

А.Д. Быков, В.Н. Стройнова*

Анализ полуширины и сдвига центров линий двухатомных молекул, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

** Томский политехнический университет*

Поступила в редакцию 10.09.2004 г.

Впервые проведены оценки полуширины и сдвига центров линий R_0 HF–HF высоколежащих колебательных полос, близких по энергии к пределу диссоциации молекулы. Обнаружено значительное сужение (до 25%) линий полосы 0–22 HF в случае самоуширения по сравнению с линиями вращательной полосы. Сужение линий объясняется сильным изменением дипольного момента и вращательной постоянной молекулы при ее колебательном возбуждении. Показано, что сдвиг центров линий увеличивается из-за роста поляризуемости поглощающей молекулы при ее колебательном возбуждении.

Введение

Полуширины и сдвиги центров линий молекулярных газов — важнейшие спектроскопические параметры в банках данных, используемых для решения различных задач атмосферной оптики, астрофизики и лазерной физики. Для расчета этих параметров контура необходимо знать уровни энергии и волновые функции, траектории относительного движения, а также средние значения дипольных и квадрупольных моментов, поляризуемости и других молекулярных характеристик, определяющих межмолекулярное взаимодействие в данном колебательном состоянии.

Колебательное возбуждение изменяет средние молекулярные характеристики и может приводить к существенному изменению параметров контура линий. Так, например, в [1, 2] показано, что внутримолекулярные взаимодействия (Δk -эффект, изменение среднего дипольного момента и поляризуемости), сопровождающие сильное колебательное возбуждение молекулы H_2O , приводят к уменьшению полуширины на 39% [1], изменению величины сдвига центра более чем на 70%, изменению знака сдвига [2].

Данная статья посвящена исследованию влияния сильного колебательного возбуждения на полуширину и сдвиг центров линий молекулы HF, образованных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния, близкие по энергии к пределу диссоциации. Ранее изучались полуширины и сдвиги центров линий HF для переходов на низколежащие колебательные состояния $v < 2$ [3, 4]. Релаксационные параметры контура линий поглощения молекулы HF, обусловленные переходами на колебательные состояния $v > 2$, ранее не исследовались.

Задачей данной работы является оценка влияния изменения среднего дипольного момента, поляризуемости и вращательной постоянной в верхнем колебательном состоянии при сильном колебательном возбуждении молекулы (вплоть до $v = 22$) на полуширину и сдвиг центров линий HF в случае самоуширения.

Традиционный способ определения колебательно-вращательных уровней энергии и волновых функций связан с применением теории возмущений (в общем случае в форме метода эффективного вращательного гамильтониана). Основным предположением метода возмущений является малость внутримолекулярных взаимодействий по сравнению с энергией нулевого приближения. В качестве последнего выбирается система независимых гармонических осцилляторов, при этом все величины, например дипольный момент, функция потенциальной энергии или моменты инерции, представляются в виде разложений в ряды Тейлора вблизи линейной конфигурации молекулы. Средние значения молекулярных характеристик также представляются в виде разложений по степеням малого параметра.

Для низколежащих колебательных состояний волновые функции локализованы в малой окрестности вблизи равновесной конфигурации молекулы. Как следствие, средние значения дипольного и квадрупольного моментов, поляризуемости, определяющих межмолекулярный потенциал, меняются незначительно при возбуждении одного или нескольких колебательных квантов. Изменение средних значений мультипольных моментов, а также вращательного энергетического спектра, вращательных и центробежных постоянных можно легко учесть в рамках теории возмущений.

