

В.И. Стариков^{1,2}, Н.Н. Лаврентьева²

Моделирование резонансных функций в теории столкновительного уширения спектральных линий

¹Томский университет систем управления и радиоэлектроники,
²Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 13.06.2007 г.

В модели точных траекторий проведено вычисление резонансных функций для полуклассической теории уширения спектральных линий молекул, находящихся в окружении атомов инертного газа. Вычисления проведены для серии значений параметров потенциала Леннарда–Джонса. Построены модельные аналитические представления для резонансных функций, зависящих от параметров этого потенциала. Модельные представления для резонансных функций протестированы в расчетах сечения рассеяния для вращательных линий молекулы HCl в системе HCl–Ar и в расчетах полуширин вращательных линий радикала OH в системе OH–Ar.

Введение

Экспериментальное и теоретическое изучение столкновительного уширения спектральных линий молекул проводится уже на протяжении десятков лет. Теория формы спектральных линий вблизи центра линии и не при слишком больших давлениях, когда линии не перекрываются, достаточно разработана и сводится к расчету комплексной матрицы рассеяния S , из которой определяются коэффициенты уширения γ и сдвига δ центра линий. В настоящее время используются несколько вариантов расчета матрицы S [1, 2]. В полностью квантовых методах, таких как CC -метод [3], внутренние движения молекулы (колебания и вращения) и относительное трансляционное движение рассматриваются с квантовых позиций. Это требует огромных компьютерных ресурсов, и к настоящему времени метод реализован для простых систем взаимодействующих молекул.

В полуклассических методах расчета траектория относительного движения определяется классическими уравнениями движения, включающими изотропный потенциал взаимодействия $U(R)$, где R — расстояние между центрами масс взаимодействующих молекул. Частный случай $U(R) = 0$ приводит к приближению прямолинейных траекторий. Наиболее полная форма полуклассического подхода разработана в [4] (NG -подход). В этом подходе траектория относительного движения вычисляется для серии точек, которые затем используются для вычисления матричных элементов от межмолекулярного потенциала в базисе колебательно-вращательных волновых функций поглощающей молекулы. Считается, что NG -формализм есть классический аналог квантового метода CC . Так же, как и метод CC , этот формализм реализован для простых систем типа $XY-A$, где A — атомы инертных газов.

Определенные приближения в классических уравнениях движения и моделирования изотропного межмолекулярного потенциала взаимодействия в форме потенциала Леннарда–Джонса позволили ввести в [5] модель параболических траекторий (PT). Метод известен как метод Робера–Бонами и получил широкое распространение. Этот метод существенно упрощает схему расчета коэффициентов γ и δ по сравнению с методами CC и NG . Входящие в метод резонансные функции получены в аналитическом виде, причем в них в сравнении с методом прямолинейных траекторий учтена зависимость от параметров межмолекулярного потенциала взаимодействия.

Во втором порядке теории возмущений S -матрица представляется в виде суммы произведений сил линий и резонансных функций.

Резонансные функции входят в схему расчета матрицы S как множитель. Они являются Фурье-образами межмолекулярного потенциала взаимодействия, аргументы этих функций определяются балансом отданной и полученной при столкновениях внутренней энергии взаимодействующих молекул. При полном резонансе получается максимальный эффект при столкновениях. Общее выражение для резонансных функций, следующих из классических уравнений движения, для любой формы изотропного межмолекулярного потенциала, приведено в [6]. Это выражение было использовано в [1, 7, 8] для расчета действительных и мнимых частей резонансных функций для электростатического и поляризационного (индукционного и дисперсионного) вкладов в потенциал межмолекулярного взаимодействия, причем для поляризационного вклада использовался модельный потенциал.

Настоящая статья является продолжением работ [7, 8]. Здесь представлены результаты расчета резонансных функций для межмолекулярного потенциала,

выбранного в виде суммы парных потенциалов взаимодействия. Кроме этого, проведено уточнение параметров модельных представлений резонансных функций, полученных ранее в [1, 7, 8]. Уточнение связано с тем, что численные значения резонансных функций получены для более широкого набора параметров модельного изотропного потенциала, выбранного в форме потенциала Леннарда–Джонса. Модельные представления для резонансных функций протестированы в расчетах сечения рассеяния для вращательных линий HCl в системе HCl–Ag и в расчете коэффициентов уширения γ также вращательных линий радикала OH в системе OH–Ag.

1. Общие соотношения

Для расчета резонансных функций нужно знать траекторию относительного движения взаимодействующих частиц, т.е. знать две переменные: расстояние $R(t)$ и полярный угол $\varphi(t)$. Траектория определяется изотропной частью потенциала взаимодействия с использованием обычных уравнений классической механики [9], которые представимы в удобном для расчетов виде

$$t(y) = \left(\frac{r_c}{v}\right) A_0(y); \quad (1)$$

$$\varphi(y) = \left(\frac{b}{r_c}\right) A_2(y); \quad (2)$$

$$A_n(y) = \frac{1}{2} \int_1^y \frac{dy}{y^{n/2} \{f(y)\}^{1/2}}, \quad n = 0, 2, \quad (3)$$

где $y = (R/r_c)^2$; v – относительная скорость сталкивающихся частиц; b – прицельный параметр; r_c – расстояние наибольшего сближения; функция $f(y)$ зависит от изотропного потенциала взаимодействия. Потенциал взаимодействия определяется в виде суммы

$$V = V^{elec} + V_{1,2}^{at-at} = V^{elec} + \sum_i \sum_j V_{i2j} = V^{elec} + \sum_i \sum_j \left\{ \frac{d_{ij}}{r_{i2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{i2j}^6} \right\} \quad (4)$$

электростатического (V^{elec}) и атом-атомного ($V_{1,2}^{at-at}$) потенциала взаимодействия между молекулами 1 и 2, который определяется парными потенциалами Леннарда–Джонса. Потенциал $V_{1,2}^{at-at}$ моделирует поляризационный вклад в межмолекулярный потенциал. Из потенциала $V_{1,2}^{at-at}$ выделяется изотропная часть

$$V_{isot} = U(R) = 4\epsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \right] = 4\epsilon \left[-\beta^6 \left(\frac{r_c}{R}\right)^6 + \beta^{12} \left(\frac{r_c}{R}\right)^{12} \right], \quad (5)$$

которая используется для вычисления резонансных функций, и анизотропная, которая приводится к тому же виду, что и V^{elec} , а затем применяется для вы-

числения функций прерывания $S(b)$ из матрицы S , которые зависят от параметров d_{ij} , e_{ij} .

