

# Расчеты самоуширения и самосдвига спектральных линий водяного пара с использованием точных колебательно-вращательных волновых функций

Н.Н. Лаврентьева<sup>1</sup>, Т.П. Мишина<sup>1</sup>, Л.Н. Сеница<sup>1</sup>, Дж. Теннисон<sup>2\*</sup>

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

<sup>2</sup> *Отделение физики и астрономии, Университетский колледж Лондона, Великобритания  
(Department of Physics and Astronomy, University College London,  
Gower Street, WC1E 6BT, London, UK)*

Поступила в редакцию 8.09.2008 г.

Вычисления коэффициентов самоуширения и самосдвига колебательно-вращательных линий молекулы воды проведены по полумпирическому методу. Метод основан на ударной теории уширения и модифицирован введением дополнительных параметров, получаемых с привлечением эмпирических данных. Параметры модели определяются подгонкой коэффициентов уширения и сдвига к экспериментальным значениям. Для расчетов использовались ангармонические волновые функции, определенные вариационным методом. Этот подход учитывает вклады всех каналов рассеяния, индуцируемых столкновениями молекул. Результаты вычислений хорошо согласуются с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* контур спектральной линии, уширение и сдвиг линии, межмолекулярные взаимодействия.

## Введение

Коэффициенты уширения и сдвига линий водяного пара давлением  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , а также других атмосферных газов представляют интерес для многих атмосферных приложений и, в частности, задач лазерного зондирования атмосферы. Наличие большого числа точных измерений параметров линий водяного пара в микроволновом, ИК- и видимом спектральных диапазонах [1–4] дает возможность проверки и дальнейшего развития ударной теории уширения спектральных линий. Для более точных вычислений полуширин и сдвигов центров линий водяного пара требуется развитие полуклассической модели Робера–Бонами [5], которая на сегодняшний день является основным расчетным методом. Помимо пересмотра и уточнения основных формул теории необходимо знание точных волновых функций, уровней энергии и вероятностей переходов, индуцированных столкновением. Следует заметить, что в большинстве предыдущих работ [6–10] использовались волновые функции, определенные по методу эффективных вращательных гамильтонианов.

В данной статье оценено влияние межмолекулярных эффектов на уширение и сдвиг линии с по-

мощью точных колебательно-вращательных волновых функций, вычисленных вариационным методом, описаны теоретические основы и представлены некоторые детали вычислений параметров контура. Кроме того, приводятся результаты расчетов и обсуждается их сравнение с экспериментальными данными.

## 1. Основные формулы и детали вычислений

Для вычисления колебательно-вращательного спектра трехатомных молекул разработан ряд методов, использующих прямое решение уравнения Шредингера. Эти методы способны обеспечивать точность, близкую к экспериментальной. Качество таких вычислений определяется преимущественно качеством поверхности потенциальной энергии, которая в большинстве случаев включает приближение Борна–Оппенгеймера. Для наших расчетов также необходимы матричные элементы дипольного момента вызываемых столкновениями переходов, которые рассчитываются с использованием поверхности дипольного момента. Лучшей является полученная из *ab initio* расчетов поверхность Партриджа–Швенке [11].

Для вычислений мы используем уровни энергии и дипольные моменты из списка BT2 [12]. Список линий BT2 содержит все переходы между

\* Нина Николаевна Лаврентьева; Татьяна Петровна Мишина; Леонид Никифорович Сеница; Джонатан Теннисон.

колебательно-вращательными состояниями воды вплоть до  $30\,000\text{ см}^{-1}$  ( $221000$  состояний,  $5,08 \times 10^8$  переходов), значения вращательного квантового числа достигают  $J = 50$ .

