

## Зависимость траекторий относительного движения молекул от колебательного возбуждения на примере сдвигов линий $O_3-N_2$

Т.П. Мишина<sup>1</sup>, Ж.В. Буддырева<sup>2</sup>, Н.Н. Лаврентьева<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup>Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de France-Comté,  
16 route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

Поступила в редакцию 30.01.2012 г.

Выражение Ма и др. [Ma et al. Modification of the Robert–Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 243. P. 105–112], исправляющее формулу чисто колебательного сдвига спектральных линий в рамках полуклассического метода Робера–Бонами с точными траекториями, протестировано на примере одной из ключевых молекулярных систем земной атмосферы  $O_3-N_2(O_2)$ . Колебательно-зависимые изотропные потенциалы взаимодействия промоделированы для полос  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_3$  обеих систем. На примере полосы  $\nu_1 + \nu_3$  проведено сравнение коэффициентов сдвига линий  $O_3-N_2$  с экспериментальными значениями и теоретическими результатами полуэмпирического метода [Bykov et al. Semiempirical approach for the line broadening and shifting calculation // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1653–1658].

*Ключевые слова:* молекулярная спектроскопия, контур линии, межмолекулярные взаимодействия, точные траектории; molecular spectroscopy, line shape, intermolecular interactions, exact trajectories.

### Введение

Параметры контура линий озона имеют принципиальное значение при изучении физико-химических процессов, протекающих в земных тропосфере и стратосфере, а также при моделировании поглощения солнечной радиации. Восстановление вертикальных профилей концентрации и температуры  $O_3$  из спектров требует точного знания параметров линий (положения, интенсивности, уширения и сдвига давлением буферных газов) и их температурных зависимостей. В частности, сдвиг центра линии, индуцированный давлением атмосферных газов, позволяет изучать динамику столкновений и определять потенциал межмолекулярного взаимодействия. Современные спектроскопические банки данных [1–3] содержат, к сожалению, очень неполную информацию о параметрах контуров линий  $O_3$ , а данные по коэффициентам сдвига давлением атмосферных газов вообще единичны.

Основная сложность экспериментального определения сдвигов колебательно-вращательных линий озона заключается в их очень малых величинах. Для интенсивных полос  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , находящихся в окнах прозрачности земной атмосферы 5 и 10 мкм, а также для полосы  $\nu_2$  коэффи-

циенты сдвига некоторых линий давлением азота и воздуха были измерены, например, в работах [4–9]. Вычисления по методу квантового преобразования Фурье и теории Андерсона–Тсао–Карнатта для возмущения азотом, кислородом и воздухом были проведены Gamache et al. [10, 11]. Совсем недавно [12] сдвиги колебательно-вращательных линий  $O_3-N_2$  и  $O_3-O_2$  для полос  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$  были вычислены с применением полуклассического метода [SE] и показали очень хорошее согласие с экспериментом.

Для чисто вращательных переходов величина сдвига настолько мала, что до сих пор экспериментальные данные полностью отсутствуют. Имеются лишь расчеты по комплексному варианту метода Робера–Бонами, выполненные Drouin et al. [14].

В недавней работе [15] Ma et al. показали, что для молекулярной системы  $H_2-He$  (для которой чисто колебательный вклад в сдвиг является доминирующим из-за сильной ангармоничности активной молекулы) точные классические траектории, неучитывающие колебательную зависимость изотропного потенциала, приводят к искажению расчетных значений коэффициента сдвига. В то же время вычисления с парными траекториями, отвечающими начальному и конечному колебательным состояниям  $H_2$ , дают хорошее согласие с квантово-механическими расчетами по программе MOLSCAT, заменяющими экспериментальные данные. Авторы предсказали заметное или даже определяющее влияние

\* Татьяна Петровна Мишина; Жанна Валерьевна Буддырева (jeanna.buldyreva@univ-fcomte.fr); Нина Николаевна Лаврентьева (lno@iao.ru).

колебательной зависимости траекторий для молекулярных систем с сильным анизотропным взаимодействием.