При выборе потенциала $U(R)$ в виде (5)

$$f(y) = (y - 1) + \lambda[\beta^{12}(1 - y^{-5}) - \beta^6(1 - y^{-2})]; \quad (6)$$

$$(b/r_c) = (v_c/v) = \sqrt{1 - \lambda(\beta^{12} - \beta^6)};$$

$$\beta = (\sigma/r_c);$$

$$\lambda = 8\epsilon/(mv^2), \quad (7)$$

где m – приведенная масса сталкивающихся молекул (частиц), а скорость v_c определена так же, как в [5]. Действительные части ${}^{(l_1, l_2)}f_p^p(k_c)$ резонансных функций определяются выражением [2]:

$${}^{(l_1, l_2)}f_p^p(k_c) = N \sum_{m=-l}^l I_{lm}^p(k_c) I_{lm}^{p'}(k_c), \quad (8)$$

где N – нормировочный множитель; l_1, l_2 – числа, определяющие мультипольность разложения потенциала (4); $l = l_1 + l_2$ и $k_c = 2\pi cb(\omega_{i'v} + \omega_{22'})/v$; ω – частоты переходов основной (с индексами i, i') и возмущающей (с индексами 2, 2') молекул. В переменных $u = (y - 1)^{1/2}$

$$I_{lm}^p(k_c) = 2 \sum_s a(l, m, s) \int_0^\infty \frac{e^{ik_c A_0(u)} (\cos \varphi)^m (\sin \varphi)^s u du}{(1 + u^2)^{p/2} \{f(u)\}^{1/2}}. \quad (9)$$

Коэффициенты $a(l, m, s)$ находятся из соотношений, связывающих сферические гармоники с тригонометрическими функциями $\cos \varphi$ и $\sin \varphi$ (см., например, [10]). Расстояние наибольшего сближения r_c определяется как решение уравнения

$$\lambda[\beta^{12} - \beta^6] + (b^*)^2 \beta^2 - 1 = 0, \quad (10)$$

где $b^* = b/\sigma$. Общее выражение для резонансных функций, зависящих от интегралов из (9), получено в [6]. Схему расчета Робера–Бонами [5], в которой вместо модели параболических траекторий используются резонансные функции, полученные в модели «точных» траекторий (по формулам из [6]), называют *ET (exact trajectory)*-приближением.

2. Приближения

В ряде случаев интегралы из (9) могут быть вычислены аналитически. В первом приближении (приближении прямолинейных траекторий) $U(R) = 0$ ($\lambda = 0$ или $\beta = 0$); из (6) $f(y) = (y - 1)$, из (10) $r_c = b$, что дает $A_0(y, \lambda = 0) = u$ и $R^2 = b^2 + vt^2$, $A_2(y, \lambda = 0) = \arctg(u)$. Резонансные функции для этого случая вычислены в серии работ [2, 11–13]. Для получения второго приближения разложим функцию $f(y)$ из (6) в ряд Тейлора в окрестности точки $y_0 = 1$ и ограничимся первыми членами разложения

$$f(y) = f(y_0 = 1) + f'(y_0 = 1)(y - 1) + \dots \quad (11)$$

Здесь $f(y_0 = 1) = 0$,

$$f'(y_0 = 1) = 1 + \lambda[5\beta^{12} - 2\beta^6] = (v'_c/v)^2. \quad (12)$$

Скорость v'_c введена в работе Робера–Бонами [5].

Интегралы (3) берутся в аналитическом виде и приводят к соотношениям

$$R(t)^2 = r_c^2 + (v'_c)t^2; \quad (13)$$

$$\varphi(y) = (v_c/v'_c) \arctg(R^2/r_c^2 - 1)^{1/2}. \quad (14)$$

Если речь идет о взаимодействиях, для которых $R \cong r_c$ и $v_c \cong v'_c$, то коэффициент в (14) можно внести в аргумент, при этом

$$\sin^2 \varphi = \frac{(v_c t)^2}{r_c^2 + (v_c t)^2}. \quad (15)$$

Выражение (15) отличается от соответствующего выражения для $\sin^2 \varphi$ в работе Робера–Бонами [5] тем, что в знаменателе вместо скорости v_c стоит скорость v'_c . Выражения для ряда резонансных функций в методе Робера–Бонами (в приближении параболических траекторий) приведены в [5].

3. Схема вычислений

На первом этапе проведено вычисление интегралов $A_n(y, \lambda, \beta)$ из (3) для различных значений y и различных значений параметров λ и β . Для $1 \leq y \leq 5$ интегралы вычислены с шагом $\Delta y = 0,2$ и для $5 < y \leq 9$ с шагом $\Delta y = 0,5$ в точках $\lambda = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5$ при $\beta = 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1,0; 1,01; 1,02; 1,04; 1,08$. На втором этапе интегралы $A_n(y, \lambda, \beta)$ аппроксимировались формулами

$$A_0(u, \lambda, \beta) = t(u) \frac{v\beta}{\sigma} = \frac{b_1(\lambda, \beta)u}{1 + b_2(\lambda, \beta)u}, \quad (16)$$

$$A_2(u, \lambda, \beta) = c_1(\lambda, \beta) \arctg(u), \quad (17)$$

в которых

$$\begin{aligned} b_1(\lambda, \beta) &= \frac{1 + b_{11}\lambda\beta^6(\beta^6 - b_{12})}{1 + b_{13}\lambda\beta^6(\beta^6 - b_{12})}, \\ b_2(\lambda, \beta) &= \frac{b_{21}\lambda\beta^6(\beta^6 - b_{22})}{1 + b_{23}\lambda\beta^6(\beta^6 - b_{22})}, \\ c_1(\lambda, \beta) &= \frac{1 + c_{11}\lambda\beta^6(\beta^6 - c_{12})}{1 + c_{13}\lambda\beta^6(\beta^6 - c_{12})}. \end{aligned} \quad (18)$$

При аппроксимации формулами (17) и (18) учтено, что в приближении прямолинейных траекторий $A_0(y, \lambda = 0) = u$, $A_2(y, \lambda = 0) = \arctg(u)$. Входящие в соотношения (18) параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры из соотношений (18), которые определяют траекторию взаимодействующих частиц для потенциала Леннарда–Джонса

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
b_{11}	0,2867	b_{21}	-0,3374	c_{11}	0,3513
b_{12}	0,5577	b_{22}	0,5173	c_{12}	0,5441
b_{13}	1,7291	b_{23}	1,4561	c_{13}	1,5409

С помощью соотношений (16)–(18) и параметров из табл. 1 для каждой пары параметров λ и β из потенциала взаимодействия (5) определены численные значения следующих резонансных функций ${}^{(l_1 l_2)}f_p^p(k_c, \lambda, \beta)$:

$$\begin{aligned} &{}^{(1,0)}f_7^7, \quad {}^{(1,0)}f_9^9, \quad {}^{(1,0)}f_{13}^{13}, \quad {}^{(1,0)}f_{15}^{15} \text{ и } {}^{(2,0)}f_8^8, \\ &{}^{(2,0)}f_{10}^{10}, \quad {}^{(2,0)}f_{14}^{14} \text{ и } {}^{(2,0)}f_{16}^{16} \end{aligned}$$

для аргумента k_c от 0 до 7,5. Эти резонансные функции появляются в функциях прерывания $S(b)$ для систем «молекула – атом инертного газа» ($l_2 = 0$), когда в разложении атом-атомного потенциала (4) ограничиваются слагаемыми с $l_1 = 1, 2$. В литературе часто рассматриваются и модельные потенциалы взаимодействия. Так, в [5] для тестирования предложенного метода рассмотрена система HCl–Ar; потенциал взаимодействия был выбран в виде

$$\begin{aligned} V(R, \theta) &= V_0(R) + V_1(R, \theta) + V_2(R, \theta) = \\ &= 4\varepsilon\{(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6\} + \{R_1(\sigma/R)^{12} - A_1(\sigma/R)^7\} \times \\ &\times P_1(\cos\theta) + \{R_2(\sigma/R)^{12} - A_2(\sigma/R)^6\} P_2(\cos\theta), \end{aligned} \quad (19)$$