Для вычислений коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий молекулы воды давлением различных атмосферных газов мы используем полуэмпирический метод, подобный подходу Андерсона–Тсао–Карната (АТС) [13, 14]. Этот метод работает в рамках приближений ударной теории. Общие допущения в этом случае таковы: столкновения – бинарные, продолжительность столкновений меньше, чем время между столкновениями, и поступательное движение частиц описывается приближением классических траекторий, интерференция линий не учитывается. Детально полуэмпирический метод описан в [15], здесь мы приводим лишь краткое описание.

Согласно общим положениям полуклассической теории полуширина  $\gamma_{if}$  и сдвиг центра линии  $\delta_{if}$  перехода  $i \rightarrow f$  могут быть записаны следующим образом:

$$\gamma_{fi} + i\delta_{fi} = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty v f(v) dv \int_0^\infty b U(i, f, p, b, v) db. \quad (1)$$

Функция эффективности  $U(i, f, p, b, v)$  имеет вид

$$\begin{aligned} \text{Re}U(i, f, p, b, v) &= 1 - \{1 - S_{2,fp,ip}^L\} \times \\ &\times \cos[S_{1,fp} - S_{1,ip} + \text{Im} S_{2,fp} - \text{Im} S_{2,ip}] \times \\ &\times \exp[-(\text{Re} S_{2,fp} + \text{Re} S_{2,ip} + S_{2,fp,ip}^C)]; \\ \text{Im}U(i, f, p, b, v) &= \{1 - S_{2,fp,ip}^L\} \times \\ &\times \sin[S_{1,fp} - S_{1,ip} + \text{Im} S_{2,fp} - \text{Im} S_{2,ip}] \times \\ &\times \exp[-(\text{Re} S_{2,fp} + \text{Re} S_{2,ip} + S_{2,fp,ip}^C)]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $n$  – плотность возмущающих частиц;  $\rho(p)$  – заселенность уровня  $p$ ;  $p$  – набор квантовых чисел второй (возмущающей) молекулы;  $v$  – относительная скорость сталкивающихся молекул;  $f(v)$  – функция распределения по скоростям Максвелла;  $b$  – прицельное расстояние;  $S_1$  и  $S_2$  – выражения первого и второго порядка по теории возмущения; индексы  $L$  и  $C$  соответствуют и «связным» и «присоединенным» («linked» and «connected») диаграммам теории возмущения. Член первого порядка  $S_1$  отвечает за адиабатический эффект и определяется только изотропной частью потенциала, а  $S_2$  – его анизотропной частью. Обе функции зависят от «классической» траектории относительного движения сталкивающихся молекул.

Выражения (1) и (2) зависят от сил дипольных переходов  $D^2(ii'|l)$  и  $D^2(ff'|l)$  различных каналов рассеяния  $i \rightarrow i'$ ,  $f \rightarrow f'$ , связывающих нижние и верхние уровни перехода с другими близко расположенными уровнями. Эти параметры являются квад-

ратом редуцированных матричных элементов молекулярных постоянных, таких как дипольный момент или компоненты квадрупольного тензора. Параметры контура в теории Андерсона выражаются следующим образом:

$$\gamma_{if} = A(i, f) + \sum_{i'} D^2(ii'|l) P_l(\omega_{ii'}) + \sum_{f'} D^2(ff'|l) P_l(\omega_{ff'}) + \dots, \quad (3)$$

$$\delta_{if} = B(i, f) + \sum_{i'} D^2(ii'|l) P_l(\omega_{ii'}) + \sum_{f'} D^2(ff'|l) P_l(\omega_{ff'}) + \dots,$$

членами более высоких порядков здесь пренебрегается. Выражение

$$\begin{aligned} P_l(\omega) &= \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \sum_{l', p'} A_{ll'} D^2(pp'|l') \times \\ &\times F_{ll'} \left( \frac{2\pi c b_0(p, i, f)}{v} (\omega + \omega_{pp'}) \right) \end{aligned} \quad (4)$$

представляет собой функцию эффективности каналов рассеяния  $i \rightarrow i'$  или  $f \rightarrow f'$  (если заменить  $\omega_{ii'}$  и  $\omega_{ff'}$  на  $\omega$ ). Выражение

