ ;  $n = 6$ ;  $m = 12$ ;  $\epsilon_0 = 121,99 k_B$ ;  $\sigma_0 = 3,429 \text{ \AA}$  [87];  $C_n^{(1)} = 4\epsilon_0\sigma_0^n$ ;  $C_m^{(1)} = 4\epsilon_0\sigma_0^m$ ;  $C_n^{(2)} = C_n^{(1)}r_{ie}^{(n)}r_i^{(n)}$ ;  $C_n^{(1)} = C_n^{(1)}r_e^{(n)}$ ;  $C_n^{(1)} = C_n^{(1)}r_{ie}^{(n)}$ ;  $C_m^{(1)} = C_m^{(1)}r_{ie}^{(m)}$ ;  $C_m^{(2)} = C_m^{(1)}r_e^{(m)}$ ;  $C_m^{(2)} = C_m^{(1)}r_{ie}^{(m)}r_i^{(m)}$ ;  $r_e^{(n)} = 1,2$ ;  $r_i^{(n)} = 1,8$ ;  $r_{ie}^{(n)} = 0,2$ ;  $r_e^{(m)} = 1,25$ ;  $r_i^{(m)} = 2$ ;  $r_{ie}^{(m)} = 0,4$ ;  $|E_1^{(0)} - E_1^{(0)}| = 20 \text{ см}^{-1}$ ;  $|E_2^{(0)} - E_2^{(0)}| = 25 \text{ см}^{-1}$ . Обозначения здесь те же, что и в (8), (20), с добавлением индексов  $m$  и  $n$  у параметров  $r$ . Приведенные значения примерно, в рамках приближения четырехуровневой модели, соответствуют молекулам средней тяжести, в частности  $\text{CO}_2$ .

На рис. 5 приведены результаты расчетов действительных и мнимых частей  $\nu$  и  $\gamma$  с использованием приведенных выше значений параметров как функций температуры. Полученные из подгонки по методу наименьших квадратов показатели  $\xi$  степени температурной зависимости  $\sim 1/T^\xi$  мало различаются для разных параметров, а также в зависимости от того, производился учет отталкивающей части потенциала или нет. Массив полученных значений  $\xi$  для  $\text{Re}\gamma$ ,  $\text{Im}\gamma$ ,  $\text{Re}\nu$  и  $\text{Im}\nu$  соответственно приведен ниже:

$$\left\{ \frac{0,668}{0,666}, \frac{0,671}{0,665}, \frac{0,688}{0,688}, \frac{0,696}{0,673} \right\}, \quad (25)$$

где числители и знаменатели дробей соответствуют случаям  $C_m^{(1)} \neq 0$  и  $C_m^{(1)} = 0$ . Отметим, что показатели (25) несколько ниже, но достаточно близки к упрощенной температурной зависимости (21) с  $n = 6$ :  $1/2 + 1/(n-1) = 0,7$ .

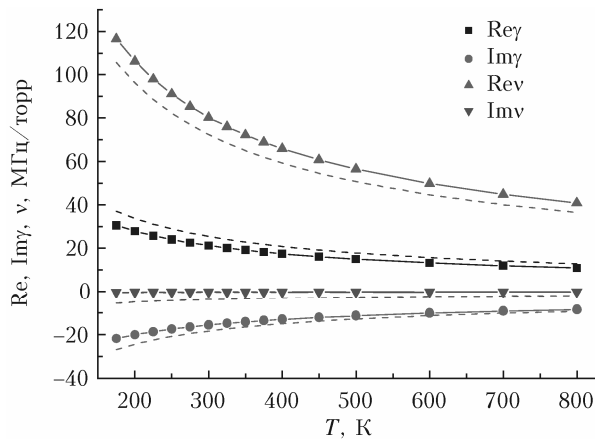


Рис. 5. Температурные зависимости действительных и мнимых частей  $\nu$  и  $\gamma$ . Значки – численный расчет с учетом притягивающей ( $n = 6$ ) и отталкивающей ( $m = 12$ ) частей потенциалов (8), сплошные линии – результаты подгонки к расчетным значениям зависимостей  $\sim 1/T^\xi$ , штриховые линии – расчеты по формулам Приложения для  $r_{ie} = 0,2$  (цв. рисунок см. на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.07>)

Рисунок 6 демонстрирует роль отталкивающих частей потенциалов (8) для различных параметров и температур.