где $P_1(\cos\theta)$ и $P_2(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра ($\theta = \pi/2 - \varphi$). Для этого потенциала необходимо дополнительно знать резонансные функции ${}^{(1,0)}f_7^{12}$, ${}^{(1,0)}f_{12}^{12}$, ${}^{(2,0)}f_6^6$, ${}^{(2,0)}f_{12}^{12}$ и ${}^{(2,0)}f_6^{12}$. Функции ${}^{(1,0)}f_{12}^{12}$ и ${}^{(2,0)}f_6^6$ также вычислены в [5]. Расчеты показывают, что функции ${}^{(l_1 l_2)}f_p^p$ с $p \neq p'$ могут быть определены соотношением

$${}^{(l_1 l_2)}f_p^p = \left({}^{(l_1 l_2)}f_p^p \cdot {}^{(l_1 l_2)}f_{p'}^{p'} \right)^{1/2}. \quad (20)$$

4. Аппроксимация реальных частей для резонансных функций

Для использования резонансных функций в расчетах коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий необходимо знать в явном виде их зависимость от параметров λ и β , так как в схемах расчета γ и δ в общем случае необходимо проводить интегрирование по b (или r_c) и скорости v , но согласно (7) и (10) $\lambda = \lambda(b, v)$, $\beta = \beta(b, v)$. В настоящей статье так же, как и в [1, 7, 8], резонансные функции $f(x, \lambda, \beta)$ (все индексы опущены, $x \equiv k_c$) аппроксимировались функциями

$$\begin{aligned} f^{(m)}(x, \lambda, \beta) &= a_1(\lambda, \beta) [\text{th}[z(\lambda, \beta)] - 1]; \\ z(\lambda, \beta) &= \alpha(\lambda, \beta) [x - x_e(\lambda, \beta)], \end{aligned} \quad (21)$$

в которых

$$\begin{aligned} a_1(\lambda, \beta) &= a_{10} + a_{11} \{ \text{th}[a_{1\beta}(\beta - \beta_{1e})] + \\ &+ (\text{th}[a_{1\beta}(\beta - \beta_{1e})])^2 \}; \\ \alpha(\lambda, \beta) &= \alpha_0 + \alpha_{\lambda\beta\beta} \lambda\beta^2; \\ x_e(\lambda, \beta) &= x_{e0} + x_{e\lambda\beta\beta} \lambda\beta^2. \end{aligned} \quad (22)$$

В формулах (22) параметры a_{10} , a_{11} , $a_{1\beta}$, α_0 , ..., $x_{e\lambda\beta\beta}$ были определены из подгонки $f_{l_1 l_2}^{(m)}(x, \lambda, \beta)$ к значениям точных функций ${}^{(l_1 l_2)}f_p^p(x, \lambda, \beta)$ для разных x ,

λ и β . Функции (21) могут быть названы модельными представлениями для резонансных функций, полученных в модели точных траекторий (MET-резонансные функции). Параметры для этих функций приведены в табл. 2 и 3.

На рис. 1 представлено сравнение резонансной функции $g_1(x) = {}^{(2,0)}f_6^6(x)$, полученной в различных приближениях.

Чтобы получить точное сравнение, выражение для функции $g_1(x)$ из модели параболических траекторий

Таблица 2

Параметры модельных представлений для резонансных функций ${}^{(1,0)}f_p^p$					
Параметр	${}^{(1,0)}f_7^7$	${}^{(1,0)}f_9^9$	${}^{(1,0)}f_{12}^{12}$	${}^{(1,0)}f_{13}^{13}$	${}^{(1,0)}f_{15}^{15}$
$\beta \leq 1,0$					
a_{10}	$-0,6593 \pm 0,0072$	$-0,6839 \pm 0,01368$	$-0,775 \pm 0,013$	$-0,7472 \pm 0,0168$	$-0,7714 \pm 0,0187$
a_{11}	$0,2965 \pm 0,0060$	$0,3371 \pm 0,01558$	$0,360 \pm 0,005$	$0,3726 \pm 0,0162$	$0,3854 \pm 0,0164$
$a_{1\beta}$	$8,3947 \pm 0,2986$	$6,911 \pm 0,632$	$9,054 \pm 0,250$	$7,178 \pm 0,667$	$7,277 \pm 0,681$
β_{1e}	$0,8159 \pm 0,1685$	$0,805 \pm 0,003$	$0,810 \pm 0,017$	$0,800 \pm 0,0041$	$0,800 \pm 0,004$
α_0	$0,3957 \pm 0,01714$	$0,3263 \pm 0,0218$	$0,274 \pm 0,007$	$0,2392 \pm 0,0171$	$0,2132 \pm 0,0157$
$\alpha_{\lambda,\beta\beta}$	$0,2773 \pm 0,0233$	$0,3099 \pm 0,0369$	$0,131 \pm 0,013$	$0,2642 \pm 0,0308$	$0,2464 \pm 0,0286$
x_e	$1,6878 \pm 0,0407$	$1,886 \pm 0,0736$	$1,572 \pm 0,0332$	$1,946 \pm 0,101$	$1,957 \pm 0,112$
$x_{e\lambda,\beta\beta}$	$0,35463 \pm 0,0244$	$0,2469 \pm 0,0364$	$0,720 \pm 0,0353$	$0,3740 \pm 0,0470$	$0,4392 \pm 0,0515$
$\beta > 1,0$					
a_{10}	$-0,5781 \pm 0,0123$	$-0,5166 \pm 0,0133$	$-0,5093 \pm 0,0410$	$-0,4708 \pm 0,0128$	$-0,4550 \pm 0,0125$
α_0	$0,2460 \pm 0,0062$	$0,1933 \pm 0,0063$	$0,1647 \pm 0,0069$	$0,15193 \pm 0,00531$	$0,13331 \pm 0,0049$
$\alpha_{\lambda,\beta\beta}$	$-0,03106 \pm 0,0013$	$-0,02680 \pm 0,0013$	$-0,02258 \pm 0,003$	$-0,02149 \pm 0,0010$	$-0,01897 \pm 0,0009$
x_e	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$x_{e\lambda,\beta\beta}$	$-1,8498 \pm 0,140$	$-2,9427 \pm 0,1659$	$-3,3316 \pm 0,93$	$-3,9942 \pm 0,2648$	$-4,6549 \pm 0,3182$

