01

Самоуширение линий поглощения и изотропного рамановского рассеяния ацетилена: расчеты в рамках классической ударной теории в широком диапазоне температур

© С.В. Иванов

НИЦ „Курчатовский институт“, ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“,
Москва, Россия

e-mail: serg.ivanov.home@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2025 г.
В окончательной редакции 11.10.2025 г.
Принята к публикации 13.10.2025 г.

Разработан метод самосогласованного классического траекторного моделирования столкновений $C_2H_2-C_2H_2$. Выведенные в явном виде уравнения движения использованы для расчета колебательно-вращательных столкновительных ширин линий поглощения и изотропного рамановского (комбинационного) рассеяния ацетилена в рамках классической ударной теории. Динамические расчеты выполнены с использованием простейшего атом–атомного+квадруполь–квадрупольного межмолекулярного потенциала взаимодействия $C_2H_2-C_2H_2$. Рассчитаны зависимости коэффициентов самоуширения линий $^{12}C_2H_2$ от вращательного квантового числа J ($J \leq 40$) в диапазоне температур от 150 до 700 K, а также показатели температурной зависимости уширения. Проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Проанализирован вклад столкновений различных типов (упругих, неупругих, столкновительных комплексов) в самоуширение линий, а также роль электрического квадрупольного момента C_2H_2.

Ключевые слова: ацетилен, колебательно-вращательные линии, столкновительное уширение, классическая ударная теория, метод классических траекторий, межмолекулярные взаимодействия, столкновительные комплексы.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61951.8238-25

1. Введение

Ацетилен представляет собой линейную симметричную молекулу (химическая формула C_2H_2, структурная формула H−C=C−H, точечная группа $D_{\infty h}$). Имеет пять нормальных колебаний: $\nu_1 = 3373.7\,\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1973.8\,\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3287\,\text{cm}^{-1}$, $\nu_4 = 611.8\,\text{cm}^{-1}$, $\nu_5 = 729.1\,\text{cm}^{-1}$ [1]. Спектр C_2H_2 в районе $14\,\mu$m (полоса ν_5) наблюдался в атмосферах Юпитера, Сатурна и Титана [2,3]. Ацетилен имеет разнообразные практические применения. Главное его свойство — способность обеспечивать и поддерживать температуру пламени до 3150 °C. Традиционно C_2H_2 в баллонах применяют для проведения сварочных работ и раскроя металлических изделий (в паре с кислородом). Также C_2H_2 применяется в автономных приборах освещения (источник яркого белого света в лампах маяков, освещения судов и др.) Ацетилен используется в медицине (компонента для наркоза, биомаркер курения в выдыхаемом воздухе [4]), промышленности (получение продуктов органического синтеза: кислот, каучука, полимеров, растворителей и т. д.). При горении ацетилен образуется в процессе окисления углеводородного топлива и выступает в качестве предшественника образования сажи, обладающей канцерогенным действием [5]. Количественные измерения содержания C_2H_2 в процессах горения имеют решающее значение для оценки воздействия различных видов топлива на окружающую среду [6].

В земной атмосфере C_2H_2 является одной из малых газовых составляющих и образуется, главным образом, в процессе фотодиссоциации метана [7] и при сжигании ископаемого топлива. В незагрязненном воздухе содержание его весьма мало (< 0.5 ppbV). Однако в связи с бурным ростом автомобильного транспорта в будущем можно ожидать заметного увеличения концентрации C_2H_2 в атмосфере [7]. Как следствие, в перспективе, ацетилен может стать еще одним парниковым газом.

В силу сказанного исследование спектров C_2H_2 в различных смесях в широком диапазоне температур имеет важную научную и практическую ценность. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования инфракрасных (ИК) спектров ацетилена были посвящены уширению колебательно-вращательных линий в различных основных и комбинационных полосах в смеси с N_2, O_2, H_2 и благородными газами [8–22]. В работах [15,16] приведена исчерпывающая обзорная информация об уширении линий C_2H_2 азотом, имеющая прямое отношение к земной атмосфере.

В последние десятилетия значительно возрос интерес к самоуширению линий ацетилена. Коэффициенты самоуширения C_2H_2 исследовались экспериментально и/или теоретически (главным образом, в рамках полуклассического метода Робера-Бонами) в различных полосах по-

глощения: ν_5 [23–25], $\nu_4+\nu_5$ [26–28], $2\nu_4+\nu_5$ и $3\nu_5$ [26], $\nu_1+\nu_5$ [9,29], $\nu_1+3\nu_3$ [30–33], $\nu_1+\nu_3$ [34–43], $5\nu_3$ [44], $\nu_1+\nu_2+\nu_4+\nu_5$ [45,46], $\nu_1+\nu_3+\nu_4-\nu_4$ [47]. Из-за экспериментальных трудностей большинство измерений проводилось в относительно узких температурных интервалах (большей частью при комнатной температуре и ниже) и ограниченных диапазонах вращательного квантового числа J.

В настоящей работе для расчета самоуширения колебательно-вращательных линий поглощения и изотропного рамановского (комбинационного) рассеяния ацетилена используется классическая ударная теории Гордона. Рассчитаны J-зависимости коэффициентов самоуширения линий C_2H_2 ($J \le 40$) в диапазоне температур от 150 до 700 K. Проведено сравнение с отдельными экспериментальными данными. Проанализирован вклад в уширение столкновений различных типов (упругих, неупругих, столкновительных комплексов), а также роль электрического квадрупольного момента C_2H_2.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 приведены базовые уравнения динамики столкновений и классической ударной теории изолированных спектральных линий. В разд. 3 описана поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия $C_2H_2-C_2H_2$, используемая в расчетах. Детали траекторных расчетов даны в разд. 4. Результатам и их обсуждению посвящен разд. 5. В разд. 6 сформулированы выводы.

2. Основные уравнения

2.1. Динамика столкновений

Рассмотрим систему взаимодействующих квазидвухатомных линейных молекул (ротаторов) BC („1“, активная молекула) и AD („2“, буферная молекула) (рис. 1). Геометрия столкновения может быть описана с помощью следующих переменных: вектора межмолекулярного расстояния $\mathbf{R}(t)$, направленного из центра масс ротатора BC в центр масс ротатора AD, и двумя наборами молекулярно-фиксированных координат (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2), задающих ориентацию векторов $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ осей молекул в их собственных системах координат. Центры молекулярно-фиксированных координат расположены на одном из концевых атомов соответствующей молекулы (B и A), при этом оси z_1, z_2 систем координат всегда направлены вдоль вектора $\mathbf{R}$. Центр масс ротатора AD покоится, ротатор BC имеет начальную относительную скорость v, вектор которой параллелен оси Z лабораторной системы координат.

