

01

## Спектральные моменты характеристик бинарных взаимодействий между линейными молекулами

© А.В. Соколов<sup>1</sup>, А.П. Коузов<sup>1</sup>, Ж.В. Булдырева<sup>2</sup>, Н.И. Егорова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, 190034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 25030 Besançon cedex, Франция

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский университет государственной противопожарной службы МЧС России, 196105 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: alex@ak1197.spb.edu

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

В окончательной редакции 15.11.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Изложен новый метод вывода симметризованных выражений для ведущих классических моментов спектральных распределений, характеризующих различные анизотропные слагаемые потенциала взаимодействия пары линейных молекул. Результаты позволяют рассчитывать диффузные контуры, образованные переходами между состояниями сплошного спектра молекулярной пары, и дают возможность учета немарковских эффектов (конечной длительности бинарных соударений) во вращательной релаксационной матрице произвольного ранга. Данная процедура применена также для расчета моментов векторных и тензорных величин, определяющих интенсивности полос индуцированных спектров линейных молекул. Полученные симметризованные выражения позволяют существенно сократить время машинных расчетов.

**Ключевые слова:** линейные молекул, моменты спектральных распределений, диффузные контуры, сплошной спектр.

DOI: 10.21883/OS.2021.03.50650.261-20

### 1. Введение

Благодаря множеству теоретических работ [1], появившихся после новаторской работы Андерсона [2], ударное приближение теории уширения молекулярных спектров давлением на сегодняшний день является логически законченным. Тем не менее, два аспекта нуждаются в дальнейших исследованиях. Во-первых, практические расчеты с использованием точной теории рассеяния, дающей предельно полную реализацию ударного приближения, требуют огромных компьютерных ресурсов, особенно когда необходимо проводить усреднение по максвелловскому распределению. Эта операция зачастую заменяется простым умножением сечения на среднюю скорость, что чревато трудно контролируемым потерями точности. Проблема усугубляется большим числом (сотни) элементов четырехиндексной релаксационной вращательной матрицы  $\Gamma$ , являющейся основной целью расчетов. Второй аспект еще более значим как с теоретической, так и с практической точек зрения, поскольку в явном виде длительность столкновений  $t_c$  не входит в результаты теории рассеяния. С формальной точки зрения ударной теории соответствует предел  $t_c = 0$ , а сами столкновения в этом случае порождают марковскую цепь вероятностей безизлучательных переходов. Методы теории рассеяния не применимы в немарковской области (при конечных  $t_c$ ), где релаксационная матрица  $\Gamma$  становится частотно ( $\omega$ ) зависимой, а ее

элементы оказываются связанными правилом сумм [3]. Немарковские эффекты особенно рельефны при сильном перекрытии линий спектральных полос и, в частности, кардинально изменяют распределение интенсивности в крыльях полос [4,5]. С теоретической точки зрения эти эффекты остаются мало изученными, несмотря на то, что их учет востребован рядом важных приложений (диагностика газовых сред, расчеты излучательного переноса в планетарных атмосферах).

Основы немарковского подхода были разработаны Фано [6] достаточно давно, но реализация его метода затруднена крайней сложностью расчета возникающих характеристик. По этой причине практическое использование этой теории остается крайне ограниченным. Кроме приближения, предполагающего малость вращательных возмущений и приложимого лишь к молекулярному водороду, единственный разработанный неэмпирический вариант расчета  $\Gamma(\omega)$  основан на использовании модели быстрых соударений (МБС) [7]. Основными величинами в МБС являются трансляционные спектральные функции взаимодействия (СФВ)  $\Phi_k(\omega)$ , которые характеризуют динамику инфинитного трансляционного движения в поле анизотропного парного потенциала при фиксированной ориентации молекулярных осей. МБС дает простой рецепт нахождения всех элементов квантовой вращательной  $\Gamma(\omega)$ -матрицы по заданной совокупности СФВ. Примечательно также, что один и тот же набор

СФВ дает возможность описать немарковскую релаксацию произвольного вращательного тензора.