Совершенно иную картину следует ожидать при сильном колебательном возбуждении при переходах на колебательные состояния, лежащие вблизи диссоциационного предела. На рис. 1 в качестве примера

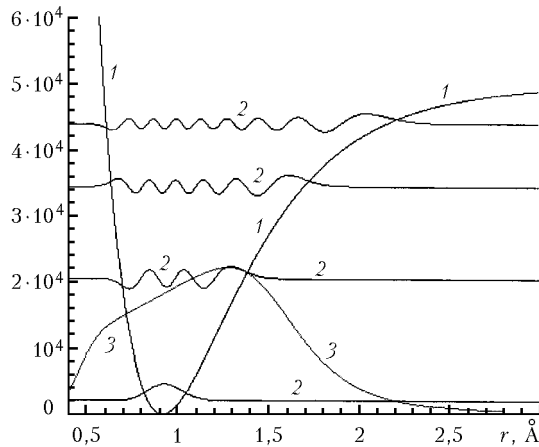


Рис. 1. Потенциальная энергия (см^{-1}) (кривая 1), волновые функции ($\times 10^3$) (кривые 2) и функция дипольного момента ($\times 10^4$ Д) (кривая 3) молекулы HF

приведены функция потенциальной энергии молекулы HF, уровни энергии и волновые функции основного ($v=0$) и нескольких высоковозбужденных колебательных состояний ($v=5, 10, 15$) и функция дипольного момента. Можно видеть, что волновая функция основного состояния локализована около равновесного значения длины связи, но волновые функции высоковозбужденных колебательных состояний ($v=10, 15$) занимают обширную область, перекрывающую всю область изменения дипольного момента.

Очевидно, следует ожидать, что представление среднего значения дипольного момента в виде ряда теории возмущений будет расходиться. Кроме того, изменение среднего дипольного момента будет весьма значительным. В этом случае для вычисления волновых функций и матричных элементов дипольного момента желательно использовать альтернативные подходы – вариационный метод [5] или специальные методы суммирования рядов [6, 7]. Необходимо отметить, что в настоящее время вариационные методы широко используются для нежестких молекул типа H_2O [8, 9].

В данной статье проводится анализ полуширины и сдвига центров линий HF, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния вплоть до $v=22$.

1. Теоретический анализ

В рамках ударной теории уширения полуширина линии γ_{if} и сдвиг центра δ_{if} выражаются формулой

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty v F(v) dv \int_0^\infty b S(b, v) db. \quad (1)$$

Здесь i, f – индексы, нумерующие нижнее и начальное и конечное колебательно-вращательные уровни поглощающей молекулы соответственно; j – индекс, нумерующий состояния возмущающей молекулы; n – концентрация частиц буферного газа; c – скорость света; $\rho(j)$ – матрица плотности, определяющая заселенность энергетических уровней возмущающей

молекулы; $F(v)$ – распределение Максвелла для относительной скорости сталкивающихся частиц; $S(b, v)$ – функция эффективности столкновения с прицельным расстоянием b и скоростью v . В общем случае $S(b) = \text{Re}S(b) + i\text{Im}S(b)$; действительная и мнимая части представляются во втором порядке теории возмущений в виде [10]:

$$\begin{aligned} \text{Re}S(b) &= \\ &= 1 - \exp\{-\text{Re}S_2^{\text{outer}}(b)\} \cos\{\text{Im}S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\}; \\ \text{Im}S(b) &= \\ &= \exp\{-\text{Re}S_2^{\text{outer}}(b)\} \sin\{\text{Im}S_2^{\text{outer}}(b) + S_1(b)\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $S_1(b)$, $S_2(b)$ – хорошо известные функции прерывания первого и второго порядка теории Андерсона. При столкновениях полярных молекул основной вклад в $S_2(b)$ дает диполь-дипольное взаимодействие, функция прерывания $S_2(b)$ может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned} S_2^{\text{outer}}(b) &= \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar v b^2)^2} \sum_j D(jj|1) \times \\ &\times \left\{ \sum_{i'} D(ii'|1) \phi_{i1}(k_{ii'jj'}) + \sum_{f'} D(ff'|1) \phi_{f1}^*(k_{ff'jj'}) \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь ϕ_{11} – резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия. Величины $D(ii'|1)$, $D(ff'|1)$ есть обобщенные силы линии, определяемые как квадраты приведенных матричных элементов оператора дипольного момента μ_1 поглощающей молекулы в колебательно-вращательных состояниях i и f . Для двухатомных молекул

$$D(ii'|1) = \langle V_i | \mu_1 | V_{i'} \rangle^2 (j_i 100 | j_i' 0)^2. \quad (4)$$