В настоящей статье, учитывая необходимость очень точных и аккуратных расчетов сдвигов линий озона, мы рассматриваем влияние колебательной зависимости точных классических траекторий на колебательный сдвиг (первого порядка) линий колебательно-вращательных переходов для системы  $O_3-N_2(O_2)$ , характеризуемой средне-сильными взаимодействиями. Такое исследование является первым необходимым тестом перед тем, как приступить к выводу достаточно громоздких выражений полуширины и сдвига, учитывающих колебательную зависимость траекторий и анизотропного потенциала (вклады второго порядка).

## 1. Метод расчета

В рамках полуклассического подхода, предложенного в [16], сдвиг центра линии  $\delta_{fi}$  для перехода  $i \rightarrow f$  определяется соотношением

$$\delta_{fi}^{RB} = \frac{n}{c} \sum_{J_2} \rho(J_2) \int_0^{\infty} dv v f(v) \times \int_0^{\infty} db b \{ [1 - S_{2,f2i2}^{(L)}] \exp[-(S_{2,f2} + S_{2,i2} + S_{2,f2i2}^{(C)})] \times \sin[(S_{1,f2} + S'_{2,f2}) - (S_{1,i2} + S'_{2,i2})] \}, \quad (1)$$

где  $n$  обозначает число возмущающих молекул на единицу объема;  $\rho(r)$  — заселенность их вращательных уровней;  $v$  — начальную скорость относительного движения с максвелловским распределением;  $b$  — прицельный параметр;  $S_1$  и  $S_2$  — вклады первого и второго порядка (по возмущению) в матрицу рассеяния  $S$ . Вклады  $S'_2$  возникают из некоммутируемости взаимодействия в различные моменты времени (и ими обычно пренебрегают), вклады  $S_2$  связаны с неупругими столкновениями, а вклад первого порядка  $S_1$  содержит колебательную зависимость изотропного потенциала  $V_{iso}$  и является основным. Для двухатомных молекул с нормальной колебательной координатой  $\xi \equiv (R - r_e)/r_e$  ( $R$  — межатомное расстояние в колеблющейся молекуле;  $r_e$  — расстояние равновесия) этот вклад первого порядка записывается в виде [15]:

$$S_1(b) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle f | V_{iso}(r(t), \xi) | f \rangle - \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle i | V_{iso}(r(t), \xi) | i \rangle, \quad (2)$$

где  $r$  — межмолекулярное расстояние. Полное выражение для потенциала взаимодействия  $V_{iso}(r(t), \xi)$  содержит колебательно-независимую  $V_0(r(t))$  и колебательно-зависимую  $\Delta V_{iso}(r(t), \xi)$  части:

$$V_{iso}(r(t), \xi) = V_{iso}(r(t), \xi = 0) + \Delta V_{iso}(r(t), \xi) \equiv V_0(r(t)) + \Delta V_{iso}(r(t), \xi). \quad (3)$$

Только последняя из них влияет на сдвиг:

$$S_1(b) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle f | \Delta V_{iso}(r(t), \xi) | f \rangle - \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle i | \Delta V_{iso}(r(t), \xi) | i \rangle, \quad (4)$$

тогда как их сумма определяет траекторию. Для различных существующих моделей траектории (прямолинейной с  $V_{iso} = 0$  и постоянной скоростью  $v$  из теории Андерсона—Тсао—Карнатта, параболической из метода Робера—Бонами или точной из решений классических динамических уравнений) запись соответствующих выражений для  $V_0$  и  $\Delta V_{iso}$  позволяет получить конкретные рабочие формулы для сдвигов первого порядка. В частности, для модели точных траекторий [17, 18]  $S_1$  принимает вид

$$S_1(r_c) = \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt [\langle f | \Delta V_{iso}(r(t), \xi) | f \rangle - \langle i | \Delta V_{iso}(r(t), \xi) | i \rangle] = \frac{2r_c}{\hbar v} \int_1^{+\infty} y dy \frac{\langle f | \Delta V_{iso}(r(t), \xi) | f \rangle - \langle i | \Delta V_{iso}(r(t), \xi) | i \rangle}{\{y^2 - 1 + V_0^*(r_c) - y^2 V_0^*(yr_c)\}^{1/2}}, \quad (5)$$