Основываясь на аналогии с теорией контуров индуцированных спектров [8], мы недавно предложили [9] использовать теорию моментов для моделирования  $\Phi_k(\omega)$  для практически важного случая бинарных столкновений в газах, состоящих из линейных молекул. В данной работе мы приводим выражения для двух ведущих моментов  $M_k^{(n)}$  ( $n = 0, 2$ ) СФВ, рассчитанных в приближении классической трансляционной динамики.

Такие расчеты, особенно для сильно анизотропных парных потенциалов, требуют оптимизации схемы вычислений большого числа многократных интегралов по координатам взаимодействия (три внутренних угла и межмолекулярное расстояние  $R$ ) и рассматриваются в данной работе.

Схожие проблемы возникают в теории моментов индуцированных колебательных ИК и КР полос линейных молекул. За исключением молекулярного водорода, вращательная структура таких полос отсутствует, что позволяет считать вращательное движение также классическим и сильно упростить исходные выражения для моментов. Тем не менее, прямой численный расчет классического второго момента остается сложным [10], а предпринятая попытка [11] аналитического решения проблемы привела к крайне громоздким и трудно трактуемым выражениям. Последовательное использование триполярного разложения для всех подынтегральных сомножителей, определяющих классические моменты порядков 0 и 2, приводит к гораздо более компактному результату [12], однако, как и в случае [11], не снимает проблему учета интерференции между различными слагаемыми индуцированной характеристики, что обусловлено анизотропией бинарной функции распределения. Симметризованный подход, используемый в данной работе, решает эту проблему как для МБС, так и для индуцированных полос.

## 2. Приближение быстрых соударений

Полный гамильтониан системы есть сумма  $H = H_a + H_b + H_B$ , где  $H_j$  ( $j = a, b$ ) суть вращательные гамильтонианы изолированных молекул, а  $H_B$  — сумма гамильтониана (трансляционного) термостата и оператора взаимодействия термостата с вращательными переменными. Ключевое предположение МБС состоит в малости длительности столкновения  $t_c$  по сравнению с периодом вращения молекулы. При этом  $H_B$  аппроксимируется его значением ( $H'_B$ ) при фиксированных направлениях молекулярных осей  $\Omega_a$  и  $\Omega_b$ . Предполагается также, что матрица плотности МБС  $\rho$  может быть факторизована  $\rho \approx \rho_a \rho_b \rho'_B$ .

Произвольная величина  $A = A(t)$ , зависящая от  $\Omega_a, \Omega_b$  и межмолекулярного вектора  $\mathbf{R} = |\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a| = (R, \Omega)$  в пределе МБС зависит от времени как

$$A(t) = e^{i(H_a+H_b)t/\hbar} e^{iH'_B t/\hbar} A(0) e^{-iH'_B t/\hbar} e^{-i(H_a+H_b)t/\hbar}. \quad (1)$$

Внутренний (трансляционный) сомножитель  $e^{iH'_B t/\hbar} A(0) e^{-iH'_B t/\hbar}$  параметрически зависит от ориентаций молекулярных осей  $\Omega_j$  ( $j = a, b$ ) в лабораторной системе отсчета и поэтому может быть разложен по биполярным гармоникам Рака  $C_{la lb}^{(\lambda)}(\Omega_a, \Omega_b)$

$$C_{la lb}^{(l)}(\Omega_a, \Omega_b) = \{C^{(la)}(\Omega_a) \otimes C^{(lb)}(\Omega_b)\}^{(l)}, \quad (2)$$

являющихся неприводимыми свертками [13] сферических функций Рака  $C_{\mu}^{(\lambda)}(\Omega_j)$  ( $j = a, b$ ). По сравнению с использованием стандартных сферических гармоник  $Y_{\mu}^{(\lambda)}(\Omega)$  нормировка Рака приводит к более компактной записи результатов МБС [9]. Это разложение позволяет записать элементы  $\Gamma(\omega)$  в виде линейной комбинации СФВ, нумеруемых тремя индексами  $l_a, l_b$  и  $l$ . Поскольку  $\rho'_B$  положительно определена, временные фурье-образы СФВ  $F_{la lb l}(t)$  можно переписать в симметричной форме как скалярное произведение двух тензоров  $U_{la lb}^{(l)}$  и  $U_{la lb}^{(l)\dagger}$

$$F_{la lb l}(t) = Tr_B \left( U_{la lb}^{(l)}(0), U_{la lb}^{(l)\dagger}(t) \right), \quad (3)$$