Таблица 3

Параметры модельных представлений для резонансных функций ${}^{(2,0)}f_p^p$						
Параметр	${}^{(2,0)}f_6^6$	${}^{(2,0)}f_8^8$	${}^{(2,0)}f_{10}^{10}$	${}^{(2,0)}f_{12}^{12}$	${}^{(2,0)}f_{14}^{14}$	${}^{(2,0)}f_{16}^{16}$
$\beta \leq 1,0$						
a_{10}	$-0,5539 \pm 0,0032$	$-0,5723 \pm 0,007$	$-0,5986 \pm 0,0083$	$-0,586 \pm 0,002$	$-0,6491 \pm 0,0107$	$-0,6716 \pm 0,0118$
a_{11}	$0,2527 \pm 0,0064$	$0,2521 \pm 0,0100$	$0,2724 \pm 0,0102$	$0,292 \pm 0,006$	$0,3053 \pm 0,0103$	$0,3187 \pm 0,0110$
$a_{1\beta}$	$6,9429 \pm 0,2582$	$6,806 \pm 0,515$	$6,942 \pm 0,511$	$6,921 \pm 0,246$	$7,164 \pm 0,511$	$7,256 \pm 0,513$
β_{1e}	$0,8221 \pm 0,1658$	$0,797 \pm 0,003$	$0,7956 \pm 0,003$	$0,822 \pm 0,001$	$0,794 \pm 0,003$	$0,7930 \pm 0,003$
α_0	$0,4023 \pm 0,00853$	$0,3925 \pm 0,025$	$0,3254 \pm 0,0204$	$0,318 \pm 0,006$	$0,2454 \pm 0,0155$	$0,2188 \pm 0,014$
$\alpha_{\lambda,\beta\beta}$	$0,1928 \pm 0,0145$	$0,3016 \pm 0,042$	$0,2625 \pm 0,0353$	$0,170 \pm 0,011$	$0,2207 \pm 0,027$	$0,2082 \pm 0,025$
x_e	$2,8459 \pm 0,0275$	$2,9533 \pm 0,0651$	$2,9759 \pm 0,0765$	$2,860 \pm 0,035$	$2,9844 \pm 0,0979$	$2,9825 \pm 0,1081$
$x_{e\lambda,\beta\beta}$	$0,4416 \pm 0,0201$	$0,25456 \pm 0,0368$	$0,30078 \pm 0,0423$	$0,531 \pm 0,023$	$0,3891 \pm 0,051$	$0,4325 \pm 0,0550$
$\beta > 1,0$						
a_{10}	$-0,6797 \pm 0,0151$	$-0,5979 \pm 0,0131$	$-0,5492 \pm 0,0129$	$-0,5248 \pm 0,0109$	$-0,4926 \pm 0,0124$	$-0,47450 \pm 0,0122$
α_0	$0,2400 \pm 0,0074$	$0,1938 \pm 0,0054$	$0,1651 \pm 0,0050$	$0,1405 \pm 0,0039$	$0,1321 \pm 0,0045$	$0,1220 \pm 0,0044$
$\alpha_{\lambda,\beta\beta}$	$-0,0293 \pm 0,0032$	$-0,0255 \pm 0,0012$	$-0,02254 \pm 0,0010$	$-0,01999 \pm 0,0008$	$-0,01848 \pm 0,0010$	$-0,01711 \pm 0,0008$
x_e						
$x_{e\lambda,\beta\beta}$	$-1,7284 \pm 0,1506$	$-2,5585 \pm 0,1306$	$-3,2862 \pm 0,1797$	$4,2271 \pm 0,2136$	$-4,4295 \pm 0,2851$	$-4,8757 \pm 0,3428$

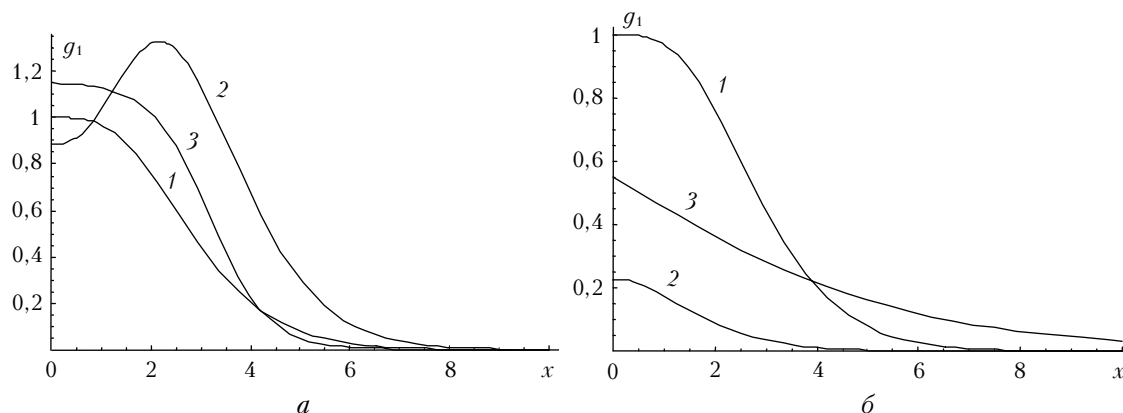


Рис. 1. Резонансная функция $g_1(x) = {}^{(2,0)}f_6^6(x)$, полученная в различных приближениях для двух наборов: ($\lambda = 2,0$; $\beta = 0,75$) (а) и ($\lambda = 2,0$; $\beta = 1,0$) (б) параметров межмолекулярного потенциала: 1 – приближение прямолинейных траекторий (функция не зависит от параметров потенциала); 2 – приближение параболических траекторий; 3 – модельная функция (21) с параметрами из табл. 3

[5] умножено на функцию $(v'_e/v)^2$, которая входит в функции прерывания $S(b)$ множителем, в отличие от множителя $(1/v)^2$ для функций $S(b)$ из модели точных траекторий. Видно, что поведение $g_1(x)$ в разных приближениях различно, особенно для $\beta \geq 1$. Это относится и ко всем рассмотренным в статье функциям.

5. Мнимые части резонансных функций

Мнимые части $I^{(l_1, l_2)} f_p^p(x, \lambda, \beta)$ резонансных функций вычислялись по формуле

$$I^{(l_1, l_2)} f(x, \lambda, \beta) = \frac{1}{\pi} P.P. \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{I^{(l_1, l_2)} f^{(m)}(x', \lambda, \beta)}{x - x'}, \quad (23)$$

в которых символ $P.P.$ означает главную часть интеграла

$$If(x) = \frac{1}{\pi} \left\{ \int_{-A}^0 \frac{f(-y)}{x - y} dy + \int_0^{x-\delta} \frac{f(y)}{x - y} dy + \int_{x+\delta}^A \frac{f(y)}{x - y} dy \right\} \quad (24)$$

при $A = 400$ и $\delta = 10^{-12}$, а для действительных частей резонансных функций использовались их модельные представления (21) и (22) с параметрами из табл. 2 и 3.

Для аппроксимации полученных по формуле (23) значений функций $If(x, \lambda, \beta)$ (с произвольным набором индексов) было выбрано модельное представление

$$If^{(m)}(x, \lambda, \beta) = \text{sh}[\alpha_0(\lambda, \beta)x] \times \left\{ \frac{a_1(\lambda, \beta)}{\text{ch}[\alpha_1(\lambda, \beta)(x - x_e(\lambda, \beta))]} + \right.$$

$$\left. + \frac{a_2(\lambda, \beta)}{\text{ch}[\alpha_2(\lambda, \beta)(x - x_e(\lambda, \beta))]} \right\}, \quad (25)$$

в котором $a_n(\lambda, \beta)$, $\alpha_n(\lambda, \beta)$ и $x_e(\lambda, \beta)$ определяются выражениями (22), т.е.

$$\begin{aligned} a_n(\lambda, \beta) &= a_{n0} + a_{n1} \{ \text{th}[a_{n\beta}(\beta - \beta_{ne})] + \\ &+ (\text{th}[a_{n\beta}(\beta - \beta_{ne})])^2 \}, \quad n = 0, 1, \\ \alpha_n(\lambda, \beta) &= \alpha_{n0} + \alpha_{n\lambda, \beta} \lambda \beta^2, \quad n = 0, 1, 2, \\ x_e(\lambda, \beta) &= x_{e0} + x_{e\lambda, \beta} \lambda \beta^2. \end{aligned} \quad (26)$$

Параметры, полученные в результате подгонки соотношений (25), (26) к вычисленным по формуле (23) значениям резонансных функций в модели реальных траекторий, приведены в табл. 4 и 5.