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

представляет собой обычное слагаемое теории Андерсона, обусловленное прерыванием ( $b_0(v, p, i, f)$  – параметр прерывания);

$$B(i, f) = \frac{n}{c} B_1 \{ \alpha_2 (\mu_f^2 - \mu_i^2) + 3\epsilon\epsilon_2 (\alpha_f - \alpha_i) / [2(\epsilon + \epsilon_2)] \} \times$$

$$\times \sum_p \rho(p) \int_0^\infty v F(v) b_0^3(v, p, i, f) dv$$

– вклад изотропной части потенциала;  $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $\epsilon$  – поляризуемость, дипольный момент и потенциал ионизации молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно;  $\alpha_2$  и  $\epsilon_2$  – поляризуемость и потенциал ионизации возмущающей молекулы;  $B_1 = -3\pi/(8\hbar v)$ ;  $A_{ll'}$  – параметры для определенного  $l'$ -типа взаимодействия;  $l = 1$  соответствует дипольным переходам и  $l = 2$  соответствует квадрупольным переходам в поглощающей молекуле.

Вероятности переходов  $D^2(ii'|l)$  и  $D^2(ff'|l)$  относятся к каналам рассеивания  $i \rightarrow i'$ ,  $f \rightarrow f'$ , они зависят только от свойств поглощающей молекулы. Функция эффективности  $P_l(\omega_{ii'})$  зависит от межмолекулярного потенциала, траектории относительного движения молекул, уровней энергии и волновых функций буферной молекулы. Как было предложено в [15], функция эффективности  $P_l(\omega)$  может быть представлена следующим образом:

$$P_l(\omega) = P_l^A(\omega) C_l(\omega), \quad (5)$$

где  $P_l^A(\omega)$  – функция эффективности в теории Андерсона;  $C_f(\omega)$  – поправочный фактор, который определяется из подгонки к экспериментальным данным. В то время как функция  $P_l^A(\omega)$  определяет все основные вклады в уширение, множитель  $C_f(\omega)$  дает небольшую поправку, связанную с учетом некоторых тонких эффектов. Вычисления параметров контура линий для случая  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  были проведены с поправочным фактором, представляющим собой зависящую от  $j$  функцию:

$$P_l(\omega_{ff'}) = P_l^A(\omega_{ff'}) [c_1 / (c_2 \sqrt{j_f} + 1)], \quad (6)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – подгоночные параметры. Вид поправочного множителя для  $P_l(\omega_{ii'})$  аналогичен выражению (6) с заменой индекса  $f$  на  $i$ .

Эффективная дипольная поляризуемость в верхнем колебательном состоянии была определена в [18]. Расчеты были проведены с параметрами  $c_1 = 1,23$  и  $c_2 = 0,08$ . Лучшее согласие расчетных значений с экспериментальными достигается при варьировании параметров модели для трех интервалов значений  $J$  (табл. 1, 2).

Таблица 1

Среднеквадратическое отклонение.  
Подгоночные параметры:  $c_1 = 1,23$ ,  $c_2 = 0,08$   
и  $R_0 = 7,76$  – газокинетический диаметр

$V_1 V_2 V_3$	RMS $\gamma^*$	RMS $\delta^*$
3 0 1	0,006	0,00354
2 2 1	0,00555	0,005052
0 0 1	0,006223	–

\* RMS – root mean square.

## 2. Результаты и обсуждения

Ранее полуэмпирический метод, представленный выше, и метод эффективных гамильтонианов применялись для вычислений параметров контура линий и коэффициентов их температурной зависимости в случае сталкивающихся молекул  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2-\text{O}_2$  [9, 10, 16, 17]. Результаты этих вычислений были включены в свободно доступные по сети Интернет банк спектроскопических данных двуокиси углерода [18] и в Информационную систему «ATMOS» [19].