В (4) V_i – колебательные волновые функции начального состояния; $(j_i 100 | j_i' 0)$ – коэффициенты Клебша–Гордана; адиабатический параметр k в (3) определяется балансом энергий при переходах между вращательными уровнями в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$k_{ii'jj'} = \frac{2\pi c b}{v} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}) = \frac{2\pi c b}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}). \quad (5)$$

Введем приближение средней частоты перехода, аналогичное известному в теории уширения приближению полного резонанса $k_{ii'jj'} = k_{ff'jj'} = 0$, в рамках которого вклад от резонансной функции в полуширину максимален, а в сдвиг минимален: $\text{Re}\phi_{11} = 1$, $\text{Im}\phi_{11} = 0$. Пусть $\bar{\omega}_{ii'}$, $\bar{\omega}_{jj'}$, $\bar{\omega}_{ff'}$ – средние значения частот виртуальных переходов в (5). Используем средние значения частот для определения функции $S_2^{\text{outer}}(b)$ (3). Тогда резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия, вычисляемая обычным образом, будет приближенно равна:

$$\text{Re}\phi_{11}(\bar{\omega}_{ii'} + \bar{\omega}_{jj'}) = C_i,$$

$$\text{Re}\phi_{11}(\bar{\omega}_{ff'} + \bar{\omega}_{jj'}) = C_f;$$

$$\text{Im } \phi_{11}(\bar{\omega}_{i'i'} + \bar{\omega}_{j'j'}) = \text{Im } \phi_{11}(\bar{\omega}_{ff'} + \bar{\omega}_{j'j'}) = 0. \quad (6)$$

При использовании (6) для вычисления функции прерывания (3) суммирование по i' , f' , j' сворачивается в квадрат среднего дипольного момента поглощающей либо возмущающей молекулы. В результате получаем простое приближение для $S_2^{outer}(b)$:

$$\tilde{S}_2^{outer} = \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar v b^2)^2} \mu_0^2 \{ \mu_i^2 C_i + \mu_f^2 C_f \}, \quad (7)$$

где

$$\mu_0^2 = \langle 0 | \mu_0 | 0 \rangle^2, \quad \mu_i^2 = \langle i | \mu_i | i \rangle^2, \quad \mu_f^2 = \langle f | \mu_f | f \rangle^2.$$

Формула (7) позволяет учесть влияние изменения среднего дипольного момента и вращательной постоянной, вызванное увеличением амплитуды колебаний атомов в поглощающей молекуле в возбужденных состояниях.

Средние частоты виртуальных переходов в (6) вычислялись по формуле

$$\bar{\omega}_{ff'} + \bar{\omega}_{j'j'} = 2B_f j + 2B_0 j_{\max}. \quad (8)$$

Здесь B_f – вращательная постоянная поглощающей молекулы в верхнем колебательном состоянии перехода; j_{\max} – вращательное квантовое число наиболее заселенного уровня возмущающей молекулы (для молекулы HF $j_{\max} = 4$, как показали расчеты матрицы плотности $\rho(j)$). Такой выбор средних частот переходов соответствует линии R_0 . Дальнейшие расчеты полуширины проводились с функцией прерывания $S_2^{outer}(b)$ (7). Приближение средней частоты перехода (6)–(8) позволяет учесть при расчетах полуширин и сдвигов центров линий изменение вращательной постоянной B , получившее в литературе название Δk -эффекта.