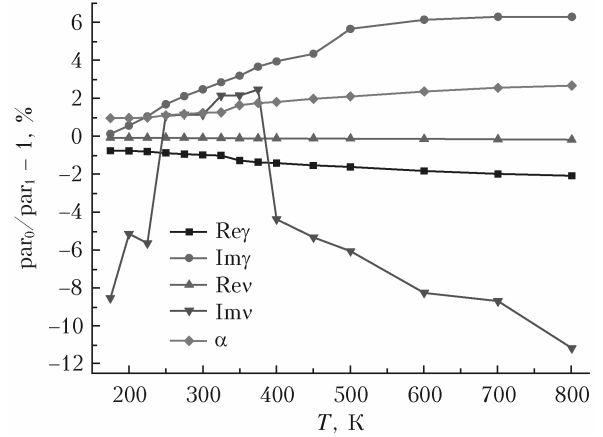


Рис. 6. Влияние отталкивающих частей потенциалов (8) на параметры спектральных линий. На оси ординат  $\text{para}_1$  – параметры, указанные на рис. 6 ( $\text{Re}$ ,  $\text{Im}\gamma$ ,  $\nu$ ,  $\alpha$ ), рассчитанные для указанных в разд. 3 значений параметров и ненулевых отталкивательных частей;  $\text{para}_0$  – те же параметры, определенные с учетом только дальнедействующих притягивающих частей потенциала (цв. рисунок см. на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.07>)

Учет  $C_m^{(1)} \neq 0$  занижает полуширину линии менее чем на 2% и практически не сказывается на действительной части частоты ухода  $\text{Re}\nu$ . Мнимые части  $\nu$  и  $\gamma$  более чувствительны к этому фактору, и при высоких температурах они могут меняться на 6–12%. Зашумленность кривой для  $\text{Im}\nu$  объясняется малой величиной отношения  $\text{Im}\nu/\text{Re}\nu \leq 0,01 \ll 1$  (см. рис. 5).

## Заключение

В модели невырожденных состояний и одного возмущающего уровня в приближении эйконала выражения для комплексных частот ухода и прихода интеграла столкновений через амплитуды рассеяния (11) преобразованы к виду (13), (17), и (18), характерному для стандартных теорий уширения, в котором результат действия столкновений представлен  $S$ -матрицей рассеяния. Отсюда следует, что лежащие в основе такого преобразования приближения (достаточно высокие температуры и малый дефект энергии при неупругих столкновениях) свойственны в той же мере и общепринятым полуклассическим теориям уширения. Для дальнедействующих частей потенциалов межмолекулярного взаимодействия (8) в приближении (19) впервые получены алгебраические выражения для действительных и мнимых частей частоты ухода и ширины линии (П1)–(П12). Из них следует, что вследствие неупругих столкновений зависимости различных столкновительных параметров линии от скорости поглощающей молекулы неодинаковы и могут существенно отличаться от зависимости (22), имеющей место в случае упругих столкновений. Показано, что в разработанном упрощенном варианте теории температурная зависимость усредненных по скоростям параметров определяется обратно-степенным законом (21) с показателем степени, определяемым видом дальнедействующего межмолекулярного потенциала. Численные

расчеты столкновительных параметров приводят к зависимости от температуры, близкой к простому закону (21). В рамках этой модели показатели температурной зависимости не зависят от ближайшего окружения уровней рабочего перехода и одинаковы для разных линий. Алгебраические формулы для частот из Приложения достаточно близки в качественном и количественном планах соответствующим частотам, рассчитанным численно (см. рис. 5). Вклады отталкивающих частей потенциалов взаимодействия (8) составляют менее 2% для столкновительной полуширины линии и менее 6% для сдвига в широком диапазоне температур (см. рис. 6).

Полученное алгебраическое представление полного набора параметров линии и их апробация с помощью числовых расчетов позволили выяснить действие таких физических механизмов уширения, как

различие потенциалов взаимодействия в верхнем и нижнем состояниях молекулы, и совместный эффект упругих и неупругих столкновений, включая колебательную неупругость. Данные формулы целесообразно использовать в обработке результатов экспериментов по уширению, сдвигу и сужению линий и определения с помощью метода наименьших квадратов входящих в них параметров  $r_e$ ,  $r_i$ ,  $r_{ie}$  и  $\rho_w$  (20). Подобная информация ранее из спектров не извлекалась. Произведенные упрощения теории уширения сокращают время расчета параметров уширения, сдвига и сужения линий на порядки величин по сравнению с применяющимися в настоящее время полуклассическими и квантовыми вариантами теории. Поэтому развитая в настоящей работе упрощенная теория может быть использована для первичной обработки и систематизации данных экспериментов.