В настоящей статье полуэмпирический метод дополнен использованием точных вариационных волновых функций для вычисления коэффициентов самоуширения и самосдвига линий водяного пара. Использование точных волновых функций, полученных из глобальных вариационных расчетов, в принципе, расширяет область применения полуэмпирического метода вплоть до уровня диссоциации молекулы.

Главный вклад в самоуширение и самосдвиг линий дает диполь-дипольное взаимодействие. Мы также учитываем электростатические взаимодействия более высоких порядков и поляризационные (индукционное и дисперсионное) взаимодействия. Использование процедуры прерывания применимо для молекул, характеризующихся сильными взаимодействиями, когда радиус наибольшего сближения молекул меньше параметра прерывания, т.е.  $r_c < b_0$ , где  $r_c$  – это радиус наибольшего сближения и  $b_0$  – радиус прерывания. Взаимодействие двух сильных диполей ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ) обеспечивает выполнение условия  $r_c < b_0$ ; влияние короткодействующих сил мало в этом случае и учитывается поправочным фактором.

Таблица 2

Среднеквадратическое отклонение при разделении расчета по значениям  $J$  и варьировании параметров модели  $c_1$ ,  $c_2$  и газокинетического диаметра  $R_0$

$V_1 V_2 V_3$	$J$	$R_0, \text{Å}$	$c_1$	$c_2$	RMS $\gamma$	$R_0, \text{Å}$	$c_1$	$c_2$	RMS $\delta$
3 0 1	$J < 4$	7,76	1,23	0,08	0,00949	7,76	1,23	0,08	0,00628
		10,0	1,5	0,1	0,00814	10,0	1,1	0,1	0,00453
	$3 < J < 6$	7,76	1,23	0,08	0,00616	7,76	1,23	0,08	0,00657
		7,76	1,25	0,1	0,00629	9,0	0,5	0,1	0,00277
$J > 5$	7,76	1,23	0,08	0,01484	7,76	1,23	0,08	0,00419	
	9,0	1,1	0,25	0,00911	10,0	1,1	0,1	0,00285	
2 2 1	$J < 4$	7,76	1,23	0,08	0,00942	7,76	1,23	0,08	0,00733
		10,0	1,23	0,1	0,0071	10,0	1,23	0,1	0,00619
	$3 < J < 7$	7,76	1,23	0,08	0,00712	7,76	1,23	0,08	0,00567
		7,76	1,25	0,1	0,00706	7,76	1,25	0,1	0,00561
	$J > 6$	7,76	1,23	0,08	0,01796	7,76	1,23	0,08	0,01510
		7,76	1,1	0,1	0,0164	7,76	1,25	0,1	0,01479
0 0 1	$J < 4$	7,76	1,23	0,08	0,01264				
		9,0	1,8	0,0	0,01618				
	$3 < J < 7$	7,76	1,23	0,08	0,00716				
		7,76	1,5	0,1	0,0074				
	$J > 6$	7,76	1,23	0,08	0,01153				
		9,0	1,5	0,08	0,01062				

Чтобы учесть вклады различных каналов рассеяния, соответствующие столкновительным переходам, мы использовали вероятности переходов  $D^2(ii'l)$  и  $D^2(ff'l)$ , восстановленные из коэффициентов Эйнштейна в списке линий ВТ2. Было необходимо выбрать коэффициенты Эйнштейна из 500 миллионов значений, представленных в полном списке ВТ2. При вычислении параметров уширения и сдвига линий мы учитывали каналы рассеяния, индуцированные столкновениями и допустимые по симметрии. В настоящем подходе их много больше, чем при использовании стандартного гамильтониана Уотсона. В расчетах было обнаружено, что вкладом каналов рассеяния с  $\omega_{ij} > 700 \text{ см}^{-1}$  и  $K_a - K'_a > 3$  можно пренебречь.