где аргументом  $S_1$  выступает расстояние наибольшего сближения  $r_c$  (находимое из соотношения  $b = r_c \sqrt{1 - V_0^*(r_c)}$ ),  $V_0^* \equiv 2V_0/(mv^2)$  есть безразмерный колебательно-независимый изотропный потенциал, отнормированный на начальную кинетическую энергию относительного движения ( $m$  — приведенная масса молекулярной пары), а безразмерная переменная интегрирования определяется как  $y = r/r_c$ .

Ma et al. [15] отметили, что проведенные в (5) объединение двух подынтегральных выражений в одно и двух интегралов по времени в один подразумевают, что оба аргумента  $r(t)$  соответствуют одной и той же траектории и одной и той же скорости. Если колебательная зависимость изотропного потенциала неизвестна (а это имеет место для большинства молекулярных систем), такая гипотеза вполне обоснованна и численное интегрирование по точным траекториям может выполняться по уравнению (5). Для колебательно-зависимого изотропного потенциала интегрирование должно проводиться отдельно для первого и второго слагаемых из уравнения (4), что приводит к выражению [15]:

$$S_1(b) = \frac{2r_{c(f)}}{\hbar v} \times \int_1^{+\infty} y dy \frac{\Delta V_{iso(f)}(yr_{c(f)})}{\{y^2 - 1 + V_{iso(f)}^*(r_{c(f)}) - y^2 V_{iso(f)}^*(yr_{c(f)})\}^{1/2}} - \frac{2r_{c(i)}}{\hbar v} \int_1^{+\infty} y dy \frac{\Delta V_{iso(i)}(yr_{c(i)})}{\{x^2 - 1 + V_{iso(i)}^*(r_{c(i)}) - y^2 V_{iso(i)}^*(yr_{c(i)})\}^{1/2}}, \quad (6)$$

где

$$\Delta V_{iso(f)}(r) \equiv \langle f | \Delta V_{iso}(r, \xi) | f \rangle,$$

$$\Delta V_{iso(i)}(r) \equiv \langle i | \Delta V_{iso}(r, \xi) | i \rangle,$$

$$V_{iso(f)}^*(r) \equiv \langle f | V_{iso}^*(r, \xi) | f \rangle \text{ и } V_{iso(i)}^*(r) \equiv \langle i | V_{iso}^*(r, \xi) | i \rangle.$$

Заметим, что естественным аргументом  $S_1$  здесь становится прицельный параметр  $b$ , а не расстояние наибольшего сближения  $r_c$ , так как невозможно описать две численно определенные траектории в терминах  $r_c$ . Для различных значений  $b$  для двух траекторий, соответствующих начальному и конечному колебательным состояниям, необходимо определить  $r_{c(i)}$  и  $r_{c(f)}$ , а для этого нужно уточнить колебательную зависимость изотропного потенциала.

Для молекулы озона колебательно-зависимый потенциал  $V_{iso}$  может быть промоделирован только для дальнедействующих (индукционных и дисперсионных) вкладов через известные колебательные зависимости дипольного момента  $\mu_1$  и средней поляризуемости  $\alpha_1$ :

$$V_{iso}^{LR}(r, v_1, v_2, v_3) = -\frac{\alpha_2}{r^6} \mu_1^2(v_1, v_2, v_3) -$$

$$-\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_2}{r^6} \alpha_1(v_1, v_2, v_3) \equiv -\frac{\alpha_2}{r^6} [C^{LR} + \Delta C(\xi)], \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \mu_1(v_1, v_2, v_3) = & 0,5425 - 0,0898 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) - \\ & - 0,00709 \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) - 0,00239 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

и

$$\begin{aligned} \alpha_1(v_1, v_2, v_3) = & \alpha_{10} + 0,029366875 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) - \\ & - 0,08625 \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,18375 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