являющихся компонентами биполярного разложения операторов

$$U(0) = \sqrt{\rho'_B} W,$$

$$U^{\dagger}(t) = e^{iH'_B t/\hbar} W \sqrt{\rho'_B} e^{-iH'_B t/\hbar} = e^{iH'_B t/\hbar} W e^{-iH'_B t/\hbar} \sqrt{\rho'_B},$$

а  $W$  есть потенциальная энергия взаимодействия при фиксированных молекулярных ориентациях.

Для перехода к классическим траекториям используется смешанное координатно-импульсное  $(\mathbf{R}, \mathbf{P})$  представление [14] для матрицы плотности, что превращает след (3) в интеграл по фазовому пространству трансляционных переменных

$$F_{la lb l}^{(cl)}(t) = \iiint d\mathbf{R} d\mathbf{P} \left( u_{la lb}^{(l)}(0), u_{la lb}^{(l)}(t) \right) \equiv \left\langle \left( u_{la lb}^{(l)}(0), u_{la lb}^{(l)}(t) \right) \right\rangle_B, \quad (4)$$

где  $u_{la lb}^{(l)} = \{ \sqrt{D} W \}_{la lb}^{(l)}$  — неприводимые трансляционные тензоры ранга  $l$ , вычисляемые как биполярные коэффициенты функции  $\sqrt{D(\mathbf{R}, \mathbf{P})} W$  — классического аналога оператора  $\sqrt{\rho'_B} W$ . Как и в квантовом случае, трансляционное движение развивается в анизотропном потенциале  $W$ , а влияние начальных корреляций между активной молекулой и окружением проявляется через параметрическую зависимость классической бинарной функции распределения  $D = M(\mathbf{P})G(\mathbf{R}, \Omega_a, \Omega_b)$  от углов  $\Omega_j$  ( $j = a, b$ ), где  $M(\mathbf{P})$  есть максвелловское распределение по трансляционным импульсам, а  $G$  — распределение по координатам взаимодействующей пары.

### 3. Спектральные моменты

#### 3.1. Моменты спектральных функций взаимодействия

Моменты СФВ  $n$ -го порядка  $M_k^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_k(\omega) \omega^n d\omega$  находились как производные от ВКФ  $F_k(t)$  (4) в начальный момент времени:  $M_k^{(n)} = i^n \left. \frac{d^n}{dt^n} F_k(t) \right|_{t=0}$ . При этом выражение второго момента  $M_{l_a l_b l}^{(2)}$  можно выразить через первые производные, взятые при  $t = 0$

$$M_{l_a l_b l}^{(2)} = \left\langle \left( \dot{u}_{l_a l_b}^{(l)}, \dot{u}_{l_a l_b}^{(l)} \right) \right\rangle_B. \quad (5)$$

В зависимости от того, в каком виде представлен потенциал, для расчета второго момента можно применить две схемы (А и В). В обеих угловое интегрирование проводится аналитически и окончательные выражения даются через численно вычисляемые радиальные интегралы. Мы также отметим, что любой неприводимый тензор  $x_{l_a l_b}^{(l)}(R, \Omega)$ , получающийся при биполярном разложении скалярной функции  $X(R, \Omega_a, \Omega_b, \Omega)$ , может быть записан как произведение скалярного радиального множителя на трансляционную сферическую гармонику:  $x_{l_a l_b}^{(l)}(\mathbf{R}) = x_{l_a l_b l}(R) C^{(l)}(\Omega)$ . Для нахождения радиальных множителей необходимо функцию  $X$ , умноженную на скалярную триполярную гармонику  $C_{l_a l_b l}(\Omega_a, \Omega_b, \Omega) = (C_{l_a l_b}^{(l)}(\Omega_a, \Omega_b), C^{(l)}(\Omega))$ , проинтегрировать по всем шести сферическим углам, связанным с направлениями молекулярных осей и вектора  $\mathbf{R}$  в лабораторной системе отсчета. Фактически, эта операция может быть легко упрощена до численного интегрирования лишь по трем углам, определяющим внутреннюю геометрию пары.