Прежде всего, были проведены тестовые расчеты для детального анализа факторов, определяющих вариации коэффициентов уширения и сдвига линий. Затем были проведены массовые вычисления коэффициентов самоуширения и самосдвига линий водяного пара для  $3\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  и  $\nu_3$  колебательно-вращательных полос, представленных в экспериментах [1, 20]. Все вычисления были проведены при температуре  $T = 297 \text{ К}$ .

На рис. 1 представлены рассчитанные и экспериментальные коэффициенты самоуширения для трех полос водяного пара ( $N$  — номер колебательно-вращательных переходов).

Видно, что расчетные значения находятся в неплохом согласии с экспериментальными. RMS для всех трех полос не превышает  $0,007 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ . Коэффициенты самоуширения линий водяного пара, рассчитанные с одним и тем же для всех полос набором подгоночных параметров, достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными значениями.

Чтобы добиться лучшего согласия, мы разделили данные по вращательному квантовому числу, т.е. находили параметры отдельно для малых, средних и высоких значений  $J$ . На рис. 2, а для примера приведены результаты, полученные с различными наборами подгоночных параметров для высоких  $J$ . Параметры для средних значений остаются такими же, как и для всей полосы.

Результаты расчета коэффициентов самосдвига спектральных линий молекулы воды представлены на рис. 2, б; значения для рассчитанных линий меняются от  $-0,09$  до  $0,06 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Заметим, что практически на порядок увеличивается величина коэффициента самосдвига линий по сравнению со сдвигом линий давлением неполярными молекулами типа азота или кислорода. Расчетные коэффициенты самосдвига так же, как и коэффициенты самоуширения, хорошо коррелируют с экспериментальными значениями. Линии водяного пара с большим значением колебательного квантового числа сдвигаются водяным паром иначе, чем азотом или кислородом. Если сдвиг линий азотом или кислородом для больших значений  $V$  всегда отрицателен, что определяется преобладанием индукционного взаимодействия, то самосдвиг линий водяного

пара может быть как отрицательным, так и положительным. Такое поведение происходит из-за усиления роли электростатического взаимодействия сталкивающихся молекул: в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  взаимодействуют два сильных диполя.