Отметим, что для больших значений x , если возникает необходимость, нужно использовать асимптотическое представление для резонансных функций $If(x)$, которое может быть установлено в аналитическом виде, если использовать представление (21) для реальных частей этих функций. Действительно, согласно [13] при больших значениях x

$$If(x) \cong \frac{1}{x} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dx' f(x'). \quad (27)$$

Подставляя сюда аналитическое выражение (21), находим асимптотическое представление

$$If^{(m)}(x) \cong \frac{2}{(\pi x)} \left\{ -\frac{a_1}{\alpha} \ln[1 + e^{2\alpha x_e}] \right\}. \quad (28)$$

Эта формула для $x > 9$ дает практически те же значения для $If^{(m)}(x)$, что и интеграл (24). Резонансные функции $I^{(1,0)} f_7^7(x)$ и $I^{(2,0)} f_6^6(x)$ (2) показаны на рис. 2.

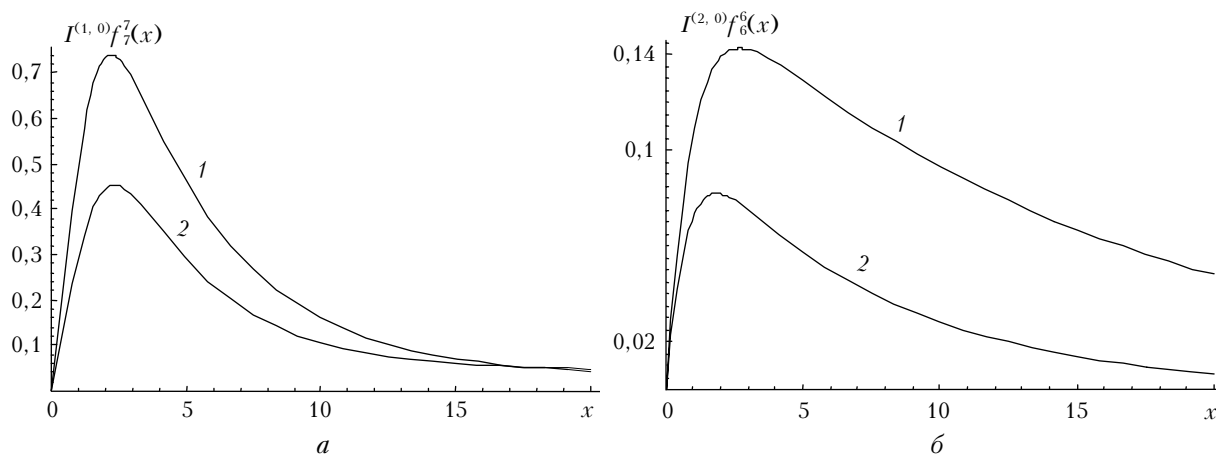
Таблица 4

Параметры модельных представлений для резонансных функций $I^{(1,0)} f_p^p$

Параметр	$I^{(1,0)} f_7^7$	$I^{(1,0)} f_9^9$	$I^{(1,0)} f_{12}^{12}$	$I^{(1,0)} f_{13}^{13}$	$I^{(1,0)} f_{15}^{15}$
$\beta \leq 1,0$					
a_{10}	0,8686 ± 0,0361	0,9589 ± 0,0762	1,4151 ± 0,0819	1,3273 ± 0,0663	1,4305 ± 0,0685
a_{11}	3,0165 ± 0,1247	3,2679 ± 0,1605	5,0427 ± 0,287	4,6717 ± 0,2290	5,0632 ± 0,2379
β_{1e}	1,051 ± 0,002	1,060 ± 0,002	1,069 ± 0,002	1,0633 ± 0,0026	1,064 ± 0,0025
$a_{1\beta}$	8,937 ± 0,178	7,664 ± 0,169	6,952 ± 0,1370	7,257 ± 0,1490	7,208 ± 0,1441
a_{20}	0,0219 ± 0,0015	0,01721 ± 0,0020	0,03032 ± 0,0027	0,0177 ± 0,0026	0,01769 ± 0,0027
α_0	0,6046 ± 0,0194	0,6261 ± 0,0216	0,3936 ± 0,0163	0,5122 ± 0,0158	0,48417 ± 0,0139
$\alpha_{0\lambda, \beta}$	-0,0509 ± 0,0022	-0,06527 ± 0,0026	-0,04106 ± 0,0021	-0,0723 ± 0,0022	-0,0723 ± 0,0020
x_e	0,1392 ± 0,0403	-0,1558 ± 0,0605	-0,8004 ± 0,1009	-0,9093 ± 0,0906	-1,16800 ± 0,0967
$x_{e\lambda, \beta}$	0,5053 ± 0,0775	0,6212 ± 0,0246	0,9696 ± 0,0375	0,9828 ± 0,0330	1,1138 ± 0,0345
α_{10}	0,7930 ± 0,0674	0,7615 ± 0,0194	0,5297 ± 0,0129	0,6046 ± 0,0138	0,5640 ± 0,0121
$\alpha_2 = \alpha_0$					
$\beta > 1$					
a_{10}	0,3432 ± 0,0066	0,2975 ± 0,0068	0,2949 ± 0,0065	0,2855 ± 0,0082	0,2622 ± 0,0064
α_0	0,6021 ± 0,0162	0,4766 ± 0,0148	0,4007 ± 0,0119	0,3801 ± 0,0146	0,3114 ± 0,010
$\alpha_{0\lambda, \beta}$	0,02428 ± 0,0015	0,02284 ± 0,0017	0,01904 ± 0,0015	0,0229 ± 0,0199	0,01787 ± 0,0016
$x_{e\lambda, \beta}$	-0,6721 ± 0,0212	-1,0418 ± 0,0369	-1,2133 ± 0,0420	-1,5143 ± 0,0645	-1,8000 ± 0,0662
α_{10}	0,7241 ± 0,0138	0,5735 ± 0,0125	0,4808 ± 0,0099	0,4601 ± 0,0121	0,3767 ± 0,0083