## Приложение

Индексы qe (quasi-elastic) и qi (quasi-inelastic) у частот относятся к случаям  $r_{ie} \ll 1$  и  $r_{ei} \ll 1$  соответственно; здесь  $\Phi(x; y; z)$  – вырожденная гипергеометрическая функция [83]:

$$\text{Re} v_{qe} = \frac{\Gamma\left(\frac{n-2}{n-1}\right)}{4^{\frac{1}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} v_0 \left[ 2 \left( r_e^{\frac{2}{n-1}} + 1 \right) \Gamma\left(2 - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \\ \left. + 2^{\frac{5}{2}} \frac{n}{2} c_n r_{ie} \left( r_i r_e^{\frac{2}{n-1}-1} + 1 \right) \Gamma\left(\frac{n+7}{4} - \frac{1}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{n+1}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right]; \quad (\text{П1})$$

$$\text{Re} v_{qi} = \frac{c_n^{\frac{3-n}{n-1}} \Gamma\left(\frac{n-2}{n-1}\right)}{\sqrt{2}(n-1) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)^{\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n-1}\right)} v_0 \left[ \sqrt{2}(n-1) c_n \left( r_i^{\frac{2}{n-1}} + 1 \right) \Gamma\left(5 - \frac{1}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - 1; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \\ \left. + 2^{n/2} r_{ei} \left( r_e r_i^{\frac{2}{n-1}-1} + 1 \right) \Gamma\left(\frac{11-n}{4} - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} + \frac{n-5}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right]; \quad (\text{П2})$$

$$\text{Im} v_{qe} = -\frac{2^{\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n-1}\right)}{(n-1) \Gamma\left(\frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} v_0 \left[ \left( r_e^{\frac{2}{n-1}} - 1 \right) \Gamma\left(2 - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \\ \left. + 2^{\frac{3-n}{2}} c_n r_{ie} \left( r_i r_e^{\frac{2}{n-1}-1} - 1 \right) \Gamma\left(\frac{n+7}{4} - \frac{1}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{n+1}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right], \quad n > 3; \quad (\text{П3})$$

$$\text{Im} v_{qe}(v=0) = -\frac{v_0}{2\sqrt{\pi}} [1,5635(r_e - 1 + 2r_e \log r_e) - 1,4632c_3 r_{ie}(r_i - 1 + 2r_i \log r_e)], \quad n = 3; \quad (\text{П4})$$

$$\text{Im} v_{qi} = -\frac{c_n^{\frac{2}{n-1}-1} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)^{\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{n-1}\right)} v_0 \left[ c_n \left( r_i^{\frac{2}{n-1}} - 1 \right) \Gamma\left(5 - \frac{1}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - 1; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \\ \left. + \frac{n-1}{n-1} r_{ei} \left( r_e r_i^{\frac{2}{n-1}-1} - 1 \right) \Gamma\left(\frac{11-n}{4} - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} + \frac{n-5}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right], \quad n > 3; \quad (\text{П5})$$

$$\text{Im} v_{qi}(v=0) = v_0 \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_3 [(\log c_3 - 0,4228)(r_i - 1) + r_i \log r_i] + r_{ei} [(\log c_3 + 0,5772)(r_e - 1) + r_e \log r_e] \right\}, \quad n = 3; \quad (\text{П6})$$

$$\operatorname{Re}\gamma_{qe} = \frac{2^{\frac{n-3}{2}} \Gamma\left(\frac{n-2}{n-1}\right) (r_e - 1)^{\frac{2}{n-1}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} v_0 \left[ 2\Gamma\left(2 - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \quad (\text{П7})$$

$$\left. + 2^{\frac{3-n}{2}} c_n r_{ie} \frac{r_i - 1}{r_e - 1} \Gamma\left(\frac{n+7}{4} - \frac{1}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{n+1}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right];$$