Точный 3D-классический гамильтониан для системы жестких ротаторов BC−AD имеет вид

$$H = T + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad (1)$$

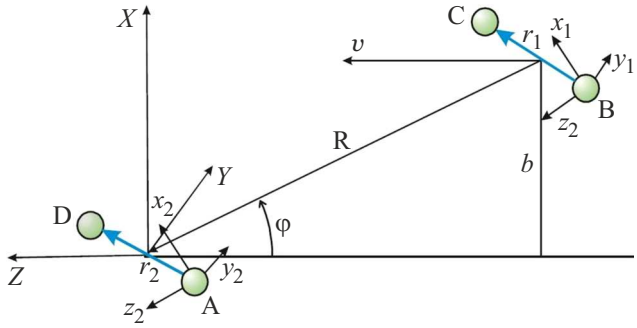

Рис. 1. Схема столкновения ротатор „1“ (BC)–ротатор „2“ (AD) [48]. (X, Y, Z) — лабораторная система координат; (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) — молекулярно-фиксированные системы координат.

$$T = \frac{p_R^2}{2\mu_{\mathrm{AD,BC}}} + \frac{L^2}{2\mu_{\mathrm{AD,BC}}R^2} + \frac{p_{x1}^2 + p_{y1}^2 + p_{z1}^2}{2\mu_{\mathrm{BC}}} + \frac{p_{x2}^2 + p_{y2}^2 + p_{z2}^2}{2\mu_{\mathrm{AD}}},$$

$$L^2 = \mu_{\mathrm{AD,BC}} R^4 (\dot\theta^2 \sin^2\varphi + \dot\varphi^2).$$

Здесь T — кинетическая энергия системы AD−BC, L и $\mu_{\mathrm{AD,BC}}$ — орбитальный момент и приведенная масса сталкивающейся пары, μ_{BC} и μ_{AD} — приведенные массы молекул BC и AD. Угол φ — угол возвышения (угол между вектором $\mathbf{R}$ и плоскостью YZ лабораторной системы координат), θ — угол поворота плоскости столкновения относительно исходного положения (подробнее см. [48]). Межмолекулярный потенциал взаимодействия $V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(R, \gamma_1, \gamma_2, \phi)$ является четырехмерным. Он определяется координатами Якоби — расстоянием между центрами масс R и тремя ориентационными углами: γ_1, γ_2 (γ_1 — угол между векторами $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_1$, γ_2 — между $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_2$) и углом ϕ между плоскостями, где лежат векторы $\mathbf{R}$, $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{R}$, $\mathbf{r}_2$ (так называемый угол „закрутки“). Отметим, что в случае одинаковых молекул $r_1 = r_2$ и $\mu_{\mathrm{BC}} = \mu_{\mathrm{AD}}$.

Уравнения Гамильтона, описывающие классическую динамику системы AD−BC, имеют стандартный [49] вид:

$$\dot q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \ldots, i_{\max}, \qquad (2)$$

где q_i и p_i — обобщенные координаты и сопряженные импульсы. В рассматриваемом случае двух жестких ротаторов $i_{\max} = 9$ ($q_1 - q_9 = R, \varphi, \theta, x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$; $p_1 - p_9 = p_R, p_\varphi, p_\theta, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, p_{x2}, p_{y2}, p_{z2}$), (x_1, y_1, z_1) — координаты атома C относительно атома B и (x_2, y_2, z_2) — координаты атома D относительно атома A (подробнее см. [48]). Подставляя гамильтониан (1) в уравнения (2), получаем 17 (так как $p_\theta = \mathrm{const}$) точных самосогласованных классических уравнений движения, явный вид которых приведен в Приложении в конце статьи. Отметим,

что в отечественной литературе данные уравнения публикуются впервые.

2.2. Базовые формулы классической ударной теории

В классической ударной теории Гордона полуширина γ изолированной колебательно-вращательной линии электрического дипольного поглощения описывается [50] формулой

$$\gamma = \frac{n_b}{2\pi c}\Big\langle v[1 - P_{el}\cos\eta\cos^2(\alpha/2)]\Big\rangle_{b,v,O,\omega_2}. \qquad (3)$$

В (3) учитывается вклад как неупругих, так и упругих столкновений. Для Q-линий изотропного рамановского (комбинационного) рассеяния важен вклад только вращательно-неупругих столкновений [50,51]:

$$\gamma = \frac{n_b}{2\pi c}\langle v(1 - P_{el})\rangle_{b,v,O,\omega_2}. \qquad (4)$$

В уравнениях (3), (4) n_b — числовая плотность возмущающих частиц (здесь — всех остальных молекул C_2H_2, окружающих рассматриваемую), c — скорость света. P_{el} — вероятность (индекс) того, что данное столкновение является упругим/неупругим. Как показано в [48] на примере молекулы N_2, наилучшие результаты (в смысле совпадения с экспериментом) достигаются, если P_{el} вычислять с помощью процедуры бокс-квантования ($P_{el} = 1$ для упругих столкновений и $P_{el} = 0$ для неупругих). Статистическое усреднение $\langle\ldots\rangle$ проводится по прицельному параметру b, относительной скорости пары v, начальным ориентациям O единичных векторов молекулярных осей $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ обеих молекул и их угловых скоростей $\boldsymbol{\omega}_1$, $\boldsymbol{\omega}_2$, а также по модулю ω_2. Угол η характеризует „дефазировку вращения“, а α — угол между начальной и конечной ориентацией вектора $\boldsymbol{\omega}_1$ („деориентация вращения“). Значения η и α вычисляются из классической динамики каждого конкретного столкновения модифицированным методом, описанным в Приложении работы [52]. В формулах (3), (4) не учитывается колебательный фазовый сдвиг (так называемая „колебательная дефазировка“ [51]), поскольку молекулы считаются жесткими. Это приближение в рассматриваемом нами случае является вполне приемлемым, так как измерения уширения в целом ряде полос ацетилена демонстрируют слабую колебательную зависимость [26,28].

3. Межмолекулярный потенциал взаимодействия $C_2H_2-C_2H_2$

В настоящих классических расчетах использовалась простая поверхность потенциальной энергии (ППЭ) межмолекулярного взаимодействия $C_2H_2-C_2H_2$ типа атом–атом + квадруполь–квадруполь ($aa + QQ$) из работы Ламбо с соавторами [24]:

$$V(\mathbf{R},\ \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V_{aa}(\mathbf{R},\ \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + V_{QQ}(\mathbf{R},\ \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \qquad (5)$$

Параметры атом–атомного потенциала V_{aa} для системы $C_2H_2-C_2H_2$ [24]

e_{ij} (10^{-11} erg Å^6)	d_{ij} (10^{-8} erg Å^{12})	r_{1i} (Å)
$e_{\text{H–H}} = 0.235$	$d_{\text{H–H}} = 0.117$	$\lvert r_{1\text{H}}\rvert = 1.6614$
$e_{\text{H–C}} = 0.419$	$e_{\text{H–C}} = 0.202$	
$e_{\text{C–C}} = 0.747$	$d_{\text{C–C}} = 0.349$	$\lvert r_{1\text{C}}\rvert = 0.6035$

Член атом–атомного взаимодействия имеет вид

$$V_{aa} = \sum_{i,j}\left(\frac{d_{ij}}{r_{1i,2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{1i,2j}^{6}}\right), \qquad (6)$$