Параметры модельных представлений для резонансных функций $I^{(2,0)}f_p^p$

Параметр	$I^{(2,0)}f_6^6$	$I^{(2,0)}f_8^8$	$I^{(2,0)}f_{10}^{10}$	$I^{(2,0)}f_{12}^{12}$	$I^{(2,0)}f_{14}^{14}$	$I^{(2,0)}f_{16}^{16}$
$\beta \leq 1,0$						
a_{10}	$0,680 \pm 0,031$	$0,6961 \pm 0,0295$	$0,6835 \pm 0,0292$	$0,720 \pm 0,027$	$0,7227 \pm 0,0272$	$0,7675 \pm 0,0295$
a_{11}	$1,9647 \pm 0,0186$	$2,2212 \pm 0,0948$	$0,2251 \pm 0,0962$	$2,4028 \pm 0,0206$	$2,4420 \pm 0,0910$	$2,6497 \pm 0,1004$
β_{1e}	$1,074 \pm 0,001$	$1,062 \pm 0,028$	$1,063 \pm 0,0030$	$1,078 \pm 0,0013$	$1,061 \pm 0,002$	$1,064 \pm 0,0025$
$a_{1\beta}$	$7,50 \pm 0,162$	$7,353 \pm 0,166$	$7,248 \pm 0,171$	$7,200 \pm 0,144$	$7,185 \pm 0,144$	$7,041 \pm 0,139$
a_{20}	$0,0326 \pm 0,0011$	$0,0220 \pm 0,0016$	$0,01788 \pm 0,0018$	$0,02492 \pm 0,0017$	$0,01294 \pm 0,0019$	$0,0115 \pm 0,0021$
α_0	$0,4378 \pm 0,0022$	$0,4497 \pm 0,0171$	$0,4776 \pm 0,0177$	$0,4317 \pm 0,0032$	$0,4748 \pm 0,0144$	$0,4624 \pm 0,0137$
$\alpha_{0z,\beta\beta}$	$-0,0216 \pm 0,0017$	$-0,0262 \pm 0,0022$	$-0,0345 \pm 0,0022$	$-0,0314 \pm 0,0021$	$-0,0432 \pm 0,0020$	$-0,0450 \pm 0,0019$
x_e	$1,328 \pm 0,016$	$1,1936 \pm 0,0261$	$0,9001 \pm 0,0354$	$0,6680 \pm 0,0273$	$0,4813 \pm 0,0478$	$0,2578 \pm 0,0578$
$x_{e,z,\beta\beta}$	$0,4401 \pm 0,0146$	$0,4324 \pm 0,0180$	$0,5512 \pm 0,0232$	$0,7751 \pm 0,0235$	$0,7704 \pm 0,0275$	$0,8752 \pm 0,0310$
α_{10}	$0,7016 \pm 0,0028$	$0,6541 \pm 0,0132$	$0,6336 \pm 0,0145$	$0,5721 \pm 0,0023$	$0,5767 \pm 0,0125$	$0,5482 \pm 0,0121$
$\alpha_2 = \alpha_0$						
$\beta > 1$						
a_{10}	$0,3834 \pm 0,0068$	$0,3515 \pm 0,0071$	$0,3212 \pm 0,0070$	$0,2321 \pm 0,0029$	$0,2880 \pm 0,0067$	$0,2759 \pm 0,00667$
α_0	$0,5149 \pm 0,0123$	$0,4749 \pm 0,1313$	$0,3998 \pm 0,0117$	$0,3391 \pm 0,0068$	$0,3067 \pm 0,0096$	$0,2771 \pm 0,0090$
$\alpha_{0z,\beta\beta}$	$0,02481 \pm 0,0011$	$0,0207 \pm 0,0014$	$0,0193 \pm 0,0015$	$0,0252 \pm 0,0009$	$0,0176 \pm 0,0015$	$0,01698 \pm 0,0015$
$x_{e,z,\beta\beta}$	$-0,5985 \pm 0,0184$	$-0,9191 \pm 0,0298$	$-1,1973 \pm 0,0406$	$-1,50 \pm 0,26$	$-1,7504 \pm 0,0623$	$-2,007 \pm 0,0731$
α_{10}	$0,6307 \pm 0,0102$	$0,5707 \pm 0,0110$	$0,4817 \pm 0,0097$	$0,3947 \pm 0,0065$	$0,3714 \pm 0,0078$	$0,3355 \pm 0,0073$

Рис. 2. Резонансная функция $I^{(1,0)}f_7^7(x)$ (кривая 1) и $I^{(2,0)}f_6^6(x)$ (2), полученные в приближении точных траекторий для двух наборов: ($\lambda = 2,0$; $\beta = 0,75$) (а) и ($\lambda = 2,0$; $\beta = 1,0$) (б) параметров межмолекулярного потенциала

6. Расчет коэффициентов уширения

Полученные модельные представления (21) и (25) для резонансных функций были протестированы в расчете коэффициентов уширения вращательных линий молекул HCl и OH давлением атомов аргона. В таких расчетах функцией прерывания первого порядка $S_1(b)$, которая определяется разностью межмолекулярного потенциала в разных колебательных состояниях, можно пренебречь. Все расчеты проведены в схеме Робера–Бонами [5], в которой при определении γ и δ интегрирование проводится по переменной r_c . Более удобно проводить интегрирование по переменной $\beta = \sigma/r_c$, $\beta_0 \leq \beta \leq \infty$, $\beta_0 = \sigma/r_{c0}$, а выражение для r_{c0} представлено в [5]. Помимо этого в расчетах использовалась средняя тепловая скорость v .

Система HCl–Ag хорошо изучена как экспериментально, так и теоретически. Она использовалась в работах [3, 5, 14]. В [5] проведены расчеты сечения рассеяния для полуширины линии (отличается

от полуширины γ множителем [2]) вращательного спектра молекулы с использованием модели параболических траекторий. В расчетах использовался модельный потенциал (19) с параметрами:

$$\varepsilon/k_B = 202 \text{ K}, \quad \sigma = 3,37 \text{ \AA};$$

$$R_1 = 0,37; \quad R_2 = 0,65; \quad A_1 = 0,33; \quad A_2 = 0,14.$$

Все необходимые формулы для функций прерывания $S(b)$ приведены в [5]; они включают резонансные функции $^{(1,0)}f_7^7$, $^{(1,0)}f_7^{12}$, $^{(1,0)}f_{12}^{12}$ и $^{(2,0)}f_6^6$, $^{(2,0)}f_6^{12}$ и $^{(2,0)}f_{12}^{12}$. Мы использовали те же формулы для $S(b)$, только вместо резонансных функций в модели параболических траекторий использовали полученные в настоящей работе функции (21), (25) [функции $^{(1,0)}f_7^{12}$ и $^{(2,0)}f_6^{12}$ определялись по формуле (20)].

Результаты расчетов сечений рассеяния приведены в табл. 6, где они сравниваются с результатами подобных вычислений, проведенных другими авторами (эти результаты взяты из [5]). Из табл. 6 видно хорошее совпадение наших расчетов с расчетами,

полученными в [3, 14]: есть небольшое занижение рассчитанных сечений для вращательного квантового числа $J = 5$ в сравнении с методом *NG* при энергии 398 К. По сравнению с параболическими траекториями наши результаты систематически ниже.

Таблица 6

Сечение рассеяния (\AA^2) для вращательных переходов HCl в системе HCl–Ag для различной приведенной энергии $E^* = mv^2/k_B$

J	$E^* = 398 \text{ K}$			$E^* = 808 \text{ K}$		
	<i>MET</i>	<i>NG</i> [3, 5]	<i>PT</i> [5]	<i>MET</i>	<i>SGC</i> [3, 14]	<i>PT</i> [5]
0	80,0	79,9	80,3	66,1		
1	62,8	57,4	68,2	54,0	57,2	58,7
2	45,4	45,2	55,1	41,7	43,1	47,4
3	34,3	37,4	45,1	35,2	36,5	40,2
4	26,1	30,6	36,6	31,4	31,2	34,8
5	20,1	23,7	29,4	27,7	26,9	30,2

На рис. 3 показаны вычисленные с модельным потенциалом (19) значения коэффициентов γ для вращательной полосы.