Функция прерывания первого порядка $S_1(b)$ определяется изотропной частью межмолекулярного потенциала – вкладами индукционного и дисперсионного взаимодействий:

$$S_1(b) = \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \times \\ \times \left\{ \alpha_2 \left\{ \langle V_i | \mu_i^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_i^2 | V_f \rangle \right\} + \right. \\ \left. + \left[\mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \alpha_2 \right] \left\{ \langle V_i | \alpha_1 | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1 | V_f \rangle \right\} \right\}, \quad (9)$$

где μ_1 , μ_2 – операторы дипольного момента поглощающей и возмущающей молекул; α_1 , α_2 – функция поляризуемости поглощающей и возмущающей молекул; ε_1 , ε_2 – потенциалы ионизации. В случае самоуширения $\mu_1 = \mu_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

2. Результаты и обсуждение

Для расчетов полуширины и сдвига центров линий HF–HF использовались рассчитанная *ab initio* функция дипольного момента из [11], параметры

потенциальной функции Морзе из [12], где они определены так, чтобы наилучшим образом воспроизводить данные *ab initio* расчетов. Поляризуемость молекулы HF была определена только для нескольких нижних колебательных состояний [13], поэтому в данной работе она была аппроксимирована полиномом второго порядка. Необходимые матричные элементы дипольного момента $\mu(r)$, вращательные постоянные $B(r) = b_e/r^2$ определялись с помощью численного интегрирования. Полученные значения представлены на рис. 2–4. Необходимо отметить, что рассчитанные величины меняются весьма значительно под влиянием колебательного возбуждения

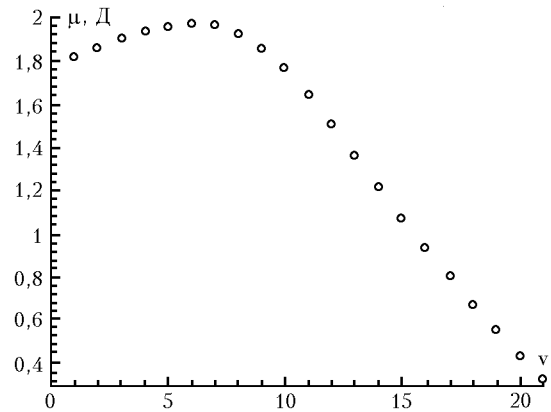


Рис. 2. Зависимость среднего дипольного момента от колебательного квантового числа

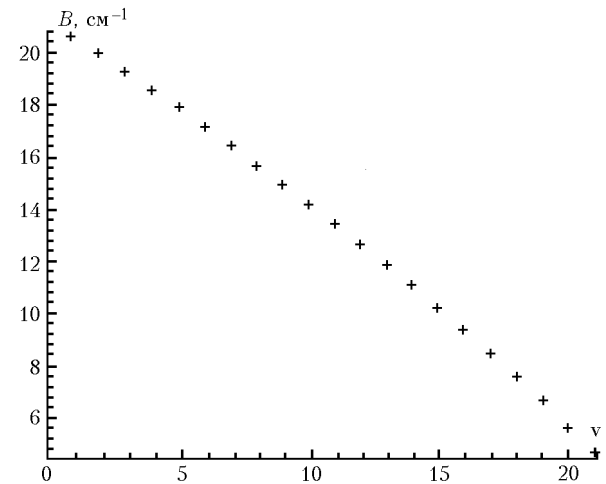


Рис. 3. Зависимость вращательной постоянной B от колебательного квантового числа

молекулы HF. Например, рассчитанный нами средний дипольный момент основного состояния равен 1,8 Д (рассчитанное значение хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной), а его значение в колебательном состоянии $v = 22$ равно 0,11 Д, т.е. в 16 раз меньше. Поляризуемость молекулы HF быстро возрастает, достигая значения $4,2 \text{ \AA}^3$ для состояния $v = 22$, что почти в 5 раз превышает ее значение $0,86 \text{ \AA}^3$ в основном состоянии. Колебательное возбуждение молекулы HF приводит

к сильному возрастанию момента инерции из-за увеличения амплитуды колебаний атомов, вследствие чего наблюдается значительное уменьшение вращательной постоянной (в 7 раз в состоянии $v = 22$ по сравнению с ее величиной в состоянии $v = 0$). Рассчитанное нами значение вращательной постоянной для основного состояния $v = 0$ $B_0 = 20,617 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с известным значением $B_0 = 20,96 \text{ см}^{-1}$ [12].