где $r_{1i,2j}$ — расстояния между атомом i молекулы „1“ и атомом j молекулы „2“, e_{ij} и d_{ij} — параметры для соответствующей атомной пары. Член дальнодействующего квадруполь–квадрупольного взаимодействия описывается стандартным образом [53]:

$$V_{QQ} = \frac{3Q_1Q_2}{4R^5} f(\gamma_1, \gamma_2, \varphi_1, \varphi_2), \qquad (7)$$

$$f(\gamma_1, \gamma_2, \varphi_1, \varphi_2) =$$
$$= 1 - 5(\cos^2\gamma_1 + \cos^2\gamma_2 + 3\cos^2\gamma_1\cos^2\gamma_2)$$
$$+ 2\big[4\cos\gamma_1\cos\gamma_2 - \sin\gamma_1\sin\gamma_2\cos(\varphi_1 - \varphi_1)\big]^2.$$

Здесь Q_1, Q_2 — электрические квадрупольные моменты молекул „1“ и „2“; γ_1 и γ_2 — углы между осями молекул $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ и вектором $\mathbf{R}$ (полярные углы); φ_1 и φ_2 — соответствующие азимутальные углы в молекулярно-фиксированных системах координатах молекул „1“ (BC) и „2“ (AD). Отметим еще раз, что оси z_1 и z_2 молекулярно-фиксированных систем координат всегда направлены вдоль вектора $\mathbf{R}$.

В рассматриваемом случае системы $C_2H_2-C_2H_2$ молекулы „1“ и „2“идентичны и, следовательно, $Q_1 = Q_2 = Q$. Коэффициенты e_{ij}, d_{ij} и внутримолекулярные расстояния $r_{1\text{H}}$, $r_{1\text{C}}$ (расстояния от центра масс молекулы H–C=C–H до атомов H и C соответственно) приведены в таблице.

Как и в [24], для электрического квадрупольного момента C_2H_2 в расчетах использовалось значение $Q = 5.42$ DÅ (5.42 ± 0.41 DÅ по измерениям [54]). Гексадекапольным моментом C_2H_2 и мультипольными моментами более высоких порядков в настоящих расчетах пренебрегалось.

4. Детали траекторных расчетов

Классические траекторные расчеты 3D (C3D) были выполнены с использованием метода, подробно описанного ранее для системы N_2-N_2 [48]. Была внесена лишь коррекция, связанная с буферной молекулой (также C_2H_2): ее начальные J_2-состояния (J_2 — вращательное квантовое число молекулы AD) выбирались дискретным образом с учетом вырождения по ядерному спину $g_I = (-1)^{J_2+1} + 2$. В результате для *орто*уровней C_2H_2 (нечетные J_2) имеем $g_I = 3$, а для *пара*уровней (четные J_2) $g_I = 1$. Однако эта модификация не привела к заметному отличию результатов в сравнении с непрерывным выбором начальных J_2-состояний без учета спинового вырождения.

Начальная угловая частота вращения ω_1 целевой молекулы BC определялась через начальное вращательное квантовое число J (коррекция или „предписание" Лангера [55,56]) с использованием среднего значения J для рассматриваемого оптического перехода [50,51]:

$$i\omega_1 = \hbar\Big(J_{\text{average}} + \frac{1}{2}\Big), \tag{8}$$

где I — момент инерции ротатора, $\hbar$ — постоянная Планка. Значения J_{average} для различных ветвей колебательно-вращательной полосы следующие:

$$P-\text{линии},\ \Delta J = -1,\ J_{\text{average}} = \frac{J+(J-1)}{2} = J - 1/2,$$

$$Q-\text{линии},\ \Delta J = 0,\ J_{\text{average}} = \frac{J+1}{2} = J,$$

$$R-\text{линии},\ \Delta J = +1,\ J_{\text{average}} = \frac{J+(J+1)}{2} = J + 1/2. \tag{9}$$

Коррекция Лангера в форме (8), (9) обеспечивает лучшие (в смысле согласия с экспериментом) коэффициенты уширения для малых значений J (особенно для $J = 0$), чем традиционная формула квантования углового момента [57]. С ростом J влияние этой коррекции быстро нивелируется.

Метод Монте-Карло использовался для выбора начальных ориентаций векторов $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ и $\boldsymbol{\omega}_1$, $\boldsymbol{\omega}_2$, равномерно распределенных в 3D-пространстве при условии ортогональности $\mathbf{r}_1 \perp \boldsymbol{\omega}_1$, $\mathbf{r}_2 \perp \boldsymbol{\omega}_2$. Во всех расчетах применялось усреднение Максвелла по начальной относительной скорости в интервале $v = (0.01 \div 3)v_p$, где $v_p = (2k_BT/\mu_{\text{AD,BC}})^{1/2}$ — наиболее вероятная относительная скорость сталкивающейся пары (T — температура, k_B — постоянная Больцмана, $\mu_{\text{AD,BC}} = 13$ a.m.u. для $^{12}C_2H_2-^{12}C_2H_2$). Максимальный прицельный параметр был установлен $b_{\max} = 12$ Å. Среднеквадратичная погрешность расчетных полуширин линий поддерживалась на уровне менее 1%. Вспомогательные расчеты при $b_{\max} = 10, 12, 14$ Å и $T = 150$ K, а также при $b_{\max} = 12, 13$ Å и $T = 298$ K показали, что диапазон прицельного параметра $b \le b_{\max} = 12$ Å является вполне достаточным для моделирования самоуширения линий C_2H_2 при температурах 150–700 K.

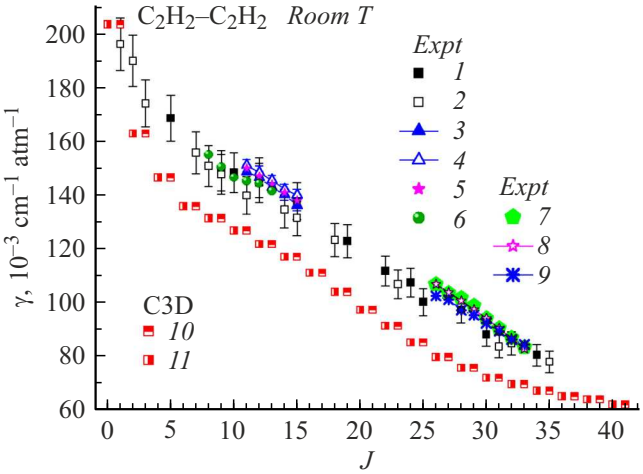

Рис. 2. Самоуширение линий поглощения C_2H_2: сравнение расчетов C3D с экспериментом при комнатной температуре. Эксперимент: *1* — ν_5 P-ветвь [24] ($T = 298$ K), *2* — ν_5 R-ветвь [24] ($T = 298$ K), *3* — линии в P-ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ [37] контур Фойгта, *4* — [37] контур Раутиана, *5* — [37] — HITRAN2008 ($T = 296$ K), *6* — [41], линии в R-ветви полосы $\nu_1 + \nu_3$ ($T = 295-300$ K), *7* — [28] ($T = 296$ K), *8* — [28] — HITRAN2012, *9* — [28,26]. Настоящие C3D-расчеты ($T = 298$ K): *10* — P-ветвь, *11* — R-ветвь. ППЭ типа $aa + QQ$, $Q = 5.42$ DÅ.