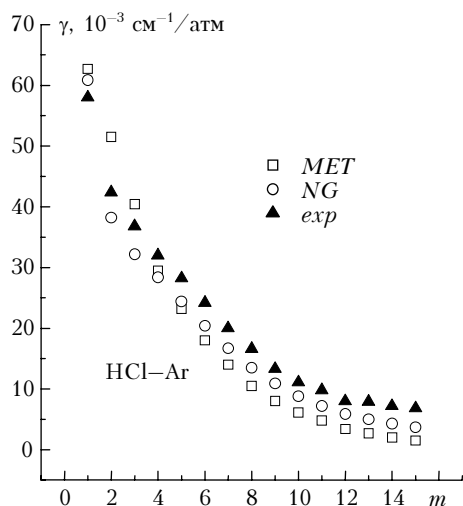


Рис. 3. Вычисленные с модельным потенциалом (19) значения коэффициентов γ для вращательной полосы молекулы HCl в системе HCl–Ag. Экспериментальные и вычисленные в методе *NG* значения γ соответствуют полосе $1 \leftarrow 0$

Здесь же для сравнения показаны экспериментальные значения [15] коэффициентов γ для полосы поглощения $1 \leftarrow 0$. В [15] методом *NG* проведено вычисление γ и δ для полос $1 \leftarrow 0$ и $2 \leftarrow 0$ с использованием расширенного, по сравнению с (4) и (19), потенциала взаимодействия и получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

В модельном потенциале (19) не учитывалась колебательная зависимость параметров, поэтому определить сдвиг линий не представляется возможным. Был оценен вклад в сдвиг вращательных линий, следующий от функций прерывания второго порядка. Этот вклад оказался довольно значительным для малых J (рис. 4).

Для системы OH–Ag теоретические расчеты коэффициента уширения γ проводились ранее методом

Робера–Бонами [16] и *ET*-методом [17]. Параметры атом-атомного межмолекулярного потенциала взаимодействия из (4) и другие характеристики молекулы приведены в [16, 17]. В радикале OH из-за наличия неспаренного электрона есть две ветви: $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$.

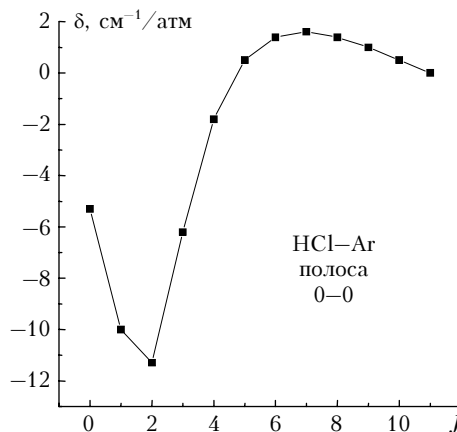


Рис. 4. Вклад в сдвиг вращательных линий молекулы HCl в системе HCl–Ag, следующий от функций прерывания второго порядка (использовался модельный потенциал (19))

Нами проведены расчеты коэффициентов γ для обеих ветвей. В расчетах учитывались виртуальные переходы только внутри каждой ветви, виртуальные переходы между ветвями не учитывались. Такой неучет, согласно [16], занижает вычисленные значения γ приблизительно на 8%. Результаты расчетов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Экспериментальные и вычисленные полуширины линий ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) для OH в системе OH–Ag для вращательных переходов

J	$^2\Pi_{3/2}$			$^2\Pi_{1/2}$	
	Эксп. [18]	<i>MET</i>	<i>ET</i> [17]	<i>MET</i>	<i>ET</i> [17]
1/2	—	—	—	44,6	50,3
3/2	49,9	48,8	46,9	36,4	44,2
5/2	—	40,8	39,8	32,9	37,8
7/2	—	35,4	28,3	29,8	27,2

Полученные значения для коэффициентов γ хорошо коррелируют с расчетами в *ET*-модели, однако есть небольшое завышение наших расчетов при $J = 3,5$ для ветви $^2\Pi_{3/2}$. Отметим при этом хорошее совпадение расчета для $J = 1,5$ с единственным экспериментальным значением.

7. Моделирование резонансных функций для больших значений индекса p

Для ряда систем взаимодействующих молекул разложение атом-атомного потенциала является плохо сходящимся, что приводит к необходимости учета слагаемых, содержащих резонансные функции f_p^p

с большими значениями p . Поведение таких резонансных функций можно определить, исходя из поведения уже вычисленных резонансных функций. В качестве примера на рис. 5 и 6 показано поведение модельных резонансных функции ${}^{(2,0)}f_p^p(x)$ для $\lambda = 2,0$, $\beta = 0,9$ с $p = 6, 8, 10, 12, 14$ и 16 .

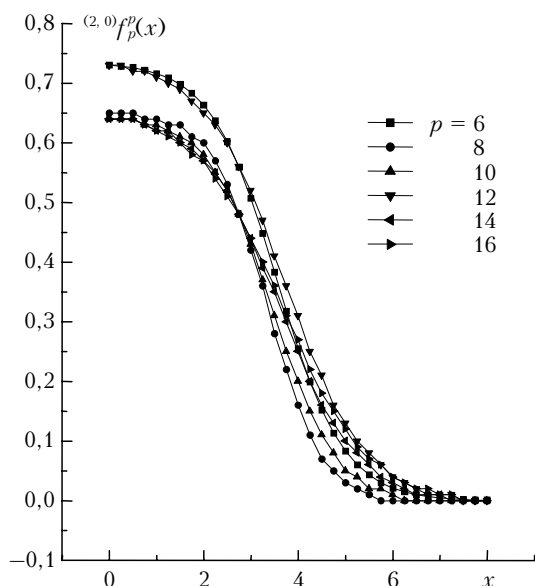


Рис. 5. Модельные резонансные функции ${}^{(2,0)}f_p^p(x)$ для $\lambda = 2,0$, $\beta = 0,9$

Зависимость функций

$$f^{(m)}(x, \lambda, \beta; p) = a'_1(\lambda, \beta; p)(\text{th}[z'(\lambda, \beta; p)] - 1);$$

$$z'(\lambda, \beta; p) = \alpha'(\lambda, \beta; p)[x - x'_e(\lambda, \beta; p)] \quad (29)$$

от p может быть задана через зависимость параметров этих функций от p . Для интервала $\beta \leq 1$ эта зависимость в настоящей статье выбрана в виде

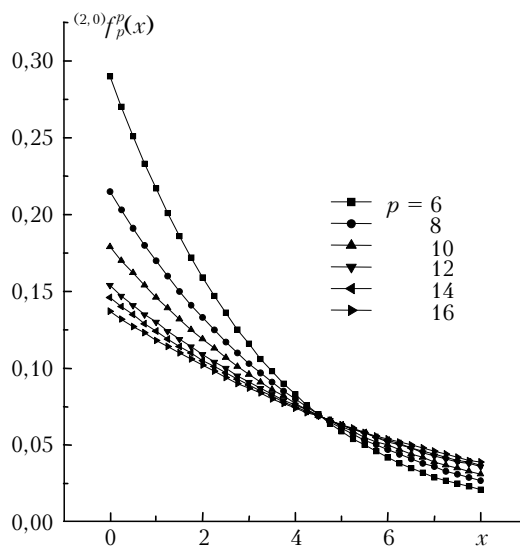


Рис. 6. Модельные резонансные функции ${}^{(2,0)}f_p^p(x)$ для $\lambda = 2,0$, $\beta = 1,03$

$$a'_1(p) = a'_1 p / (1 + y_a p),$$

$$\alpha'(p) = \alpha' / (1 + y_a p); \quad (30)$$

$$x'_e(p) = x'_e$$

и для $\beta > 1$

$$a'_1(p) = a'_1 / (1 + y_a p),$$

$$\alpha'(p) = \alpha' / (1 + y_a p); \quad (31)$$

$$x'_e(p) = x'_e p / (1 + y_x p).$$

Параметры модельных функций (29) были определены из подгонки соотношений (29)–(31) к различным p и значениям функций ${}^{(1,1,2)}f_p^p(x, \lambda, \beta)$ для разных x, λ, β одновременно. Эти параметры представлены в табл. 8.