взяты, соответственно, из работ [19] и [20], а  $\alpha_{10}$  (неважное для расчета сдвигов) может быть взято, например, из [12]. Значения первых потенциалов ионизации  $I_1 = 12,430$  эВ ( $O_3$ ),  $I_2 = 12,063$  эВ ( $O_2$ ),  $I_2 = 15,576$  эВ ( $N_2$ ) и средние поляризуемости возмущающих молекул  $\alpha_2 = 15,8 \cdot 10^{-26}$  см<sup>3</sup> ( $O_2$ ),  $\alpha_2 = 17,4 \cdot 10^{-26}$  см<sup>3</sup> ( $N_2$ ) приведены в [21]. Величины  $C^{LR}$  и  $\Delta C(\xi)$  соответствуют колебательно-независимой и колебательно-зависимой частям численного коэффициента, получаемого для рассматриваемого колебательного состояния. При этом для изучаемых колебательных полос в роли  $\xi$  выступают нормальные координаты, связанные с симметричной ( $v_1$ ) и асимметричной ( $v_3$ ) колебательными модами. Отметим также, что для основного состояния  $v_1 = v_2 = v_3 = 0$  (т.е. состояния  $i$  рассматриваемых колебательных переходов)  $\Delta C(\xi)$  обращается в нуль.

Для короткодействующих сил (т.е. потенциального барьера отталкивания) какие бы то ни было данные о колебательной зависимости изотропного

потенциала отсутствуют. Поэтому вначале мы предположили, что короткодействующая часть  $V_{iso}$  совпадает со слагаемым отталкивания в модели Ленарда-Джонса  $V_{LJ}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$  ( $\epsilon = 150$  К,  $\sigma = 3,93$  Å для системы  $O_3-N_2$  [22]), т.е. имеет вид  $V_{iso}^{SR}(r) = 4\epsilon(\sigma/r)^{12}$ .

При таких предположениях об изотропном потенциале матричные элементы его колебательно-зависимой части, входящие в правую часть уравнения (6), принимают вид

$$\begin{aligned} \langle i | \Delta V_{iso}(r, \xi) | i \rangle &= -\frac{\alpha_2}{r^6} \Delta C_i(\xi), \\ \langle f | \Delta V_{iso}(r, \xi) | f \rangle &= -\frac{\alpha_2}{r^6} \Delta C_f(\xi). \end{aligned} \quad (10)$$

Матричные элементы от безразмерного полного потенциала  $V_{iso}^*(r, \xi) = \frac{2}{mv^2} [V_{iso}^{SR}(r) + V_{iso}^{LR}(r, \xi)]$ ,

присутствующие в знаменателях подынтегральных выражений, сводятся к использованию соответствующих наборов колебательных квантовых чисел  $v_1, v_2, v_3$  в уравнениях (8), (9), причем для переходов из основного колебательного состояния  $\langle i | V_{iso}^*(r, \xi) | i \rangle$  превращается в  $V_0(r)$  из уравнений (3), (5).

Значения  $r_{c(i)}$ ,  $r_{c(f)}$ , как и прежде, находятся из законов сохранения энергии и импульса, но требуют теперь численного решения уравнений

$$b^2 = r_{c(i/f)}^2 - \frac{8\epsilon\sigma^{12}}{mv^2} \frac{1}{r_{c(i/f)}^{10}} + \frac{2\alpha_2 C_{i/f}}{mv^2} \frac{1}{r_{c(i/f)}^4} \quad (11)$$

для каждого значения прицельного параметра  $b$ .

## 2. Обсуждение результатов

Колебательно-зависимый изотропный потенциал, рассчитанный по вышеописанной модели для колебательного состояния  $v_1 = v_3 = 1, v_2 = 0$  системы  $O_3-N_2$ , изотропный потенциал основного колебательного состояния и потенциал Ленарда-Джонса с  $\epsilon = 150$  К,  $\sigma = 3,93$  Å представлены на рис. 1. Видно, что при межмолекулярных расстояниях менее 5,5 Å значения потенциала  $V_{iso}$  в состояниях  $i$  и  $f$  отличаются друг от друга примерно на  $0,5 \cdot 10^{-15}$  эрг. В то же время наблюдается очень заметное различие этих потенциальных кривых с  $V_{LJ}$  как по положению, так и по глубине потенциальной ямы.