Во всех расчетах применялся эффективный алгоритм [56] розыгрыша прицельного параметра b. Сходимость метода Монте-Карло в этом случае оказывается примерно в два раза быстрее, чем при традиционном равномерном розыгрыше по b^2. Расчеты показали, что законы сохранения энергии и момента импульса выполняются с высокой точностью на подавляющем числе траекторий.

Уравнения Гамильтона численно интегрировались с помощью стандартной процедуры библиотеки IMSL (неявный BDF-метод Гира [58]). Вычисления выполнялись с использованием двойной точности с типичным параметром устойчивости $\text{TOL} = 10^{-8}$ и переменным шагом интегрирования внутри фиксированных интервалов $\Delta t = 5$ ps сетки по времени. Траектории начинались и заканчивались при $R_{\max} = 15$ Å.

5. Результаты и обсуждение

Результаты C3D-расчетов и измерений коэффициентов самоуширения линий поглощения C_2H_2 при комнатной температуре сравниваются на рис. 2. Базовые экспериментальные данные соответствуют табл. 1 работы [24]. Основные источники погрешности в измерении коэффициентов уширения возникали из-за неточности положения базовой линии и наличия слабых перекрывающихся переходов, принадлежащих, главным образом,

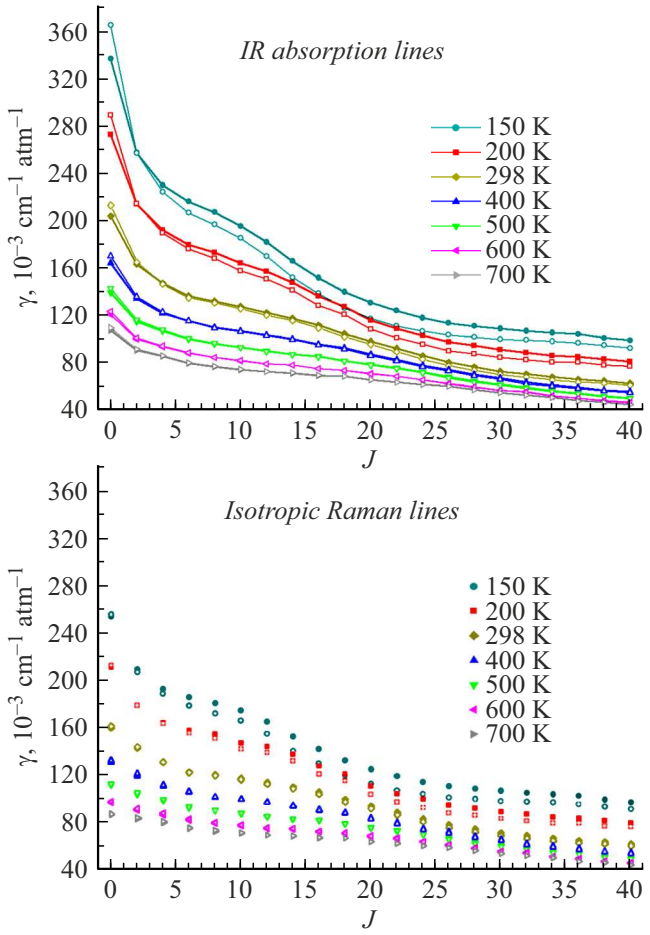

Рис. 3. (*a*) самоуширение ИК линий поглощения полосы ν_5 C_2H_2; (*b*) самоуширение *Q*-линий изотропного комбинационного рассеяния C_2H_2. Расчеты C3D с использованием $aa + QQ$ ППЭ при различных температурах. Сплошные символы — учет столкновений всех типов, открытые символы — без учета столкновительных комплексов. $Q = 5.42$ DÅ.

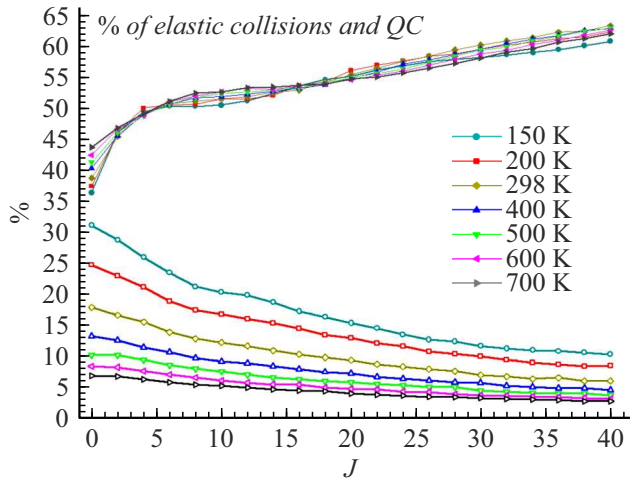

Рис. 4. Доли упругих столкновений (сплошные символы) и QC (открытые символы) в общем числе столкновений как функции J при различных T.

горячим полосам $2\nu_5 - \nu_5$ и $\nu_4 + \nu_5 - \nu_4$. Относительная ошибка γ по оценкам авторов [24] составила $\leq 5\,\%$.

На рис. 3, *a* представлены результаты C3D-расчетов самоуширения линий поглощения C_2H_2 при различных температурах, а на рис. 3, *b* — результаты аналогичных расчетов для случая *Q*-линий изотропного рассеяния. В целях сравнения масштаб вертикальной оси рисунков сделан одинаковым. На рис. 4 показаны доли упругих столкновений и столкновительных комплексов (иначе — метастабильных димеров, или резонансов Фешбаха, или квазисвязанных комплексов (quasibound complexes, QC)) в общем числе столкновений при различных J и T (подробнее о QC см., например, [59]).

Сравнение рис. 3, *a* и *b* показывает, что вклад упругих соударений в самоуширение линий C_2H_2 зависит от J и T (напомним, что на уширение ИК линий поглощения влияют столкновения всех типов, а на уширение *Q*-линий — изотропного комбинационного рассеяния — только неупругие). Особенно заметно увеличение γ за счет упругих столкновений при малых J и T. Доля упругих соударений растет с ростом J, достигая 60 % при $J = 35$ (рис. 4). Также оказалось, что даже при комнатной температуре образуется довольно много столкновительных комплексов (рис. 4), однако их вклад в уширение является существенным лишь при низких температурах. Интересно, что при $J = 0$ квазикомплексы уменьшают уширение, а при $J > 2$, наоборот, увеличивают (природа такого эффекта пока неясна). Влияние QC на уширение линий рассеяния несколько меньше, чем в случае линий поглощения, поскольку в этом случае важны только неупругие столкновения.