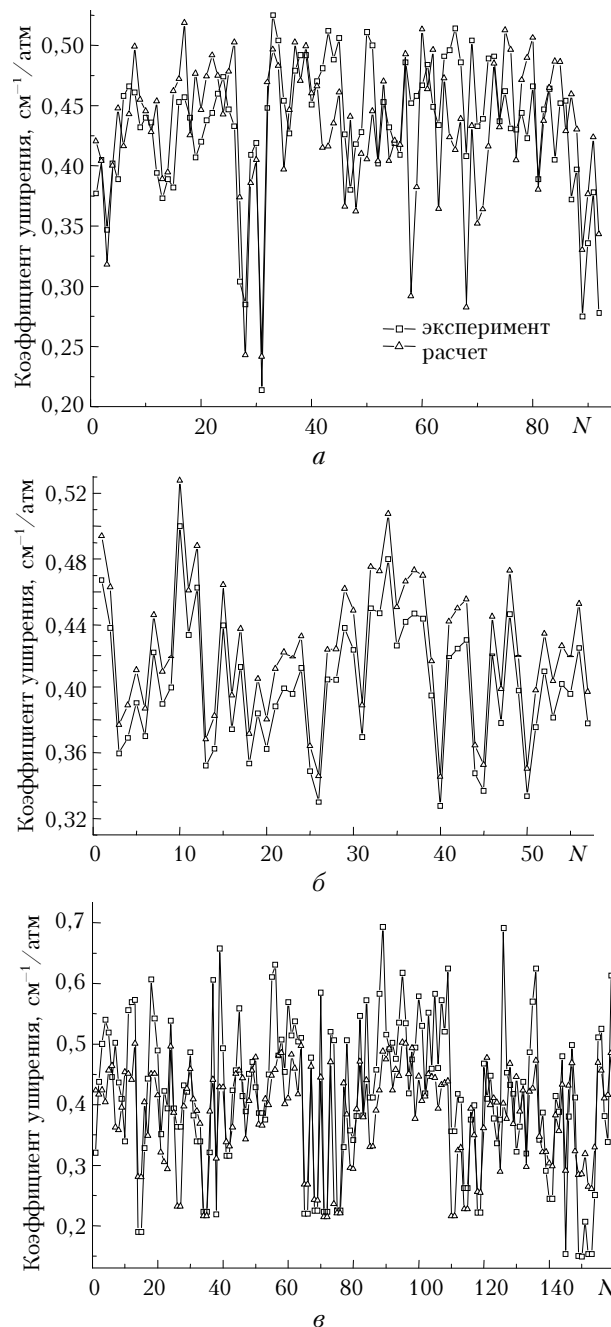


Рис. 1. Рассчитанные и экспериментальные коэффициенты самоуширения линий воды: а — полоса  $3\nu_1 + \nu_3$ ; б — полоса  $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ ; в — полоса  $\nu_3$ ; а, б — эксперимент [1], в — [20]

Таким образом, представленный метод позволяет рассчитывать параметры контура линий воды в случае самоуширения вплоть до предела диссоциации. Точность полученных по этому методу результатов близка к экспериментальной.

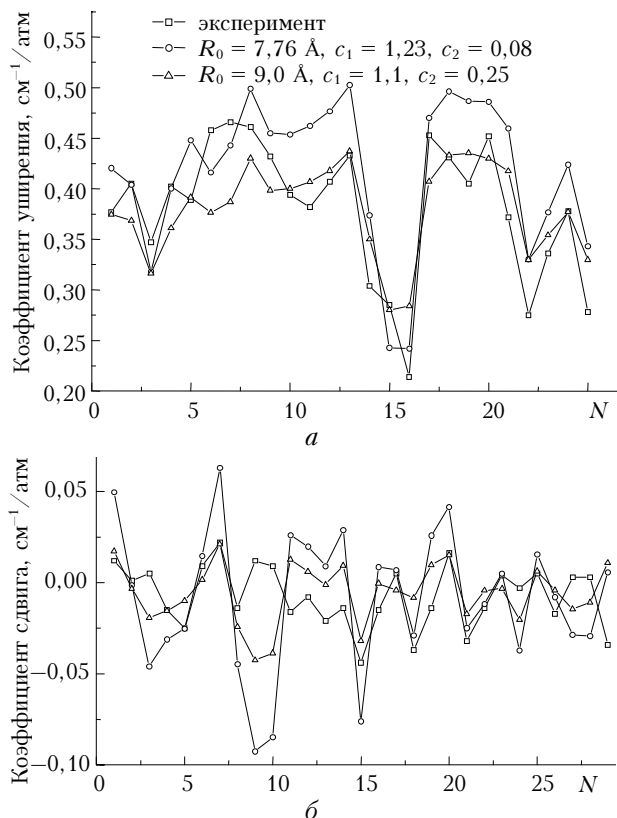


Рис. 2. Рассчитанные и экспериментальные коэффициенты самоуширения при высоких значениях  $J$  (а), коэффициенты самосдвига при средних значениях  $J$  (б) для полосы  $3\nu_1 + \nu_3$  [1].  $R_0$  — газокинетический диаметр, Å

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-12061-офи) и гранта Королевского общества Великобритании (№ 2006/R3 IJP).

1. Grossman B.E., Browell E.V. Spectroscopy of Water Vapor in the 720-nm Wavelength Region: Line Strengths, Self-Induced Pressure Broadenings and Shifts, and Temperature Dependence of Linewidths and Shifts // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 136. P. 264–294.
2. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Measurements of Nitrogen-shifted coefficients of water vapor lines between 5000 and 10700  $\text{cm}^{-1}$  // *Can. J. Phys.* 1991. V. 69. N 10. P. 1286–1298.
3. Yamada K.M.T., Harter M., Giesen T. Survey Study of Air Broadened Water Vapor Lines in the  $\nu_2$  Band by High Resolution FTIR Spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 157. P. 84–94.
4. Toth R.A. Air- and  $\text{N}_2$ -broadening parameters of water vapor: 604 to 2271  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 201. N 2. P. 218–243.