Таблица 8

Значения параметров модельного представления (29) для резонансных функций

Параметр	$\beta \leq 1 (y_{ax} = 0,0)$				
	a'_{10}	a'_{11}	$a'_{1\beta}$	β'_e	y_a
${}^{10}f_p^p$	$-0,2858 \pm 0,0154$	$0,1369 \pm 0,0075$	$7,379 \pm 0,162$	0,8	$0,2927 \pm 0,0206$
${}^{20}f_p^p$	$-0,5278 \pm 0,0305$	$0,2440 \pm 0,0144$	$6,845 \pm 0,148$	0,8	$0,7804 \pm 0,0514$
	α'_0	$\alpha'_{\lambda,\beta\beta}$	y_α	x'_e	$x'_{e,\beta\beta}$
${}^{10}f_p^p$	$0,8604 \pm 0,1393$	$0,6811 \pm 0,1159$	$0,1878 \pm 0,04468$	$1,7443 \pm 0,0340$	$0,4634 \pm 0,01787$
${}^{20}f_p^p$	$0,4975 \pm 0,0261$	$0,3451 \pm 0,0238$	$0,0566 \pm 0,0078$	$2,8806 \pm 0,0236$	$0,42051 \pm 0,0144$
	$\beta > 1$				
	a'_{10}	y_a	α'_0	$\alpha'_{\lambda,\beta\beta}$	y_α
${}^{10}f_p^p$	$-0,6482 \pm 0,0093$	$0,0013 \pm 0,0001$	$0,2105 \pm 0,0036$	$-0,0286 \pm 0,0007$	$0,0012 \pm 0,0001$
${}^{20}f_p^p$	$-0,7169 \pm 0,0078$	$0,0011 \pm 0,0001$	$0,1928 \pm 0,0026$	$-0,02522 \pm 0,0005$	$0,00075 \pm 0,0001$
	x'_e	$x'_{e,\beta\beta}$	y_{ax}		
${}^{10}f_p^p$	0,0	$-6,2577 \pm 0,4254$	$1,7512 \pm 0,1162$		
${}^{20}f_p^p$	0,0	$-4,2901 \pm 0,2455$	$1,2264 \pm 0,0694$		

Заклучение

Основной результат работы представлен в табл. 1–5. Эти таблицы, наряду с формулами (21) и (25), позволяют определить *МЕТ*-резонансные функции для атом-атомного потенциала из (4) или модельного потенциала (19) для взаимодействия молекул с атомами инертных газов, т.е. определить модельные представления для резонансных функций, полученных в приближении точных (*ЕТ*) траекторий численно. Эти резонансные функции имеют аналитический вид и поэтому значительно упрощают вычисления коэффициентов уширения спектральных линий в *ЕТ*-приближении. Точность этих функций определяется только точностью аппроксимаций (21) и (25). Тестовые расчеты, проведенные в данной статье и в [1, 7, 8], показывают, что эти функции дают результаты расчетов коэффициентов уширения, сравнимые с результатами расчетов, полученных в *ЕТ*- или *NG*-приближениях.

1. *Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н.* Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2006. 307 с.
2. *Leavitt R.P.* Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 5432–5450.
3. *Green S.* Theoretical line shapes for rotational spectra of HCl in Ar // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 4679–4685.
4. *Neilsen W.B., Gordon R.* On a semiclassical study of molecular collisions. II. Application to HCl–argon G // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. P. 4149–4170.
5. *Robert D., Bonamy J.* Short range effects in semiclassical molecular line broadening calculations // *J. de Phys. (Fr.)* 1979. V. 40. P. 923–943.
6. *Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Сеница Л.Н.* Вычисление резонансных функций для реальных траекторий // *Оптика атмосф. и океана.* 1992. Т. 5. С. 1127–1132.

7. *Laurentieva N.N., Starikov V.I.* Approximation of resonance functions for exact trajectories in the pressure-broadening theory. Real parts // *Mol. Phys.* 2006. V. 104. P. 2759–2766.
8. *Лаврентьева Н.Н., Стариков В.И.* Аппроксимация резонансных функций для реальных траекторий в ударной теории уширения. I. Электростатические взаимодействия, действительные части // *Оптика атмосф. и океана.* 2005. Т. 18. С. 814–819.
9. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Курс теоретической физики. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1965. 203 с.
10. *Биденхарн Л., Лаук Дж.* Угловой момент в квантовой физике. М.: Мир, 1984. 647 с.
11. *Tsao C.J., Curmutte B.* Line-widths of pressure-broadening spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1962. V. 2. N 1. P. 41–91.
12. *Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н.* Вычисление резонансных функций в ударной теории уширения и сдвига спектральных линий // *Оптика атмосф. и океана.* 1991. Т. 4. С. 718–729.
13. *Boulet C., Robert D., Galatry L.* Shifts of the vibration-rotation absorption lines of diatomic molecules perturbed by diatomic polar molecules. Theoretical analysis // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. P. 5302–5314.
14. *Smith E.W., Giraud M., Cooper J.* A semiclassical theory for spectral line broadening in molecules // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. P. 1256.
15. *Boulet C., Flaud P.M., Hartmann J.M.* Infrared line collisional parameters of HCl in argon, beyond the impact approximation: measurements and classical path calculations // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 11053–11061.
16. *Khayar A., Bonamy J.* Calculation of mean collision cross sections of free radical OH with foreign gases // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1982. V. 28. P. 199–212.
17. *Benec'h S., Buldyreva J., Chrysos M.* Pressure broadening and temperature dependence of microwave and far infrared rotational lines in OH perturbed by N₂, O₂ and Ar // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210. P. 8–17.
18. *Burrows J.P., Cliff D.I., Davies P.B., Harris G.W., Thrush B.A., Wilkinson J.P.T.* // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 65. P. 197–200.

V.I. Starikov, N.N. Laurentieva. Approximation of resonance functions for exact trajectory model in the pressure-broadening theory.

The real and imaginary parts of exact resonance functions are calculated in semiclassical molecular line broadening theory. The case of molecules in a bath of inert gases is discussed. The calculations are performed for the series of points of (6–12) Lennard–Jones potential parameters. The exact resonance functions are modeled by analytical functions. The model functions are tested in the calculation of line broadening parameters of HCl and OH molecules in a bath of argon.