Результаты рис. 3, *a, b* позволяют определить показатель n температурной зависимости уширения линий. Традиционно используют формулу $\gamma(T) = \gamma(T_{\mathrm{ref}})(T_{\mathrm{ref}}/\mathrm{T})^n$, из которой $n = \ln[\gamma(T)/\gamma(T_{\mathrm{ref}})]/\ln(T_{\mathrm{ref}}/T)$, где T_{ref} — некоторая референсная (опорная) температура. Для настоящих расчетов она была выбрана равной 298 K. На рис. 5, *a* приведены результаты C3D-расчетов коэффициента n для линий поглощения, а на рис. 5, *b* — для изотропного рассеяния.

Из рис. 5 следуют три важных вывода: (1) показатель n существенно зависит от вращательного квантового числа J, (2) характер зависимости $n(J)$ практически одинаков для линий поглощения и рассеяния с небольшими отличиями лишь в численных значениях, (3) коэффициент n существенно зависит от температуры. Также наблюдается следующий интересный эффект: для $J > 20$ зависимость $n(J)$ — возрастающая функция при $T < 200$ K, а при $T > 400$ K — убывающая (за исключением больших J). Этот эффект, конечно, требует дополнительного исследования. Вывод (3) свидетельствует о неадекватности традиционно используемой формулы для зависимости $\gamma(T)$. Несмотря на это, применение постоянных значений n для описания

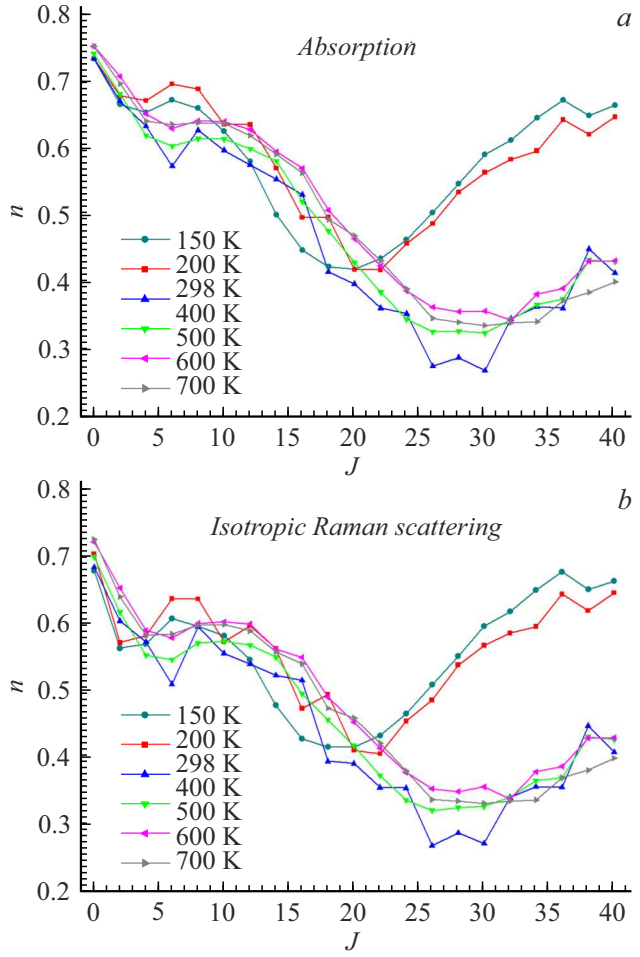

Рис. 5. Коэффициент температурной зависимости n самоуширения линий поглощения C_2H_2 (a) и Q-линий изотропного комбинационного рассеяния (b) для различных J, рассчитанный при разных температурах. $\gamma(T) = \gamma(T_{\text{ref}})(T_{\text{ref}}/T)^n$. $T_{\text{ref}} = 298$ K.

температурных зависимостей уширения используется очень часто. Так, например, в [26] в аппроксимационной формуле для $\gamma_{\text{self}}(J, T)$ для широкого диапазона J ($|m| \leq 34$) коэффициент $n = 0.75$ для всех $|m|$. Отметим, что эта удобная формула, полученная путем обработки результатов измерений для нескольких полос C_2H_2, справедлива лишь для температур, близких к комнатной.

Сравнение рассчитанных по методу C3D зависимостей $\gamma(T)$ и $n(T)$ с экспериментом представлено на рис. 6. Экспериментальные данные [42] получены путем обработки измеренного спектра линии поглощения $\nu_1 + \nu_3$ $P(11)$ C_2H_2 с использованием зависящего от скорости контура Фойгта (SDV profile). Результаты рис. 6, b получены из данных рис. 6, a. Из рис. 6 видно, что характер зависимостей $\gamma(T)$ и $n(T)$ одинаков для расчетов C3D и эксперимента. Различия лишь в численных значениях.

Представляет интерес определить в рамках классического подхода влияние значения электрического квадрупольного момента на уширение линий ацетилена, поскольку при теоретическом моделировании различные авторы используют самые разные значения. Известные из литературы значения квадрупольного момента C_2H_2 варьируют от 3 до 8.4 DÅ [45,60]. В настоящей работе, как и в [24], для расчета коэффициентов самоуширения использовано измеренное в [54] значение $Q = 5.42$ DÅ. Другие (большие) экспериментальные и расчетные значения квадрупольного момента C_2H_2 приведены в [61]: 6.15 [62], 6.53 [63], 7.35 DÅ [64]. На рис. 7 показаны зависимости $\gamma(J)$, рассчитанные при различных значениях Q. Видно, что значение квадрупольного момента заметно увеличивает самоуширение, особенно при малых и промежуточных J. Вклад атом–атомной части ППЭ в уширение мал (рис. 7 при $Q = 0$ — кривая *8*). Решающую роль в формировании J-зависимости играет именно квадруполь–квадрупольное взаимодействие. Аналогичный результат получен в [24] в рамках полуклассического метода Робера-Бонами.