Когда потенциал  $W$  представлен в виде набора коэффициентов разложения  $W_{l_a l_b l}(R)$  по триполярным скалярным гармоникам  $C_{l_a l_b l}(\Omega_a, \Omega_b, \Omega)$ , мы можем использовать эти коэффициенты как входные данные, а расчету подлежат лишь коэффициенты  $d_{l_a l_b l}(R)$  разложения квадратного корня  $\sqrt{D}$ . Как можно показать, триполярное разложение произведения  $u = \sqrt{D}W$  приобретает вид

$$u_{l_a l_b l}(R) = \sum_{\substack{\lambda_a \lambda_b \lambda \\ l'_a l'_b l'}} A_0 d_{\lambda_a \lambda_b \lambda}(R) W_{l'_a l'_b l'}(R), \quad (6)$$

$$A_0 = \left\{ \begin{matrix} l_a & l_b & l \\ \lambda_a & \lambda_b & \lambda \\ l'_a & l'_b & l' \end{matrix} \right\} C_{\lambda l' 0}^{l_a 0} C_{\lambda_a 0 l'_a}^{l_a 0} C_{\lambda_b 0 l'_b}^{l_b 0}, \quad (7)$$

где использованы общепринятые обозначения для  $9j$ -символов и коэффициентов Клебша-Гордана [13]. Окончательное выражение для нулевого момента приобретает вид

$$M_{l_a l_b l}^{(0)} = 4\pi \int_0^\infty u_{l_a l_b l}^2(R) R^2 dR. \quad (8)$$

Для расчета второго момента первая производная по  $t$  заменяется на скобку Пуассона  $\left\{ H'_B, u_{l_a l_b}^{(l)} \right\} = m^{-1}(\mathbf{P}, \nabla_{\mathbf{R}})$ , где  $m$  - приведенная масса сталкивающейся пары молекул, и используется тот факт, что  $D$ , а следовательно, и  $\sqrt{D}$  являются интегралами движения:

$$\dot{u}_{l_a l_b}^{(l)} = \left\{ \sqrt{D} W \right\}_{l_a l_b}^{(l)} = m^{-1} \left( \mathbf{P}, \left\{ \sqrt{D} \nabla_{\mathbf{R}} W \right\}_{l_a l_b}^{(l)} \right). \quad (9)$$

После усреднения по  $\mathbf{P}$  (5) сводится к интегралу по  $\mathbf{R}$

$$M_{l_a l_b l}^{(2)} = \frac{kT}{m} \left\langle \left( w_{l_a l_b}^{(l)}, w_{l_a l_b}^{(l)} \right) \right\rangle_{\mathbf{R}}, \quad (10)$$

где  $w_{l_a l_b}^{(l)} \equiv \left\{ \sqrt{G} \nabla_{\mathbf{R}} W \right\}_{l_a l_b}^{(l)}$ . В сферической системе координат градиент выражается как сумма взаимно ортогональных компонент, радиальной и угловой. Наш расчет показывает, что выражение второго трансляционного момента соответственно разбивается на радиальную и угловую компоненты:  $M_{l_a l_b l}^{(2)} = M_{l_a l_b l}^{(2)\text{rad}} + M_{l_a l_b l}^{(2)\text{ang}}$ . Радиальная компонента представима в виде

$$M_{l_a l_b l}^{(2)\text{rad}} = \frac{kT}{m} 4\pi \int_0^\infty u_{l_a l_b l}^{(\text{rad})2}(R) R^2 dR, \quad (11)$$

где  $u_{l_a l_b l}^{(\text{rad})}$  получается из  $u_{l_a l_b l}$  (6) заменой  $W_{l'_a l'_b l'}(R)$  на  $dW_{l'_a l'_b l'}(R)/dR$ . Мы опускаем детали трудоемких расчетов угловой компоненты и приводим лишь окончательный результат, воспроизводящий структуру уравнения (6), в котором нужно заменить  $W_{l'_a l'_b l'}(R)$  на  $W_{l'_a l'_b l'}(R) R^{-1} F(l, l', \lambda)$ , где  $F(l, l', \lambda) = [l'(l' + 1) + l(l + 1) - \lambda(\lambda + 1)]/2\sqrt{l(l + 1)}$ .