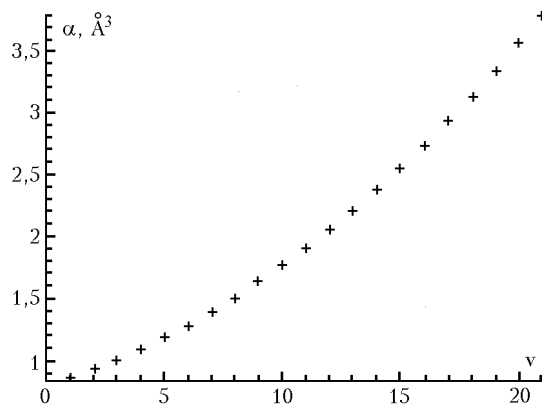


Рис. 4. Зависимость поляризуемости от колебательного квантового числа

Таким образом, колебательное возбуждение молекулы HF приводит к сильному изменению средних молекулярных характеристик и вращательного энергетического спектра. Очевидно, что эти факторы влияют на полуширины и сдвиги различным образом, например уменьшение среднего дипольного момента приводит к уменьшению полуширин линий, уменьшение вращательной постоянной — к их увеличению.

Для определения полного эффекта колебательного возбуждения были проведены расчеты полуширины и сдвига центра линий согласно формулам (1), (2) и (6)–(8). Результаты расчетов для полос $0 \rightarrow v_n$, $v_n = 1, \dots, 22$, и для полуширины и сдвига центра линий горячих полос $v_n \rightarrow v_n + 1$, $v_n = 1, \dots, 21$, представлены соответственно на рис. 5, 6 и 7, 8.

На рис. 5 приведено относительное изменение полуширин линий при учете всех факторов (крестики) и при учете изменения только вращательной

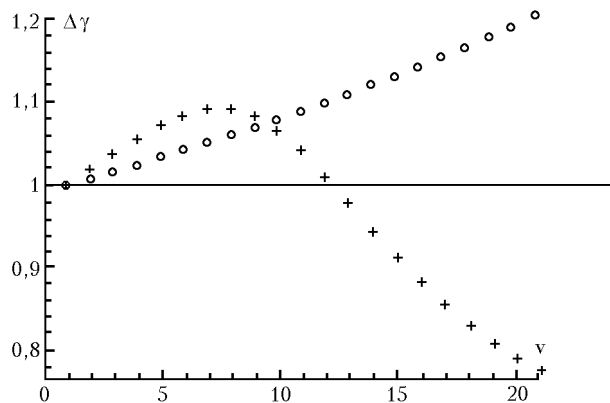


Рис. 5. Относительное изменение $\Delta\gamma$ полуширины линии R_0 в зависимости от колебательного квантового числа