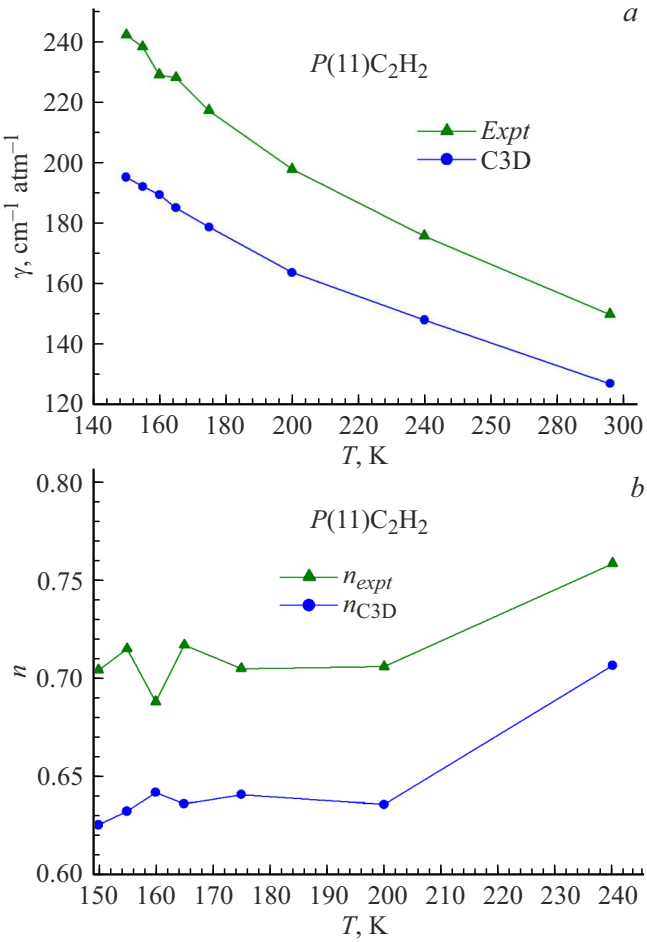

Рис. 6. (a) Коэффициент самоуширения $\gamma(T)$ линии поглощения $P(11)$ полосы $\nu_1 + \nu_3$ C_2H_2, эксперимент [42]; (b) коэффициент $n(T)$ температурной зависимости самоуширения линии поглощения $P(11)$ $\nu_1 + \nu_3$ C_2H_2. Для эксперимента [42] $T_{\text{ref}} = 296$ K, для расчетов C3D $T_{\text{ref}} = 298$ K. Эксперимент — треугольники, расчеты — кружки.

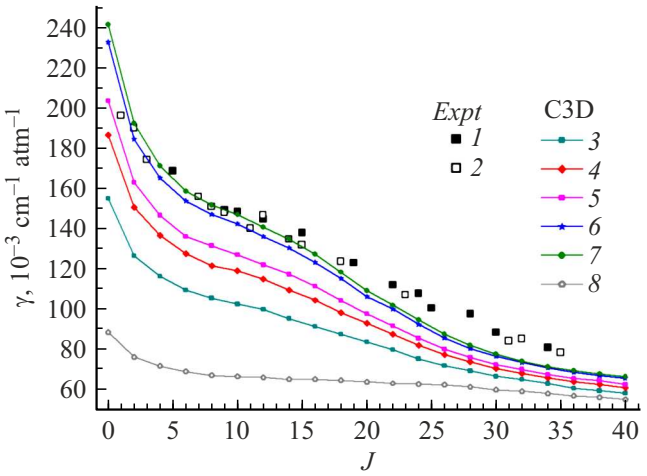

Рис. 7. Влияние значения квадрупольного момента C_2H_2 на самоуширение линий поглощения. $T = 298$ K. Эксперимент: *1* — ν_5 *P*-ветвь [24], *2* — ν_5 *R*-ветвь [24]. Расчет C3D: $Q = 3$ (*3*), 4.5 (*4*), 5.42 (*5*), 7.35 (*6*), 8.4 DÅ (*7*); $Q = 0$ (*8*).

Количественные различия результатов классической ударной теории и эксперимента связаны, по-видимому, с несовершенством использованной в расчетах C3D межмолекулярной ППЭ (как в атом–атомной, так и в дальнодействующей частях). Как видно из вышеприведенного анализа, даже (казалось бы) такая простая величина, как квадрупольный момент, до сих пор неизвестна достаточно точно для C_2H_2, хотя сильно влияет на самоуширение. Что касается мультипольных моментов более высокого порядка (гексадекапольного и выше), то их неопределенность еще больше.

6. Заключение

Поскольку существует уже довольно много теоретических работ по самоуширению линий C_2H_2, возникает вопрос о ценности представленных в данной статье результатов. В этой связи отметим следующее. Подавляющее большинство расчетных исследований ударного уширения колебательно-вращательных линий молекул выполнено с помощью полуклассических методов Андерсона-Цао-Карната (ATC) и/или Робера-Бонами (RB) в их различных (в том числе недавно модифицированных) вариантах [7,22]. Эти методы базируются на ряде упрощающих приближений, искажающих физику столкновительного уширения (на них указано, например, в [17–22,48,52,57]). Однако эти недостатки легко компенсируются выбором соответствующих подгоночных параметров ППЭ более или менее приемлемого вида для согласия с теми или иными результатами измерений, что и делается в большинстве теоретических работ. Ясно, что в рамках такого подхода физика процесса уширения остается „за кадром“, а предсказательная сила расчетов для других условий — сомнительной. К тому же разброс различных экспериментальных данных может быть значительным (для самоуширения C_2H_2 см., например, [24]). Поэтому ясно, что корректное моделирование ударного уширения возможно только в рамках самосогласованного подхода (полностью квантового либо классического) с использованием надежной, максимально точной ППЭ. К сожалению, самосогласованность и точность полностью квантовых методов достигается за счет весьма длительных вычислений, связанных с решением систем связанных дифференциальных уравнений большой размерности. Возникают также проблемы сходимости результатов. Практические применения наиболее точных квантовых CC/CS-схем даже сейчас ограничены простыми молекулярными системами при невысоких температурах. В этой связи развитие классического метода в теории столкновительного уширения является актуальным. В то же время полученные в данной работе результаты никак не следует рассматривать как базовые, а лишь как демонстрацию возможностей классического подхода к проблеме уширения и как „навигацию“ для будущих теоретических и экспериментальных исследований в различных условиях. Отметим также, что для устранения неопределенностей в интерпретации экспериментальных данных необходимым является дальнейшее совершенствование квантово-химических методов получения максимально точных неэмпирических ППЭ.

Благодарности

Автор признателен О.Г. Бузыкину за помощь в численных расчетах.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Приложение

Точные 3D-классические уравнения движения для системы двух жестких линейных молекул BC–AD (A, B, C, D — концевые атомы) в молекулярно-фиксированных координатах имеют следующий вид:

$$\dot{R} = \frac{p_R}{\mu_{\mathrm{AD,BC}}}, \tag{П1}$$

$$\dot{\varphi} = \frac{(p_\varphi - J_y)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2}, \tag{П2}$$

$$\dot{p}_R = \frac{(A + p_\theta)^2}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^3 \sin^2\varphi} + \frac{(J_y - p_\varphi)^2}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^3} - \frac{\partial V}{\partial R}, \tag{П3}$$

$$\dot{x}_1 = \frac{p_{x1}}{\mu_{\mathrm{BC}}} + \frac{y_1 \cos\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} + \frac{z_1(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2}, \quad (\Pi 4)$$

$$\dot{y}_1 = \frac{p_{y1}}{\mu_{\mathrm{BC}}} - \frac{(x_1 \cos\varphi + z_1 \sin\varphi)(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi}, \quad (\Pi 5)$$

$$\dot{z}_1 = \frac{p_{z1}}{\mu_{\mathrm{BC}}} + \frac{y_1 \sin\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} - \frac{x_1(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2}, \quad (\Pi 6)$$

$$\dot{p}_{x1} = \frac{p_{y1} \cos\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} + \frac{p_{z1}(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2} - \frac{\partial V}{\partial x_1}, \quad (\Pi 7)$$

$$\dot{p}_{y1} = -\frac{(p_{x1} \cos\varphi + p_{z1} \sin\varphi)(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} - \frac{\partial V}{\partial y_1}, \quad (\Pi 8)$$