$$\operatorname{Re}\gamma_{qi} = \frac{c_n^{\frac{2}{n-1}} (r_i - 1)^{\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{n-2}{n-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)^{\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n-1}\right)} v_0 \left[ \Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{1}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - 1; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \quad (\text{П8})$$

$$\left. + \frac{2^{\frac{n-1}{2}}}{c_n (n-1)} r_{ei} \frac{r_e - 1}{r_i - 1} \Gamma\left(\frac{11-n}{4} - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} + \frac{n-5}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right];$$

$$\operatorname{Im}\gamma_{qe} = -\frac{2^{1-\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n-1}\right) (r_e - 1)^{\frac{2}{n-1}}}{\Gamma\left(\frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} v_0 \left[ \Gamma\left(2 - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \quad (\text{П9})$$

$$\left. + 2^{\frac{3-n}{2}} c_n r_{ie} \frac{r_i - 1}{r_e - 1} \Gamma\left(\frac{n+7}{4} - \frac{4}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - \frac{n+1}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right], n > 3;$$

$$\operatorname{Im}\gamma_{qe}(v=0) = v_0 \left\{ (r_e - 1) [\log(r_e - 1) - 0,4410] + \frac{c_3}{\sqrt{\pi}} r_{ie} (r_i - 1) [2\log(r_e - 1) + 0,7316] \right\}, n = 3; \quad (\text{П10})$$

$$\operatorname{Im}\gamma_{qi} = -\frac{c_n^{\frac{2}{n-1}} (r_i - 1)^{\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)^{\frac{2}{n-1}} \Gamma\left(\frac{1}{n-1}\right)} v_0 \left[ \Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{1}{n-1}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} - 1; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) + \right. \quad (\text{П11})$$

$$\left. + \frac{2^{\frac{n-1}{2}}}{c_n (n-1)} r_{ei} \frac{r_e - 1}{r_i - 1} \Gamma\left(\frac{11-n}{4} - \frac{1}{n-1}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) \Phi\left(\frac{1}{n-1} + \frac{n-5}{4}; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \right], n > 3;$$

$$\operatorname{Im}\gamma_{qi}(v=0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_0 \left\{ c_3 (r_i - 1) [\log c_3 + \log(r_i - 1) - 0,4228] + \frac{\sqrt{\pi}}{2} r_{ei} (r_e - 1) [\log c_3 + \log(r_i - 1) + 0,5772] \right\}, n = 3. \quad (\text{П12})$$

Усреднение частот (П1)–(П8) по скоростям с максвелловским распределением эквивалентно замене функций  $\Phi\left(\frac{1}{n-1} + f; \frac{3}{2}; -\beta \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right)$ ,  $f = -\frac{1}{2}$ ,  $\frac{n-5}{4}$ ,  $-1$ ,  $-\frac{n+1}{4}$ , на множители  $(\beta + 1)^{\frac{1}{n-1}-f}$ . В особом случае  $n = 3$  формулы для  $\operatorname{Im}v$  и  $\gamma$  несколько громоздки, и здесь они представлены только для нулевой скорости.

1. *Birnbaum G.* Microwave pressure broadening and its application to intermolecular forces // *Adv. Chem. Phys.* 1967. V. 12. P. 487–548. DOI: 10.1002/9780470143582.ch9.
2. *Hartmann J.M., Boulet C., Robert D.* Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications. Elsevier Science Ltd., 2008. 432 p.
3. *Hartmann J.M., Tran H., Armante R., Boulet C., Campargue A., Forget F., Gianfrani L., Gordon L., Guerlet S., Gustafsson M., Hodges J.T., Kassi S., Lisak D., Thibault F., Toon G.C.* Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 213. P. 178–227. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.03.016.
4. *Rahn L.A., Farrow L.* Vibrational spectra and structure // J.R. Durig (ed.) // *Raman Spectroscopy Sixty Years On.* P. 33–56.
5. *Anderson P.W.* Pressure broadening in the microwave and infra-red regions // *Phys. Rev.* 1949. V. 76, N 5. P. 647–661.
6. *Tsao C.J., Curnutte B.* Line widths of pressure-broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1962. V. 2. P. 41–91.
7. *Murphy J.S., Boggs J.E.* Collision broadening of rotational absorption lines. I. Theoretical formulation // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47, N 2. P. 691–702. DOI: 10.1063/1.1711941.