Недостаточная глубина потенциальной ямы колебательно-зависимого изотропного потенциала приводит к коэффициенту сдвига, слишком удаленному от значения, полученного с колебательно-независимыми траекториями уравнения (5). Поэтому при прежнем фиксированном значении  $\epsilon = 150$  К мы изменили значение параметра  $\sigma$  таким образом, чтобы выполнялось условие равенства дальнедействующих частей колебательно-зависимого потенциала в основном состоянии и потенциала Ленарда-Джонса:

$$\left( \mu_1^2(0, 0, 0) + \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1(0, 0, 0) \right) \alpha_2 = 4\epsilon\sigma^6. \quad (12)$$

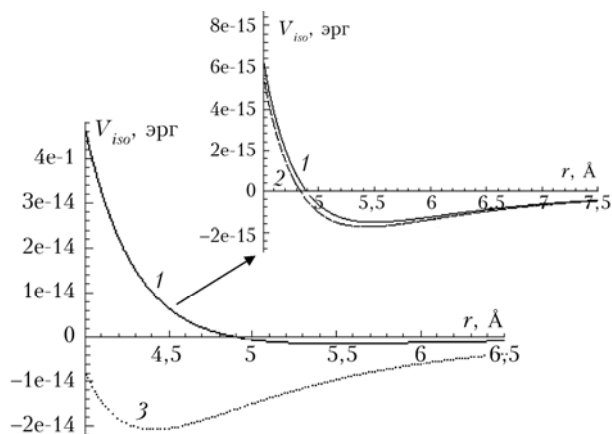


Рис. 1. Потенциал взаимодействия  $V_{iso}$  в начальном (кривая 1) и конечном (2) состояниях для полосы  $\nu_1 + \nu_3$  и (3) потенциал Ленарда-Джонса для системы  $O_3-N_2$

Полученное значение  $\sigma$  приведено в табл. 1 вместе с аналогичными результатами для других колебательных полос  $O_3-N_2$  и  $O_3-O_2$ . Заново рассчитанные потенциальные кривые изображены на рис. 2.

Таблица 1

Исправленные значения параметра  $\sigma$  для близкой части колебательно-зависимого изотропного потенциала систем  $O_3-N_2$  и  $O_3-O_2$  ( $\epsilon = 150$  К)

Полоса	$\sigma$ , Å $O_3-N_2$	$\sigma$ , Å $O_3-O_2$
$\nu_1 + \nu_3$	3,1949	3,0637
$2\nu_1$	3,1670	3,0368
$2\nu_3$	3,2218	3,0896
$\nu_1$	3,1624	3,0325
$\nu_3$	3,1907	3,0598

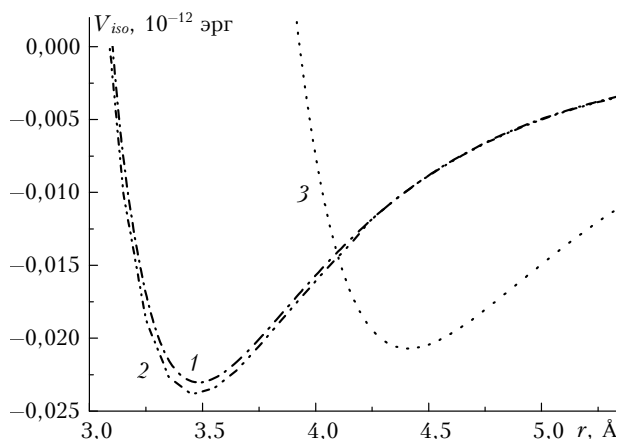


Рис. 2. Исправленный потенциал взаимодействия  $V_{iso}$  в начальном (1) и конечном (2) состояниях для полосы  $\nu_1 + \nu_3$  и (3) потенциал Ленарда-Джонса для системы  $O_3-N_2$

Глубины потенциальных ям колебательно-зависимого потенциала теперь близки к  $\epsilon = 150$  К, что позволяет получить правильный порядок величины для коэффициента сдвига.