Отметим, что угловой вклад  $M_{l_a l_b l}^{(2)\text{ang}}$  исчезает, если хотя бы один из рангов  $l$  и  $l'$  равен нулю.

Для расчета моментов можно воспользоваться и другой процедурой, оптимальной для случая, когда потенциал задается формулой (как, например, в моделях атом-атом), а углового интегрирования, нужного для нахождения радиальных коэффициентов  $W_{l_a l_b l}(R)$  и  $d_{l_a l_b l}(R)$ , желательно избегать. Для этого численное интегрирование рационально проводить напрямую для функции  $\sqrt{G}W$ , умноженной на соответствующую триполярную гармонику. Процедура не требует использования коэффициентов векторного сложения, а время расчета нулевых моментов сокращается более чем в два раза.

Количество машинных операций для нахождения набора  $M_{l_a l_b l}^{(2)}$  также можно существенно уменьшить, используя свойства бинарной функции распределения. Поскольку  $\sqrt{G} \sim \exp(-W/2kT)$ , получим  $w_{l_a l_b}^{(l)} \equiv \left\{ \sqrt{G} \nabla_{\mathbf{R}} W \right\}_{l_a l_b}^{(l)} = -2kT \nabla_{\mathbf{R}} \left\{ \sqrt{G} \right\}_{l_a l_b}^{(l)}$ . Действуя оператором набла [13] и интегрируя выражение по  $\Omega$ , приходим к компактной формуле

$$M_{l_a l_b l}^{(2)} = \frac{kT}{m} (2kT)^2 \times 4\pi \int_0^\infty \left[ \left( \frac{\partial d_{l_a l_b l}}{\partial R} \right)^2 + \frac{l(l + 1)}{R^2} d_{l_a l_b l}^2 \right] R^2 dR. \quad (12)$$

**3.2. Классические моменты колебательных полос, индуцированных столкновениями**

Симметризованный подход можно применить и в случае колебательно-вращательных полос индуцированных КР- и ИК спектров линейных молекул, если считать поведение вращательно-трансляционных степеней свободы классическим. Моменты индуцированных полос  $M_{if}^{(n)}$  ( $n = 0, 2$ ) представляются как статистические средние

$$M_{if}^{(n)} = \langle D(d^{n/2} \Delta X_{if}^{(r)} / dt^{n/2}, d^{n/2} \Delta X_{if}^{(r)} / dt^{n/2}) \rangle, \quad (13)$$

где  $\Delta X^{(r)}(R, \Omega, \Omega_a, \Omega_b)$  есть неприводимый сферический тензор [13] индуцированной электрооптической характеристики (зависящей также и от колебательной координаты активной молекулы),  $i$  и  $f$  — начальное и конечное колебательные квантовые числа (далее для упрощения записи будут опускаться), а производные по времени, как и в (5), взяты при  $t = 0$ . Ранг  $r = 1$  отвечает индуцированному дипольному моменту, а  $r = 0$  и  $r = 2$  соответственно индуцированной изотропной и анизотропной поляризуемостям. Разложение по триполярным гармоникам принимает вид

$$\Delta X^{(r)} = \sum_{l_a l_b \Lambda l} B_r(l_a, l_b, \Lambda, l; R) \times \{C_{l_a l_b}^{(\Lambda)}(\Omega_a, \Omega_b) \otimes C^{(l)}(\Omega)\}^{(r)}. \quad (14)$$

В скалярном случае ( $r = 0$ ) число рангов сокращается и приводит к  $\Lambda = l$ . В остальных случаях  $\Lambda$  лежит между  $|l - r|$  и  $l + r$  в соответствии с правилами сложения угловых моментов [13].