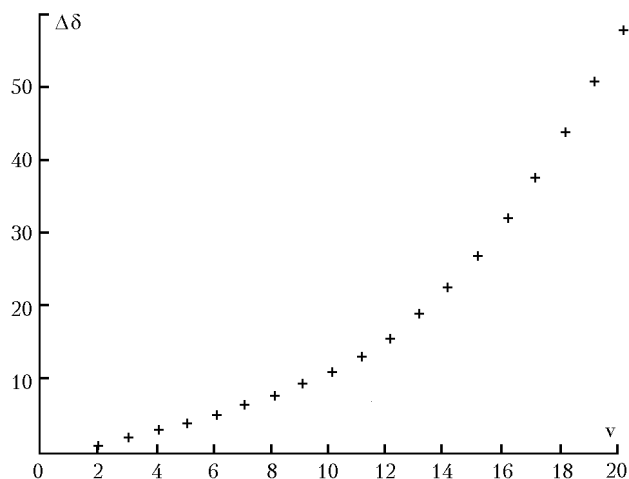


Рис. 6. Относительное изменение $\Delta\delta$ сдвига центра линии R_0 в зависимости от колебательного квантового числа

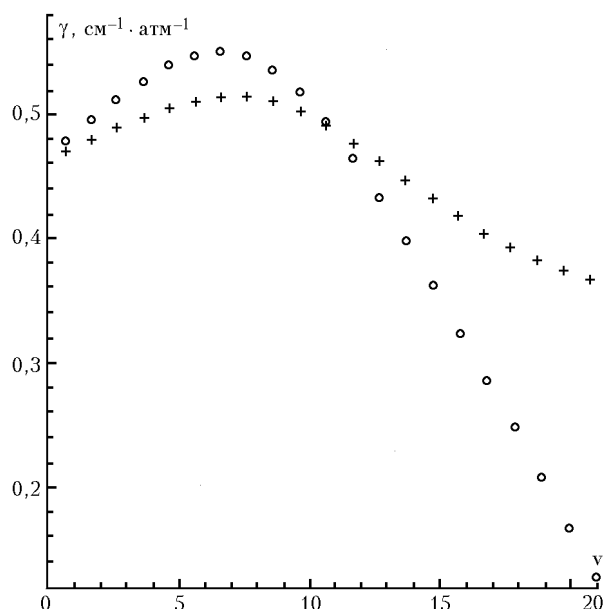


Рис. 7. Полуширина линий R_0 «горячих» (кружки) и «холодных» (крестики) полос в зависимости от колебательного квантового числа

постоянной (кружки). Расчеты показывают, что колебательная зависимость полуширин достаточно сложна, для $v = 0, \dots, 6$ происходит некоторое увеличение полуширины (до 8%), а при дальнейшем возрастании энергии перехода — сужение линий на 25% по сравнению с линиями вращательной полосы. Это сужение обусловлено быстрым уменьшением среднего дипольного момента (более чем в 10 раз для $v = 22$), в то же время изменение вращательной постоянной приводит к увеличению полуширин линий на 22%.

Следует заметить, что доплеровская полуширина для рассмотренных переходов на порядок меньше столкновительной. Нами также была проведена оценка вкладов в уширение линий от диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного взаимодействий и отталкивательной части потенциала. Этот вклад оказался менее 1% для всех рассмотренных полос.

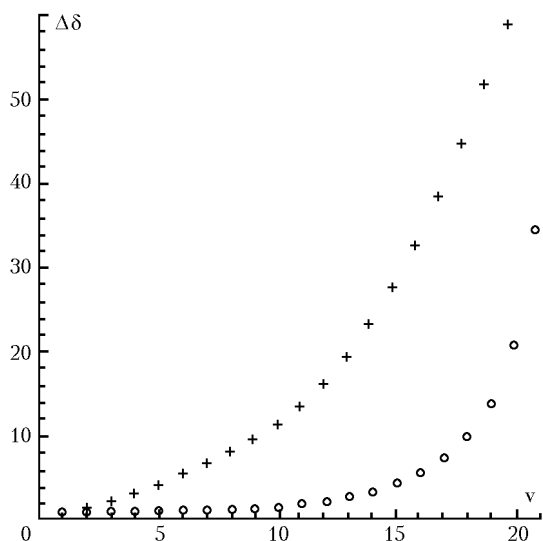


Рис. 8. Относительное изменение $\Delta\delta$ сдвига линий «горячих» (кружки) и «холодных» (крестики) полос в зависимости от колебательного квантового числа

Полученные результаты согласуются с результатами расчетов полуширин $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ [1], когда сужение линий поглощения H_2O достигало 39% для некоторых линий в полосе $5\nu_2$ по сравнению с теми же линиями во вращательной полосе.