Значения колебательных коэффициентов сдвига для полосы  $\nu_1 + \nu_3$  молекулярных систем  $O_3-N_2$  и  $O_3-O_2$ , рассчитанные с колебательно-независимыми (5) (РБТ1) и колебательно-зависимыми (6) (РБТ2) точными траекториями в рамках метода Робера-Бонами, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение колебательных коэффициентов сдвига (в  $10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ атм}^{-1}$ ), вычисленных с колебательно-независимыми и колебательно-зависимыми точными траекториями по методу Робера-Бонами, с экспериментальными и полуэмпирическими (ПЭ) данными линий колебательно-вращательных переходов, соответствующих высоким значениям основного вращательного квантового числа (полоса  $\nu_1 + \nu_3$ )

Система	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	ПЭ [12]	Эксп. [7]	РБТ1	РБТ2
$O_3-N_2$	31	1	30	32	1	31	-2,85	-3,8	-3,86	-2,1
$O_3-O_2$	27	0	27	26	0	26	-4,53	-3,0	-3,17	не рассчитано

Они соответствуют «асимптотическим» значениям колебательно-вращательных коэффициентов сдвига при больших значениях квантового числа  $J$  и могут быть сравнены с существующими экспериментальными данными [7] и полуэмпирическими расчетами [12] для соответствующих линий. Из представленных данных можно сделать вывод, что расчет с одной и той же траекторией для начального и конечного колебательных состояний (для каждого значения прицельного параметра) дает результаты, очень близкие к экспериментальным. Использование двух траекторий для каждого  $b$  приводит к меньшему колебательному сдвигу, чем полуэмпирическое и экспериментальное значения. Учет колебательной зависимости в точных классических траекториях является, следовательно, необходимым для расчета сдвигов спектральных линий озона, имеющих небольшие величины. Изучение влияния данного эффекта на вращательные вклады в сдвиг составит тему дальнейших исследований.

## Заключение

Для молекулярных систем  $O_3-N_2$  и  $O_3-O_2$ , играющих важную роль в физических и химических процессах земной атмосферы, на основе средней дипольной поляризуемости и дипольного момента как функций колебательных квантовых чисел получены колебательно-зависимые изотропные потенциалы, необходимые для строгого расчета коэффициентов сдвига спектральных линий в рамках наиболее разработанного полуклассического метода Робера-Бонами с точными классическими траекториями. Исследовано влияние учета колебательной

зависимости траекторий на чисто колебательные сдвиги спектральных линий  $O_3-N_2$  в полосе  $\nu_1 + \nu_3$  и показано, что, несмотря на небольшую величину сдвигов, вклад от этого эффекта является вполне заметным. Его, следовательно, необходимо учитывать при оценке сдвигов первого порядка, а необходимость учета для чисто вращательных вкладов в сдвиг еще предстоит выяснить в рамках нового исследования.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 11.519.11.5009) и РФФИ, грант № 11-02-93112-НЦНИЛ\_а.