8. Mehrotra S.C., Boggs J.E. Effect of collision-induced phase shifts on the line widths and line shifts of rotational spectral lines // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66, N 12. P. 5306–5312. DOI: 10.1063/1.433913.
9. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // *J. Phys. (Paris)*. 1979. V. 40, N 10. P. 923–943. DOI: 10.1051/jphys:019790040010092300.
10. Afzelius M., Bengtsson P.E., Bonamy J. Semiclassical calculations of collision line broadening in Raman spectra of N<sub>2</sub> and CO mixtures // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120, N 18. P. 8616–8623. DOI: 10.1063/1.1689957.
11. Bonamy J., Robert D., Boulet C. Simplified models for the temperature dependence of line widths at elevated temperatures and applications to CO broadened by Ar and N<sub>2</sub> // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1984. V. 31. P. 23–34. DOI: 10.1016/0022-4073(84)90046-3.
12. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.-M., Taine J. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84, N 1. P. 4256–4267. DOI: 10.1063/1.452605.
13. Hartmann J.-M., Taine J., Bonamy J., Labani B., Robert D. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. II. H<sub>2</sub>O diode laser measurements in the 400–900 K range; calculations in the 300–2000 K range // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86, N 1. P. 144–156. DOI: 10.1063/1.452605.
14. Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartmann J.-M. Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. III. Self-broadening case; application to H<sub>2</sub>O // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87, N 5. P. 2781–2789. DOI: 10.1063/1.453065.
15. Ma Q., Boulet C., Tipping R.H. Effects on calculated half-widths and shifts from the line coupling for asymmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140, N 24. P. 244301. DOI: 10.1063/1.4883058.
16. Gordon R.G. Theory of the width and shift of molecular spectral lines in gases // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44, N 8. P. 3083–3089. DOI: 10.1063/1.1727183.
17. Gordon R.G. Semiclassical theory of spectra and relaxation in molecular gases // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45, N 5. P. 1649–1655. DOI: 10.1063/1.1727808.
18. Ivanov S.V., Buzykin O.G. Classical calculation of self-broadening in N<sub>2</sub> Raman spectra // *Mol. Phys.* 2008. V. 106, N 9–10. P. 1291–1302. DOI: 10.1080/00268970802270034.
19. Ivanov S.V., Buzykin O.G. Pressure broadening of the electric dipole and Raman lines of CO<sub>2</sub> by argon: Stringent test of the classical theory at different temperatures on a benchmark system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 185. P. 48–57. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.08.017
20. Green S. Rotational excitation in H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions: Close-coupling calculations // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62, N 6. P. 2271–2277. DOI: 10.1063/1.430752.
21. Shafer R., Gordon R.G. Quantum scattering theory of rotational relaxation and spectral line shapes in H<sub>2</sub>–He gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58, N 12. P. 5422. DOI: 10.1063/1.1679162.
22. Green S., Boisssoles J., Boulet C. Accurate collision induced line coupling parameters for the fundamental band of CO in He: Close coupling and coupled state scattering calculations // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1988. V. 39, N 1. P. 33–42. DOI: 10.1016/0022-4073(88)90017-9.
23. Green S. Pressure broadening and line coupling in bending bands of CO<sub>2</sub> // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 3603–3614. DOI: 10.1063/1.455819.
24. McGuire P., Kouri D.J. Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. Jz-conserving coupled states approximation // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 2488. DOI: 10.1063/1.434341.
25. Pack R.T. Space-fixed vs body-fixed axes in atom-diatom molecule scattering. Sudden approximations // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60, N 2. P. 633. DOI: 10.1063/1.1681085.
26. Goldflam R., Kouri D.J. On accurate quantum mechanical approximation for molecular relaxation phenomena. Averaged Jz-conserving coupled states approximation // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 542. DOI: 10.1063/1.433974.
27. Heil T.G., Green S., Kouri D.J. The coupled states approximation for scattering of two diatoms // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68, N 6. P. 2562. DOI: 10.1063/1.436115.
28. Lisak D., Hodges J.T., Ciurylo R. Comparison of semiclassical line-shape models to rovibrational H<sub>2</sub>O spectra measured by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy // *Phys. Rev. A.* 2006. V. 73. P. 012507. DOI: 10.1103/PhysRevA.73.012507.
29. Thibault F., Ivanov S.V., Buzykin O.G., Gomez L., Dhyne M., Joubert P., Lepere M. Comparison of classical, semiclassical and quantum methods in hydrogen broadening of acetylene lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 12. P. 1429–1437. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.04.005.
30. Gomez L., Ivanov S.V., Buzykin O.G., Thibault F. Comparison of quantum, semi-classical and classical methods in hydrogen broadening of nitrogen lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 12. P. 1942–1949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.04.005.
31. Thibault F., Martinez R.Z., Bermejo D., Gomez L. Collisional line widths of autoperturbed N<sub>2</sub>: Measurements and quantum calculations // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 16. P. 2542–2551. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.07.006.
32. Thibault F., Gomez L., Ivanov S.V., Buzykin O.G., Boulet Ch. Comparison of quantum, semi-classical and classical methods in the calculation of nitrogen self-broadened widths // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113, N 15. P. 1887–1897. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.06.003.
33. Ivanov S.V., Buzykin O.G. Precision considerations of classical and semi-classical methods used in collision line broadening calculations: Different linear molecules perturbed by argon // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 119. P. 84–94. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.12.021.
34. Esteki K., Predoi-Cross A., Povey C., Ivanov S., Ghoufi A., Thibault F., Smith M.-A.H. Room temperature self- and H<sub>2</sub>-broadened line parameters of carbon monoxide in the first overtone band: Theoretical and revised experimental results // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 309–324. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.04.008.
35. Андреева Т.Л. Уравнение диффузии для матрицы плотности // *ЖЭТФ.* 1968. Т. 54. С. 641–651.
36. Алексеев В.А., Андреева Т.Л., Собельман И.И. Метод квантового кинетического уравнения для атомов и молекул и его приложения к вычислению оптических характеристик газов // *ЖЭТФ.* 1972. Т. 62. С. 614–626.
37. Алексеев В.А., Андреева Т.Л., Собельман И.И. К теории нелинейных резонансов мощности газовых лазеров // *ЖЭТФ.* 1973. Т. 64. С. 813–822.
38. Berman P.R. Theory of collision effects on atomic and molecular line shapes // *Appl. Phys.* 1975. V. 6. P. 283–296. DOI: 10.1007/BF00883644.
39. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 310 с.