Были проведены также оценки сдвига центров линий $\text{HF}-\text{HF}$ с учетом диполь-дипольного и поляризационных (индукционного и дисперсионного) взаимодействий в приближении средней частоты (см. рис. 6). Средняя поляризуемость первых шести колебательных состояний HF взята из [13] (расчет *ab initio*), для остальных колебательных состояний вплоть до $v = 22$ средняя поляризуемость аппроксимирована полиномом второй степени (см. рис. 4). Рассчитанная согласно (9) функция $S_1(b)$ представлена на рис. 9.

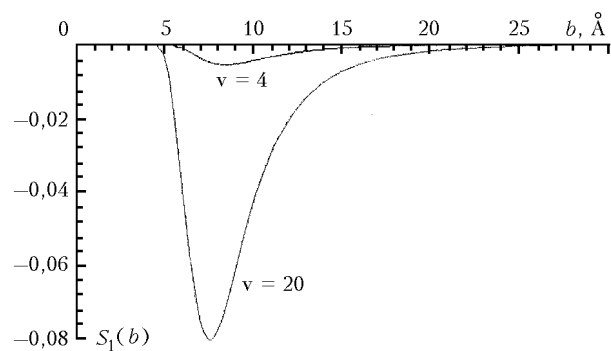


Рис. 9. Мнимая часть функции эффективности $S_{if}(b, v)$ для перехода R_0 и $v = 0; 20$ в зависимости от прицельного расстояния

Видно, что вклад в сдвиг линии от $S_1(b)$ возрастает по величине на два порядка в состоянии $v = 20$ по сравнению с вкладом в состоянии $v = 4$. Отрицательный знак сдвига центра определяется возрастанием поляризуемости α_f в верхнем колебательном состоянии перехода (знак функции $S_1(b)$ (9) отрицательный), что согласуется с результатами из-

мерений [3, 4] для полосы 0–2. Оценки отношения сдвига центра в полосах 0– v к сдвигу в полосе 0–2 показывают, что сдвиг центра возрастает в 5 раз в полосе 0–5 (см. рис. 6). Оценки сдвига для высоколежащих колебательных полос не могут считаться реалистичными, поскольку средняя поляризуемость была рассчитана до $v = 5$ и экстраполирована нами на область более высоких колебательных состояний. В целом изменение сдвига центра (см. рис. 6) повторяет возрастание средней поляризуемости (см. рис. 4). Сдвиг центра оказывается весьма чувствительным к вариациям средней поляризуемости при возрастании колебательного возбуждения поглощающей молекулы, что согласуется с результатами расчетов и измерений для сдвига центров линий молекулы H_2O [2].

Рассчитанные данные для полуширины и сдвига центра для горячих переходов (кружки) приведены на рис. 7 и 8 в сравнении с данными для холодных полос (крестики). Можно отметить, что эффект сужения выражен еще более значительно, уменьшение полуширин высоколежащих полос составляет более 5 раз. Для сдвигов линий наблюдается противоположная ситуация – сдвиги центров линий горячих полос изменяются меньше. Очевидно, это связано с меньшей разностью поляризуемостей $\alpha_f - \alpha_i$ в S_1 [9].