$$\dot{p}_{z1} = \frac{p_{y1} \sin\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} - \frac{p_{x1}(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2} - \frac{\partial V}{\partial z_1}, \quad (\Pi 9)$$

$$\dot{\theta} = \frac{(p_\theta + A)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi}, \quad (\Pi 10)$$

$$\dot{p}_\varphi = \frac{\cos\varphi(A + p_\theta)^2}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^3\varphi} - \frac{B(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi}, \quad (\Pi 11)$$

$$\dot{x}_2 = \frac{p_{x2}}{\mu_{\mathrm{AD}}} + \frac{y_2 \cos\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} + \frac{z_2(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2}, \quad (\Pi 12)$$

$$\dot{y}_2 = \frac{p_{y2}}{\mu_{\mathrm{AD}}} - \frac{(x_2 \cos\varphi + z_2 \sin\varphi)(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi}, \quad (\Pi 13)$$

$$\dot{z}_2 = \frac{p_{z2}}{\mu_{\mathrm{AD}}} + \frac{y_2 \sin\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} - \frac{x_2(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2}, \quad (\Pi 14)$$

$$\dot{p}_{x2} = \frac{p_{y2} \cos\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} + \frac{p_{z2}(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2} - \frac{\partial V}{\partial x_2}, \quad (\Pi 15)$$

$$\dot{p}_{y2} = \frac{(p_{x2} \cos\varphi + p_{z2} \sin\varphi)(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} - \frac{\partial V}{\partial y_2}, \quad (\Pi 16)$$

$$\dot{p}_{z2} = \frac{p_{y2} \sin\varphi(A + p_\theta)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \sin^2\varphi} - \frac{p_{x2}(J_y - p_\varphi)}{\mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2} - \frac{\partial V}{\partial z_2}, \quad (\Pi 17)$$

$\mu_{\mathrm{AD,BC}}$ — приведенная масса системы AD–BC; μ_{AD}, μ_{BC} — приведенные массы молекул AD и BC; $V = V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — потенциал взаимодействия между молекулами AD и BC. $\dot{p}_\theta = 0$, $p_\theta = \mu_{\mathrm{AD,BC}} R^2 \dot{\theta} \sin^2\varphi - A = \mathrm{const}$ для данного конкретного столкновения (определяется начальными условиями).

$$\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p},$$

$$J_{x1} = y_1 p_{z1} - z_1 p_{y1}, \; J_{y1} = z_1 p_{x1} - x_1 p_{z1},$$

$$J_{z1} = x_1 p_{y1} - y_1 p_{z1},$$

$$J_{x2} = y_2 p_{z2} - z_2 p_{y2}, \; J_{y2} = z_2 p_{x2} - x_2 p_{z2},$$

$$J_{z2} = x_2 p_{y2} - y_2 p_{z2},$$

$$A_1 = J_{x1} \sin\varphi - J_{z1} \cos\varphi, \; B_1 = J_{x1} \cos\varphi + J_{z1} \sin\varphi,$$

$$A_2 = J_{x2} \sin\varphi - J_{z2} \cos\varphi, \; B_2 = J_{x2} \cos\varphi + J_{z2} \sin\varphi,$$

$$J_y = J_{y1} + J_{y2}, \; A = A_1 + A_2, \; B = B_1 + B_2.$$

Список литературы

[1] Г. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (Иностранная Литература, Москва, 1949). Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1945).

[2] K. Noll, R. Knacke, A. Tokunaga, J. Lacy, S. Beck, E. Serabyn. Icarus, **65** (2–3), 257–263 (1986). DOI: 10.1016/0019-1035(86)90138-7

[3] A. Coustenis, Th. Encrenaz, B. Bezard, G. Bjoraker, G. Graner, M. Dang-Nhu, E. Arie. Icarus, **102**, 240–260 (1993). DOI: 10.1006/icar.1993.1047

[4] M. Metsälä, F.M. Schmidt, M. Skyttä, O. Vaittinen, L. Halonen. J. Breath Res., **4** (4), 046003, 1–8 (2010). DOI: 10.1088/1752-7155/4/4/046003

[5] M. Frenklach. Phys. Chem. Chem. Phys., **4** (11), 2028–2037 (2002). DOI: 10.1039/b110045a

[6] Z.R. Quine, K.L. McNesby. Appl. Opt., **48** (16), 3075–3083 (2009). DOI: 10.1364/ao.48.003075

[7] J. Buldyreva, N. Lavrentieva, V. Starikov. *Collisional line broadening and shifting of atmospheric gases: A practical guide for line shape modeling by current semiclassical approaches* (Imperial College Press, 2011).

[8] J.-P. Bouanich, D. Lambot, G. Blanquet, J. Walrand. J. Mol. Spectrosc., **140** (2), 195–213 (1990). DOI: 10.1016/0022-2852(90)90134-C

[9] A.S. Pine. JQSRT, **50** (2), 149–166 (1993). DOI: 10.1016/0022-4073(93)90114-W

[10] J.-P. Bouanich, G. Blanquet, J.-C. Populaire, J. Walrand. J. Mol. Spectrosc., **190** (1), 7–14 (1998). DOI: 10.1006/jmsp.1998.7559

[11] A. Babay, M. Ibrahimi, V. Lemaire, B. Lemoine, F. Rohart, J.-P. Bouanich. JQSRT, **59** (3–5), 195–202 (1998). DOI: 10.1016/S0022-4073(97)00122-2

[12] S.W. Arteaga, C.M. Bejger, J.L. Gerecke, J.L. Hardwick, Z.T. Martin, J. Mayo et al. J. Mol. Spectrosc., **243**, 253–266 (2007). DOI: 10.1016/j.jms.2007.04.007

[13] M. Dhyne, L. Fissiaux, J.C. Populaire, M. Lepére. JQSRT, **110**, 358–366 (2009). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.12.009

[14] M. Dhyne, P. Joubert, J.-C. Populaire, M. Lepére. JQSRT, **111** (7–8), 973–989 (2010). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.12.004

[15] H. Rozario, J. Garber, C. Povey, D. Hurtmans, J. Buldyreva, A. Predoi-Cross. Mol. Phys., **110** (21–22), 2645–2663 (2012). DOI: 10.1080/00268976.2012.720040

[16] C. Povey, M. Guillorel-Obregon, A. Predoi-Cross, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, F. Thibault. Can. J. Phys., **91**, 896–905 (2013). DOI: 10.1139/cjp-2013-0031

[17] J. Buldyreva, S.V. Ivanov, L. Nguyen. J. Raman Spectrosc., **36**, 148–152 (2005). DOI: 10.1002/jrs.1283

[18] S.V. Ivanov, L. Nguyen, J. Buldyreva. J. Mol. Spectrosc., **233**, 60–67 (2005). DOI: 10.1016/j.jms.2005.05.014

[19] L. Nguyen, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, J. Buldyreva. J. Mol. Spectrosc., **239**, 101–107 (2006). DOI: 10.1016/j.jms.2006.05.020

[20] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. JQSRT, **111**, 2341–2353 (2010). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.04.031