40. *Blackmore R.* A modified Boltzmann kinetic equation for line shape functions // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87, N 2. P. 791–800. DOI: 10.1063/1.453286.
41. *Пестов Э.Г., Раутиан С.Г.* Полевое сужение спектральных линий // *ЖЭТФ.* 1973. Т. 64, № 6. С. 2032–2045.
42. *Пестов Э.Г.* Теория релаксации квантовых систем в сильном электромагнитном поле // *Тр. ФИАН.* 1988. Т. 187. С. 60–116.
43. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.
44. *Berman P.R.* Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral line profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer.* 1972. V. 12. P. 1331–1342. DOI: 10.1016/0022-4073(72)90189-6.
45. *Ward J., Cooper J., Smith E.W.* Correlation effects in the theory of combined Doppler and pressure broadening – I. Classical theory // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1974. V. 14, N 7. P. 555–590. DOI: 10.1016/0022-4073(74)90036-3.
46. *Раутиан С.Г.* Универсальный асимптотический контур спектральной линии при малом доплеровском уширении // *Опт. и спектроскоп.* 2001. Т. 90, № 1. С. 36–47.
47. *Kochanov V.P.* Line profiles for the description of line mixing, narrowing, and dependence of relaxation constants on speed // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 12. P. 1931–1941. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.04.009.
48. *Baranger M.* Simplified quantum-mechanical theory of pressure broadening // *Phys. Rev.* 1958. V. 111, N 2. P. 481–493. DOI: 10.1103/PhysRev.111.481.
49. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с.
50. *Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M.* An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 129. P. 89–100. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.05.034.
51. *Kochanov V.P.* On parameterization of spectral line profiles including the speed-dependence in the case of gas mixture // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 189. P. 18–23. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.11.007.
52. *Pine A.S., Gabard T.* Speed-dependent broadening and line mixing in CH<sub>4</sub> perturbed by Ar and N<sub>2</sub> from multispectrum fits // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2000. V. 66. P. 69–92. DOI: 10.1016/S0022-4073(99)00222-8.
53. *Koshelev M.A., Tretyakov M.Yu., Rohart F., Bouanich J.-P.* Speed dependence of collisional relaxation in ground vibrational state of OCS: Rotational behavior // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 124316–11. DOI: 10.1063/1.3696895.
54. *Бу Т.Ю., Омуря Т.* Квантовая теория рассеяния. М.: Наука, 1969. 451 с.
55. *Dicke R.H.* The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines // *Phys. Rev.* 1953. V. 89. P. 472–473. DOI: 10.1133/PhysRev.89.472.
56. *Wittke J.P., Dicke R.H.* Redetermination of the hyperfine splitting in the ground state of atomic hydrogen // *Phys. Rev.* 1956. V. 103. P. 620–631. DOI: 10.1103/PhysRev.103.620.
57. *Galatry L.* Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines // *Phys. Rev.* 1961. V. 122. P. 1218–1223. DOI: 10.1103/PhysRev.122.1218.
58. *Nelkin M., Ghatak A.* Simple binary collision model for Van Hove's  $G_s(r, t)$  // *Phys. Rev.* 1964. V. 135. P. A4–A9. DOI: 10.1103/PhysRev.135.A4.
59. *Раутиан С.Г., Собельман И.И.* Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // *Успехи физ. наук.* 1966. Т. 90. С. 209–236. DOI: 10.1070/PU1967v009n05ABEH003212.