Выводы

В данной работе впервые проведены оценки изменения полуширин и сдвигов центров линий $\text{HF}-\text{HF}$, вызванные сильным колебательным возбуждением молекулы вплоть до энергии диссоциации. Расчеты проведены в приближении, учитывающем все основные факторы: изменение среднего дипольного момента и силы диполь-дипольного взаимодействия, поляризуемости поглощающей молекулы и адиабатического эффекта, изменение вращательного энергетического спектра. Необходимо подчеркнуть, что в качестве исходных данных использовались результаты *ab initio* расчетов. Поскольку молекула HF имеет большой постоянный дипольный момент, то основным является диполь-дипольное взаимодействие, вкладами других взаимодействий можно пренебречь. Рассматривается случай самоуширения линии R_0 (средние частоты (8) были выбраны именно для этой линии, когда наблюдается резонансный обмен энергией между сталкивающимися молекулами).

Расчеты показали, что полуширины линий, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния поглощающей молекулы, сужаются благодаря уменьшению среднего дипольного момента. Сужение достигает 25% в полосе 0–22 по сравнению с полушириной в полосе 0–2. Следует ожидать близких по величине изменений полуширин других галогеноводородов, поскольку изменение функции дипольного момента аналогично [7].

В данной статье представлены также оценки изменения сдвига центров линий $\text{HF}-\text{HF}$ в приближении средней частоты для высоколежащих колебательных полос. Существенное изменение величины

сдвига обусловлено сильным возрастанием средней поляризуемости в высоковозбужденных колебательных состояниях. Расчеты показали, что сдвиг центра возрастает в пять раз для линий полосы 0–5 по сравнению со сдвигом в полосе 0–2.

Проведены также оценки колебательной зависимости полуширины и сдвига центров линий горячих полос.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту РАН С.Д. Творогову за поддержку работы в рамках гранта НШ № 373.2003.5.

1. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. Анализ влияния колебательного возбуждения на полуширины линий H_2O полос ν_2 // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. Вып. 3. С. 517–521
2. Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий H_2O давлением N_2 , O_2 и воздуха // Оптика атмосф. 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
3. Boulet C., Robert D., Galatry L. Shifts of vibration-rotation absorption lines of diatomic molecules perturbed by diatomic polar molecules. A theoretical analysis // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302–5314.
4. Pine A.S., Looney J.P. N_2 and air broadening in the fundamental bands of HF and HCl // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 122. P. 41–55.
5. Carter S., Handy N.C. A variational method for the calculation of ro-vibrational energy levels // Computer Phys. Reports. 1986. V. 5. P. 115–172.
6. Быков А.Д., Круглова Т.М., Науменко О.В. Применение обобщенного преобразования Эйлера для суммирования рядов Данхема двухатомных молекул // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 919–823.
7. Черепанов В.Н. Функция дипольного момента двухатомных молекул: галогеноводороды // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 9. P. 824–828.
8. Schwenke D.W. New H_2O rovibrational line assignments // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 190. P. 397–402.
9. Partridge H., Schwenke D.W. Determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639.
10. Черкасов М.Р. Формализм квантово-механического оператора Лиувилля в расчетах релаксационных параметров. Препр. / ИОА СО АН СССР (Томск). 1975. № 26. С. 1–47.
11. Ogilvie J.F., Rodwell W.R., Tipping R.H. Dipole moment function of the hydrogen halides // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5231–5229.
12. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979. 408 p.
13. Adamovicz L., Bartlett R.J. Numerical coupled Hartree–Fock study of the total (electronic and nucleus) parallel polarizability and hyperpolarizability for FH, H_2^+ , HD^- , and D_2^+ molecules // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4988–4991.

A.D. Bykov, V.N. Stroynova. Analysis of line halfwidth and shift of diatomic molecules due to transitions to highly excited vibrational states.

In this paper, for the first time the halfwidths and shifts for R_0 lines belonging to the highly lying vibrational bands near the dissociation threshold were estimated for the case of self-broadening. The considerable narrowing (up to 25%) was found for the lines of 0–22 band compared with the rotational band. The decrease of halfwidths is explained by the great variation of the mean dipole moment and absorption constant of the molecule, when it is vibrationally excited. It is found that the line shifts increase due to the increase of mean polarizability of the absorbing molecule, when it is vibrationally excited.