1. URL: <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>
2. URL: [http://ether.ipsl.jussieu.fr/ether/pubipsl/geisa\\_iasi\\_raie\\_frame\\_2003\\_uk.jsp](http://ether.ipsl.jussieu.fr/ether/pubipsl/geisa_iasi_raie_frame_2003_uk.jsp)
3. URL: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/HITEMP.html>
4. Smith M.A.H., Rinsland C.P., Malathy Devi V., Prochaska E.S. Measurements of pressure broadening and shifts of  $O_3$  lines in the 3m region // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 164. P. 239–10471.
5. Smith M.A.H., Malathy Devi V., Benner D.C., Rinsland C.P. Temperature dependence of air-broadening and shift coefficients of  $O_3$  lines in the  $\nu_1$  band // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 182. P. 239–259.
6. Devi V.M., Benner D.C., Smith M.A.H., Rinsland C.P. Air-broadening and shift coefficients of  $O_3$  lines in the  $\nu_2$  band and their temperature dependence // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 182. P. 221–238.
7. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J. Pressure shifts of  $O_3$  broadened by  $N_2$  and  $O_2$  // Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 2431–2436.
8. Barbe A., Plateaux J.J., Bouazza S., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Spectral properties of ozone in the 5  $\mu$ m region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1992. V. 48. P. 599–610.
9. Sokabe N., Hammerich M., Pedersen T., Olafsson A., Henningsen J. Photoacoustic spectroscopy of  $O_3$  with a 450-MHz tunable waveguide  $CO_2$  laser // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 152. P. 420–433.
10. Gamache R.R., Rothman L.S. Theoretical  $N_2$ -broadened halfwidths of  $^{16}O_3$  // Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 1651–1656.
11. Gamache R.R., Davies R.W. Theoretical  $N_2$ ,  $O_2$ - and Air-Broadened Halfwidths of  $^{16}O_3$  Calculated by Quantum Fourier Transform Theory with Realistic Collision Dynamics // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 109, N 1. P. 283–299.
12. Lavrentieva N., Osipova A., Buldyreva J. Calculations of ozone line shifting induced by  $N_2$  and  $O_2$  pressure // Mol. Phys. 2009. V. 107. P. 2045–2051.
13. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitza L. Semiempiric approach for the line broadening and shifting calculation // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1706–1712.
14. Drouin B.J., Fischer J., Gamache R.R. Temperature dependent pressure induced lineshape of  $O_3$  rotational transitions in air // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2004. V. 83. P. 63–81.
15. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C., Thibault F., Bonamy J. Vibration-dependent trajectories and their effects on vibrational dephasing // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 243. P. 105–112.
16. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J. Phys. (Paris). 1979. V. 10. P. 923–943.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука. 1973. 208 с.
18. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Sinitza L.N. Influence of collisional bending of trajectories on shifts of the molecular spectral lines in the visible region // Atmos. Ocean. Opt. 1992. V. 5. P. 587–594.
19. Buldyreva J., Lavrentieva N., Starikov V. Collisional line broadening and shifting of atmospheric gases. London: World Scientific, Imperial College Press, 2010. 292 с.
20. Szembek C., Antony B., Gamache R.R. The 6<sup>th</sup> HITRAN Conference, June 2000. Poster 1 ([http://www.cfa.harvard.edu/hitran/HITRAN\\_conf06\\_presentations/PosterSession1/P1.09-Gamache.pdf](http://www.cfa.harvard.edu/hitran/HITRAN_conf06_presentations/PosterSession1/P1.09-Gamache.pdf))
21. Antony B.K., Gamache R.R., Szembek C.D., Niles D.L., Gamache R.R. Modified complex Robert–Bonamy formalism calculations for strong to weak interacting systems // Mol. Phys. 2006. V. 104. P. 2791–2799.
22. Bouazza S., Barbe A., Plateaux J.J., Rosenmann L., Hartmann J.M., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Gamache R.R. Measurements and Calculations of Room-Temperature Ozone Line-Broadening by  $N_2$  and  $O_2$  in the  $\nu_1 + \nu_3$  Band // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 157. P. 271–289.

**T.P. Mishina, Zh.V. Buldyreva, N.N. Lavrent'eva. The dependence of trajectories of molecular relative movement on vibrational excitation with  $O_3-N_2$  line shifts as an example.**

Ma et al. expression [J. Mol. Spectrosc. 243, 105–112 (2007)] for vibrational shift of spectral lines in the frame of the semi classical RB theory with the using approximation of exact trajectories was tested for  $O_3-N_2(O_2)$  molecular system. Vibration depended isotropic interaction potentials were modeled for  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of both systems. Calculated shift coefficients of  $O_3-N_2$  lines have been compared with theoretical results obtained by semi-empirical method [Bykov et al., Mol. Phys. 102, 1653–1658 (2004)] for  $\nu_1 + \nu_3$  band.