5. Robert D., Bonamy J.J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // *J. de Phys.* 1979. V. 40. N 10. P. 923–943.
6. Lynch R., Gamache R.R., Neshyba S.P. Fully complex implementation of the Robert–Bonamy formalism: Half width and line shifts of  $\text{H}_2\text{O}$  broadened by  $\text{N}_2$  // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 5711–5721.
7. Gamache R.R., Lynch R., Plateaux J.J., Barbe A. Halfwidth and lineshifts of water vapor broadened by  $\text{CO}_2$ : measurements and complex Robert–Bonamy formalism calculations // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1997. V. 57. N 4. P. 485–496.
8. Valentin A., Claveau Ch., Bykov A., Lavrentieva N., Saveliev V., Sinita L. The water vapor  $\nu_2$  band line-shift coefficients induced by nitrogen // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 198. P. 218–229.
9. Zéninari V., Parvite B., Courtois D., Lavrentieva N.N., Ponomarev Yu.N., Durry G. Pressure broadening and shift coefficients of  $\text{H}_2\text{O}$  due to perturbation by  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  and He in the 1.39  $\mu\text{m}$  region: experiment and calculations // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1697–1706.
10. Camy-Peyret C., Valentin A., Claveau Ch., Bykov A., Lavrentieva N., Saveliev V., Sinita L. Half-width temperature dependence of nitrogen broadened lines in the  $\nu_2$  band of  $\text{H}_2\text{O}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 224. P. 164–175.
11. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotopic dependent potential energy surface for water from extensive «ab initio» calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. N 11. P. 4618–4639.
12. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high accuracy computed water line list // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.* 2006. V. 368. P. 1087–1094.
13. Anderson P.W. Pressure broadening in the Microwave and Infra-Red Regions // *Phys. Rev.* 1949. V. 76. N 5. P. 657–661.
14. Tsao C.J., Curmutte B. Line-widths of pressure-broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1962. V. 2. P. 41–91.
15. Bykov A., Lavrentieva N., Sinita L. Semiempiric approach for the line broadening and shifting calculation // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1706–1712.
16. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Mishina T.P., Sinita L.N., Barber R.J., Tolchenov R.N., Tennyson J. Water vapor line width and shifts calculations with exact vibration-rotation wave functions // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2008. V. 3034. P. 1–11.
17. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Bykov A.D., Lavrentieva N.N. CDS-1000, The High-Temperature Carbon Dioxide Spectroscopic Databank // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2003. V. 82. P. 165–196.
18. ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-1000
19. http://saga.atmos.iao.ru
20. Mandin J.Y., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Guelachvili G. Measurements and calculations of self-broadening coefficients of lines belonging to the 2  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  bands of  $\text{H}_2\text{O}$  // *Can. J. Phys.* 1982. V. 60. P. 94–101.

**N.N. Lavrentieva, T.P. Mishina, L.N. Sinita, J. Tennyson. Calculation of water vapour spectral lines selfbroadening and selfshifting using exact vibration-rotation wave function.**

Calculations of  $\text{H}_2\text{O}$  line selfbroadening and selfshifting coefficients are performed using a semi-empirical approach. These model parameters are determined by fitting the broadening and shifting coefficients to experimental data. The semi-empirical method is based on impact theory modified by introducing additional parameters to extend the use of empirical data. Determined from variational nuclear motion calculations anharmonic wavefunctions were used in the calculations. This approach explicitly takes into account all scattering channels induced by collisions. Results of these calculations are in a good agreement with the observed data.