60. *Ciurylo R.* Shapes of pressure- and Doppler-broadened spectral lines in the core and near wings // *Phys. Rev. A.* 1998. V. 58. P. 1029–1039. DOI: 10.1103/PhysRevA.58.1029.
61. *Кочанов В.П.* Проявления рассеяния молекул на малые углы в контуре спектральных линий // *ЖЭТФ.* 2014. Т. 145, № 3. С. 387–404. DOI: 10.7868/S004445101403001X.
62. *Jyżwiak H., Thibault F., Stolarczyk N., Wcislo P.* *Ab initio* line-shape calculations for the S and O branches of H<sub>2</sub> perturbed by He // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 219. P. 313–322. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.08.023.
63. *Stankiewicz K., Jyżwiak H.M., Gancewski M., Stolarczyk N., Thibault F., Wcislo P.* *Ab initio* calculations of collisional line-shape parameters and generalized spectroscopic cross-sections for rovibrational dipole lines in HD perturbed by He // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2020. V. 254. P. 107194. DOI: hal.archives-ouvertes.fr/hal-02931935.
64. *Pine A.S.* N<sub>2</sub> and Ar broadening and line mixing in the P- and R-branches of the  $v_3$  band of CH<sub>4</sub> // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1997. V. 57, N 2. P. 157–176.
65. *Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A.* Narrowing and broadening parameters of H<sub>2</sub>O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr, and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm<sup>-1</sup> // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2001. V. 68. P. 273–298. DOI: 10.1016/S0022-4073(00)00025-X.
66. *Kochanov V.P., Morino I.* Methane line shapes and spectral line parameters in the 5647–6164 cm<sup>-1</sup> region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 206. P. 313–322. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.12.006.
67. *Kochanov V.P.* Analytical approximations for speed-dependent spectral line profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 18. P. 2762–2770. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.08.006.
68. *Kochanov V.P.* On one-dimensional velocity approximation for speed-dependent spectral line profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 121. P. 105–110. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.02.007.
69. *Kochanov V.P.* Combined effect of small- and large-angle scattering collisions on a spectral line shape // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 159. P. 32–38. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.02.007.
70. *Кочанов В.П.* Сравнение контуров спектральных линий в моделях сильных и слабых столкновений // *Оптика атмосф. и океана.* 2019. Т. 32, № 2. С. 87–95. DOI: 10.15372/AOO20190201; *Kochanov V.P.* Comparison of spectral line profiles in hard and soft collision models // *Atmos. Ocean. Opt.* 2019. V. 32, N 3. P. 257–265. DOI: 10.1134/S1024856019030126.
71. *Мацкевич В.К.* Деполяризующие столкновения атомов и уширение спектральных линий // *Опт. и спектроскоп.* 1974. Т. 37. С. 411–419.
72. *Pickett H.M.* Effects of velocity averaging on the shape of absorption lines // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73, N 12. P. 6090–6094. DOI: 10.1063/1.440145.
73. *Багаев С.Н., Бакланов Е.В., Чеботаев В.П.* Измерение сечений упругого рассеяния в газе методами лазерной спектроскопии // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. Т. 16, № 1. С. 15–18.
74. *Vasilenko L.S., Kochanov V.P., Chebotayev V.P.* Non-linear dependence of optical resonance widths at CO<sub>2</sub>