В предыдущих работах [12,15,16]  $D$  и оба фактора  $\Delta X^{(r)}$  в (13) раскладывались по отдельности, а затем посредством изменения схемы связи тензоров производилась перегруппировка угловых переменных, что делало интегрирование по ним элементарным. Результат состоит в линейной комбинации большого числа ( $N$ ) радиальных интегралов, образованных произведениями различных членов разложения и имеющих разную зависимость от  $R$ . Это обстоятельство сильно усложняет алгоритм расчетов и увеличивает вероятность ошибок. Кроме того,  $N$  быстро расходится по мере того, как  $D$  и  $\Delta X^{(r)}$  становятся все более анизотропными:  $N = n_D n_X^2 / 2$ , где  $n_D$  и  $n_X$  — число членов в усеченном ряду разложения  $D$  и  $\Delta X^{(r)}$  соответственно. Отметим также, что наши предыдущие [12,15,16] и нынешние расчеты моментов индуцированных полос основаны на точной динамике взаимодействия и в отличие от модели МБС не используют приближенное разделение переменных.

Как и выше, введем величины  $U^{(r)} = \sqrt{D} \Delta X^{(r)}$  и расширим методы случая  $A$  на работу с не скалярными величинами. Используя разложения по триполярным гармоникам ранга  $r$  [13], получим

$$U_{l_a l_b \Lambda l; r}(R) = \sum_{\substack{\lambda_a \lambda_b \lambda \\ l'_a l'_b \Lambda' l'}} A_r d_{\lambda_a \lambda_b \lambda}(R) B_r(l'_a, l'_b, \Lambda', l'; R), \quad (15)$$

$$A_r = \sum_{\substack{\lambda_a \lambda_b \lambda \\ l'_a l'_b \Lambda' l'}} \Pi_{r \Lambda' \Lambda l} C_{\lambda_a 0 l'_a}^{l'_a 0} C_{\lambda_b 0 l'_b}^{l'_b 0} C_{\lambda_b 0 l'_b}^{l'_b 0} \begin{Bmatrix} \Lambda & \Lambda' & \lambda \\ l' & l & r \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} \lambda_a & l'_a & l_a \\ \lambda_b & l'_b & l_b \\ \lambda & \Lambda' & \Lambda \end{Bmatrix}. \quad (16)$$

Этот результат позволяет записать  $M^{(0)}$  как

$$M^{(0)} = 4\pi \sum_{l_a l_b \Lambda l} \int U_{l_a l_b \Lambda l; r}^2(R) R^2 dR.$$

Нами было показано [12], что второй момент  $M^{(2)}$  выражается как сумма неинтерферирующих вкладов от каждой степени свободы. Трансляционные вклады — радиальные и угловые — могут быть получены из уравнений (5)–(11), в которых  $U_{l_a l_b l}(R)$  следует заменить на  $U_{l_a l_b \Lambda l; r}(R)$ , причем в радиальном слагаемом оператор дифференцирования по  $R$  действует только на функцию  $B_r(l_a, l_b, \Lambda, l; R)$ .

Вращательные слагаемые  $M_k^{(2)rot}$  ( $k = a, b$ ) второго момента (13)

$$M_k^{(2)rot} = 4\pi kT / I_k \sum_{l_a l_b \Lambda l} \int U_{k; l_a l_b \Lambda l; r}^{(rot)2}(R) R^2 dR$$

схожи по структуре с угловыми трансляционными членами, но вместо  $mR^2$  используют молекулярный момент инерции  $I_k$ , а величины  $U_{k; l_a l_b \Lambda l; r}^{(rot)}$  представляют собой суммы (15), в которых весовые коэффициенты  $A_r$  (16) следует домножить на  $F(l_k, l'_k, \lambda_k)$ . В пределе быстрой вращательной модуляции (т.е. при  $l_k, l'_k \gg \lambda_k$ )  $F \sim \sqrt{l_k(l_k + 1)}$ , так что вращательный вклад во второй момент возрастает как  $l_k(l_k + 1)$ , чего и следовало ожидать в соответствии с общей теорией вращательных спектральных моментов [17].