[21] F. Thibault, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, L. Gomez, M. Dhyne, P. Joubert, M. Lepére. JQSRT, **112**, 1429–1437 (2011). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.02.011

[22] F. Thibault, R.Z. Martínez, D. Bermejo, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, Q. Ma. JQSRT, **142**, 17–24 (2014). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.03.009

[23] J. Buldyreva, L. Nguyen. Mol. Phys. **102**, 1523–1535 (2004). DOI: 10.1080/00268970410001725837
[24] D. Lambot, A. Olivier, G. Blanquet, J. Walrand, J.-P. Bouanich. JQSRT, **45** (3), 145–155 (1991). DOI: 10.1016/0022-4073(91)90004-A
[25] D. Lambot, J.C. Populaire, J. Walrand, G. Blanquet, J.P. Bouanich. J. Mol. Spectrosc., **165**, 1–11 (1994). DOI: 10.1006/jmsp.1994.1107
[26] D. Jacquemart, J.-Y. Mandin, V. Dana, L. Régalia-Jarlot, X. Thomas, P. Von der Heyden. JQSRT, **75** (4), 397–422 (2002). DOI: 10.1016/S0022-4073(02)00017-1
[27] M. Lepére, G. Blanquet, J. Walrand, J.-P. Bouanich, M. Herman, J. Van der Auwera. J. Mol. Spectrosc., **242** (1), 25–30 (2007). DOI: 10.1016/j.jms.2007.01.004
[28] Sajid Muhammad Bilal, Es-sebbar E-touhami, Farooq Aamir. JQSRT, **148**, 1–12 (2014). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.06.014
[29] A.S. Pine, J.P. Looney. J. Chem. Phys., **93**, 6942–6953 (1990). DOI: 10.1063/1.459471
[30] F. Herregotds, D. Hurtmans, J. Van der Auwera, M. Herman. J. Chem. Phys., **111**, 7954–7960 (1999). DOI: 10.1063/1.480129
[31] H. Valipour, D. Zimmermann. J. Chem. Phys., **114** (8), 3535–3545 (2001). DOI: 10.1063/1.1333022
[32] A. Lucchesini, M. de Rosa, D. Pelliccia, C. Gabbanini, S. Gozzini. Appl. Phys. B, **63**, 277–282 (1996). DOI: 10.1007/BF01833797
[33] C. Yelleswarapu, A. Sharma. JQSRT, **69** (2), 151–158 (2001). DOI: 10.1016/S0022-4073(00)00073-X
[34] P. Varanasi, R.P. Bangaru. JQSRT, **15**, 267–273 (1975). DOI: 10.1016/0022-4073(75)90149-1
[35] J.S. Wong. J. Mol. Spectrosc., **82**, 449–451 (1980). DOI: 10.1016/0022-2852(80)90128-9
[36] C.P. McRaven, M.J. Cich, G.V. Lopez, T.J. Sears, D. Hurtmans, A.W. Mantz. J. Mol. Spectrosc., **266** (1), 43–51 (2011). DOI: 10.1016/j.jms.2011.02.016
[37] J.S. Li, G. Durry, J. Cousin, L. Joly, B. Parvitte, V. Zeninari. JQSRT, **111** (15), 2332–2340 (2010). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.04.025
[38] A.I. Nadezhdinskii, Ya.Ya. Ponurovskii. Spectrochim. Acta A, **66**, 807–810 (2007). DOI: 10.1016/j.saa.2006.10.040
[39] K.K. Lehmann. J. Chem. Phys., **146**, 094309 (2017). DOI: 10.1063/1.4977726
[40] W.C. Swann, S.L. Gilbert. JOSA B, **17** (7), 1263–1270 (2000). DOI: 10.1364/JOSAB.17.001263
[41] E.C. Gross, K.A. Tsang, T.J. Sears. J. Chem. Phys., **154**, 054305-1–054305-9 (2021). DOI: 10.1063/5.0036602
[42] M.J. Cich, C.P. McRaven, G.V. Lopez, T.J. Sears, D. Hurtmans, A.W. Mantz. Appl. Phys. B, **109**, 373–384 (2012). DOI: 10.1007/s00340-011-4829-0
[43] S.J. Cassady, W.Y. Peng, R.K. Hanson. JQSRT, **221**, 172–182 (2018). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.09.031
[44] R. Georges, D. van der Vorst, M. Herman, D. Hurtmans. J. Mol. Spectrosc, **185** (1), 187–188 (1997). DOI: 10.1006/jmsp.1997.7372
[45] C. Povey, A. Predoi-Cross, D.R. Hurtmans. J. Mol. Spectrosc., **268**, 177–188 (2011). DOI: 10.1016/j.jms.2011.04.020
[46] J.-P. Bouanich, A. Predoi-Cross. Mol. Phys., **109** (17–18), 2071–2081 (2011). DOI: 10.1080/00268976.2011.599342
[47] Ayan kumar Pal, Naveen Kumar, R.J. Kshirsagar. JQSRT, **300**, 108510 (2023). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2023.108510
[48] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. Mol. Phys., **106**, 1291–1302 (2008). DOI: 10.1080/00268970802270034
[49] Г. Голдстейн. *Классическая механика* (ГИТТЛ, М., 1957).
[50] R.G. Gordon. J. Chem. Phys., **44** (8), 3083–3089 (1966). DOI: 10.1063/1.1727183
[51] R.G. Gordon. J. Chem. Phys., **45** (5), 1649–1655 (1966). DOI: 10.1063/1.1727808
[52] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. JQSRT, **119**, 84–94 (2013). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.12.021
[53] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей* (Иностранная литература, М., 1961).
[54] I.R. Dagg., A. Anderson, W. Smith, M. Missio, C.G. Joslin, L.A.A. Read. Can. J. Phys., **66** (5), 453–459 (1988). DOI: 10.1139/p88-074
[55] R.E. Langer. Phys. Rev., **51**, 669–676 (1937). DOI: 10.1103/PhysRev.51.669
[56] S. Chapman, S. Green. J. Chem. Phys., **67** (5), 2317–2331 (1977). DOI: 10.1063/1.435067
[57] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. JQSRT, **185**, 48–57 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.08.017
[58] C.W. Gear. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Englewood Cliffs, Prentice-Hall, N.J., 1971).
[59] S.V. Ivanov. JQSRT, **177**, 269–282 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.01.034
[60] C.G. Gray, K.E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids* (Oxford University Press, N.Y., 1984).
[61] J.M. Junquera-Hernandez, J. Sanchez-Marin, D. Maynau. Chem. Phys. Lett., **359**, 343–348 (2002). DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00722-4
[62] S. Coriani, C. Hättig, P. Jorgensen, A. Rizzo, K. Ruud. J. Chem. Phys., **109**, 7176–7184 (1998). DOI: 10.1063/1.477399
[63] A. Halkier, S. Coriani. Chem. Phys. Lett., **303**, 408–412 (1999). DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00269-9
[64] R.D. Amos, J.H. Williams. Chem. Phys. Lett., **66** (3) 471–474 (1979). DOI: 10.1016/0009-614(79)80319-X