- transitions on pressure // *Opt. Commun.* 1977. V. 20, N 3. P. 409. DOI: 10.1016/0030-4018(77)90216-4.
75. *Кочанов В.П., Раутиан С.Г., Шалагин А.М.* Уширение нелинейных резонансов столкновениями с изменением скорости // *ЖЭТФ.* 1977. Т. 72. С. 1358–1374.
76. *Kochanov V.P., Sinitsa L.N.* Retrieval of total scattering cross sections of molecules from inhomogeneously broadened absorption lines // *J. Spectrosc.* 2018. 6 p. DOI: 10.1155/2018/2098625.
77. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache 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., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3–69. DOI: /10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
78. *Lamouroux J., Gamache R.R., Laraia A.L., Hartmann J.-M., Boulet Ch.* Semiclassical calculations of half-widths and line shifts for transitions in the 30012 ← 00001 and 30013 ← 00001 bands of CO<sub>2</sub>. III: Self collisions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113. P. 1536–1546. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.02.015.
79. *Аршинов К.И., Крапивная О.Н., Невдах В.В., Шут В.Н.* Ударное уширение колебательно-вращательных линий молекул CO<sub>2</sub> буферными газами // *Оптика атмосф. и океана.* 2020. Т. 33, № 1. С. 5–13. DOI: 10.15372/AOO20200101; *Arshinov K.I., Krapiwnaya O.N., Nevдах V.V., Shut V.N.* Collisional broadening of vibrational-rotational CO<sub>2</sub> lines by buffer gases // *Atmos. Ocean. Opt.* 2020. V. 33, N 3. P. 229–237.
80. *Gamache R.R., Laraia A.L.* N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and air-broadened half-widths, their temperature dependence, and line shifts for the rotation band of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O // *J. Mol. Spectrosc.* 2009. V. 257, N 2. P. 116–127. DOI: 10.1016/j.jms.2009.07.004.
81. *Wagner G., Birk M., Gamache R.R., Hartmann J.M.* Collisional parameters of H<sub>2</sub>O lines: Effect of temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2005. V. 92. P. 211–230. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2004.07.023.
82. *Devi V.M., Benner D.C., Sung K., Brown L.R., Crawford T.J., Miller Ch.E., Drouin B.J., Payne V.H., Yu Sh., Smith M.-A.H., Mantz A.W., Gamache R.R.* Line parameters including temperature dependences of self- and air-broadened line shapes of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>: 1.6-μm region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177. P. 117–144. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.12.020.
83. *Справочник по специальным функциям* / под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979. 438 с.
84. *Раутиан С.Г.* Исследование упругого рассеяния методами нелинейной спектроскопии // *Квант. электрон.* 1978. Т. 5, № 8. С. 1706–1712
85. *Kochanov V.P.* Collision line narrowing and mixing of multiplet spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2000. V. 66, N 4. P. 313–325. DOI: 10.1016/S0022-4073(99)00116-8.
86. *Кочанов В.П., Пташник И.В.* Аппроксимация ширины суженного столкновениями контура линии // *Опт. и спектроскоп.* 2000. Т. 89, № 5. С. 736–742
87. *Mourits F.M., Rummens F.N.A.* A critical evaluation of Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters and of some correlation methods // *Can. J. Chem.* 1977. V. 55, N 16. P. 3007–3020. DOI: 10.1139/v77-418.

**V.P. Kochanov. Simplified theory of line broadening: dependence of spectral line parameters on speed and temperature.**

A simple version of the theory of line broadening is developed, which makes it possible to numerically and analytically calculate the parameters of collisional line broadening, shifting and narrowing of spectral lines based on the potentials of intermolecular interactions of the Lennard-Jones type. Namely, expressions are derived for the real and imaginary parts of the input and output frequencies of the collision integral, as well as for the line width. The main simplifications are in the model of non-degenerate states and one perturbing level. The eikonal approximation made it possible to express the constants under consideration in terms of the scattering *S*-matrices based on more general expressions in terms of the scattering amplitudes. The dependences of the considered parameters on the speed of active molecules and gas temperature are determined.