Отметим, что в рассматриваемом случае получить выражение, аналогичное (12), невозможно. Однако число операций по сравнению с ранее использованными алгоритмами [12] сокращается примерно в  $n_X$  раз, что особенно важно при использовании современных моделей индуцированных электрооптических характеристик, содержащих большое количество слагаемых. Алгоритм расчета становится намного проще и автоматически учитывает перекрестные слагаемые, так как вначале по формулам (15) и (16) находится стандартная линейная комбинация произведений коэффициентов  $d_{\lambda_a \lambda_b \lambda}(R)$  и  $B_r(l'_a, l'_b, \Lambda', l'; R)$ , а интегрирование ее квадрата по  $R$  проводится только один раз. Отметим, что вышеприведенные выражения математически тождественны полученным ранее для несимметризованного разложения [12] и расчеты по обоим методам дают совпадающие значения моментов.

## 4. Заключение

Нами было показано, что симметризация подынтегрального выражения классических моментов произвольных спектральных характеристик, вызванных анизотропными взаимодействиями между двумя линейными ротаторами, ведет к более компактным выражениям по сравнению с представленными в литературе. Для модели быстрых столкновений подход позволяет существенно сократить число машинных операций и упростить расчеты немарковских вращательных релаксационных матриц, востребованных рядом практических приложений. Аналогичные результаты получены нами и при анализе моментов индуцированных полос линейных молекул.

## Финансирование

Основная часть данного исследования выполнена благодаря финансовой поддержке РФФИ, проект 19-33-90244. Н.И. Егорова выражает благодарность РФФИ за финансирование разработки теории моментов индуцированных полос (проект 19-03-00830).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D.* Collisional Effects on Molecular Spectra. Amsterdam: Elsevier, 2008. 411 p.
- [2] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1949. V. 76. N 5. P. 647. doi 10.1103/PhysRev.76.647
- [3] *Filippov N.N., Tonkov M.V.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 9. P. 3608. doi 10.1063/1.475755
- [4] *Тонков М.В., Филиппов Н.Н.* // Опт. и спектр. 1983. Т. 54. С. 475; там же 1983. Т. 54. С. 591.
- [5] *Buldyreva J.V., Bonamy L.* // Phys. Rev. A 1999. V. 60. N 1. P. 370. doi 10.1103/PhysRevA.60.370
- [6] *Fano U.* // Phys. Rev. 1963. V.131. N 1. P. 259. doi 10.1103/PhysRev.131.259
- [7] *Kouzov A.* // Phys. Rev. A. 1999. V. 60. N 4. P. 2931. doi 10.1103/PhysRevA.60.2931
- [8] *Frommhold L.* Collision-Induced Absorption in Gases. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 436 p.
- [9] *Kouzov A.P., Buldyreva J.V., Sokolov A.V.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. N 4. P. 044305. doi 10.1063/1.5030977
- [10] *Borysow A., Moraldi M.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 25. P. 3686. doi 10.1103/PhysRevLett.68.3686
- [11] *Gruszka M., Borysow A.* // Molec. Phys. 1996. V. 88. N 5. P. 1173. doi 10.1080/00268979609484502
- [12] *Kouzov A.P., Chrysos M.* // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. N 4. P. 042703. doi 10.1103/PhysRevA.80.042703
- [13] *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л. Наука, 1975. 433 с.; *Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K.* Quantum Theory of Angular Momentum. Singapore: World Scientific, 1988. 514 p.
- [14] *Киржниц Д.* Полевые методы теории многих частиц. М.: Госатомиздат, 1963. 344 p.; *Kirjnitz D.A.* Field Theoretical Methods in Many-Body Systems. NY.: Pergamon Press, 1967.
- [15] *Kouzov A.P.* // Molec. Phys. 1998. V. 94. N 4. P. 627. doi 10.1080/002689798167791
- [16] *Chrysos M., Kouzov A.P., Egorova N.I., Ratchet F.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N 13. P. 133007. doi 10.1103/PhysRevLett.100.133007
- [17] *Gordon R.G.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 7. P. 1973. doi 10.1063/1.1725430