

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Чистиков Даниил Николаевич

**Квантовые и классические методы расчета
дипольно-запрещенных спектров малых молекул**

Специальность 1.4.4 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена на кафедре физической химии в лаборатории квантовой фотодинамики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители: **Петров Сергей Владимирович**
кандидат физико-математических наук
Вигасин Андрей Алексеевич
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Коузов Александр Петрович**
доктор физико-математических наук, доцент,
Физический факультет Санкт-Петербургского
государственного университета, профессор

Столяров Андрей Владиславович
доктор физико-математических наук, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра лазерной химии, заведующий кафедрой

Сури́н Леонид Аркадьевич
доктор физико-математических наук, Институт спектроскопии РАН (ИСАН), дирекция, зам. директора по научной работе

Защита состоится «1» декабря 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

Email: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2649>.

Автореферат разослан « » октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



М. И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Изучение инфракрасных спектров молекулярных систем ведет свою историю еще с конца XIX века. К настоящему моменту тема колебательно-вращательных спектров малых молекул в дипольном приближении достаточно широко изучена. Существует большое количество баз данных, таких как HITRAN, HITEMP, GEISA, CDMS, содержащих спектроскопические параметры переходов для большого количества малых молекул в широких температурных и частотных интервалах – так называемые списки линий (line lists). Методы расчета колебательно-вращательных спектров, в том числе с учетом ангармонических эффектов в рамках теории возмущений или вариационных подходов, постепенно рутинизируются и включаются в стандартные квантово-химические пакеты, такие как Gaussian, CFOUR и т.д. Кроме того, развиваются и экспериментальные методы, повышается их разрешающая способность и чувствительность. Все это приводит к тому, что возникает больший интерес к слабым спектроскопическим эффектам, например, таким, которые реализуются за рамками дипольного приближения. Существуют различные варианты возбуждения спектральных переходов, запрещенных в дипольном приближении. Одним из таких способов является наложение внешнего электрического поля. Однако чаще внешнее поле для одной из молекул в газовой смеси возникает за счет её взаимодействия с другой молекулой. Возникающий в рамках такого механизма взаимодействия дипольный момент молекулярной пары называется индуцированным дипольным моментом. Спектры, возникающие за счет индуцированного в процессе столкновения молекул дипольного момента, носят название столкновительно-индуцированных спектров (СИП). Впервые подобного рода спектры были зарегистрированы Кроуфордом и Уэлшем в 50-х годах прошлого столетия при изучении поглощения в кислороде и азоте.

Столкновительно-индуцированное поглощение играет важную роль во многих областях современной атмосферной спектроскопии. В частности, при проведении дистанционного зондирования Земли (А-полоса молекулярного кислорода), при моделировании радиационного баланса

планетных атмосфер, например, для объяснения возможности существования жидкой воды в атмосфере раннего Марса (CO_2 в смеси с другими компонентами), при моделировании атмосферы Титана (азот, метан и другие молекулы). В случае земной атмосферы важную роль играет континуум водяного пара – континуальное поглощение молекул воды в широком частотном диапазоне.

В связи с большим разнообразием термодинамических условий и сложностью экспериментального изучения спектров столкновительно-индуцированного поглощения возникает потребность в их теоретическом моделировании для большого набора молекулярных систем в широком температурном интервале. В настоящее время существуют два основных подхода к моделированию спектров СИП. Первый связан с применением полной квантовой теории рассеяния для описания взаимодействия в рамках молекулярной пары. Несмотря на то, что он позволяет описать все тонкие спектральные эффекты, высокая трудоемкость подобного рода расчетов ограничивает его применение системами типа двух взаимодействующих линейных молекул. Для уменьшения вычислительной сложности при использовании квантово-механического подхода исследователи вынуждены полагать потенциал взаимодействия в паре изотропным.

Другой группой методов, которые позволяют учесть истинное анизотропное распределение энергии взаимодействия и наведенного диполя, являются методы, основанные на применении классической механики. Континуальный характер спектральных профилей столкновительно-индуцированного поглощения является следствием переходов между вращательными состояниями мономера, а также вращательно-трансляционными состояниями комплекса, характеристическая энергия которых для большинства систем достаточно мала и составляет несколько см^{-1} и меньше. Вследствие чего при температурах порядка 50-100 К и выше те движения, которые участвуют в образовании этих спектров, являются в достаточной степени классическими. Исключением являются те случаи, когда характеристические энергии достаточно велики (как в случае водород-содержащих систем), и возникают отдельные разрешенные линии.

Среди методов, основанных на применении классической механики для моделирования спектров СИП, наиболее распространен метод молекулярной динамики. Он эффективно применялся для расчета спектров

столкновительно-индуцированного поглощения в таких системах, как Ar-He, CO₂-CO₂, N₂-N₂, как в рототрансляционной области, так и в области колебательных полос мономеров. Недостатком метода молекулярной динамики является то, что несмотря на его значительно большую простоту в сравнении с полными квантово-механическими расчетами, все равно необходимо решать уравнения движения для тысяч молекул одновременно. В числе прочего это приводит к тому, что исследователи вынуждены применять упрощенные модели силовых полей и индуцированных диполей. Альтернативным подходом является так называемый метод классических траекторий, в котором рассматривается парная задача рассеяния с помощью методов классической механики. Данный подход позволяет сравнительно просто с точки зрения вычислительных ресурсов получать требуемые оценки, при этом не уходя от использования точных *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и наведенного дипольного момента. Теоретические основы траекторного метода расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения были заложены в работах Левина и Бирибаума¹, а также Кранендонка². С развитием вычислительной техники в последнее время стало возможным систематическое применение этого подхода для расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения. Впервые моделирование столкновительно-индуцированных спектров с использованием высокоточных *ab initio* поверхностей дипольного момента и потенциальной энергии было проделано И. Буряком и А. Вигасиным³ для систем благородных газов.

Ещё одним механизмом возникновения запрещенных в дипольном приближении спектров является возбуждение переходов с участием мультипольных моментов более высоких порядков в рамках одной молекулы. Таким образом возникают квадрупольные и магнитно-дипольные переходы. Квадрупольные переходы в инфракрасной области оказываются по интенсивности примерно на восемь порядков меньше, чем электродипольно-разрешенные. Экспериментальные и теоретические работы по квадрупольным колебательно-вращательным спектрам посвящены исследованиям двухатомных молекул, а также молекул воды и углекислого газа.

¹Levine, H. and Birnbaum, G. // Phys. Rev. – 1967. – V. 154, no. 1. – p. 86.

²Kranendonk J. and Gass D. // Can. J. Phys. – 1973. – V. 51, no. 23. – p. 2428.

³Buryak I. et al. // J. Chem. Phys. – 2014. – V. 140, no. 15. – p. 154302.

Магнитно-дипольные спектры, связанные с электронными переходами, были давно известны как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Одним из самых известных примеров может служить магнитно-дипольная полоса молекулярного кислорода в области 765 нм. При этом колебательно-вращательные магнитно-дипольные спектры до недавнего времени не были известны экспериментально для многоатомных молекул. Во многом это объясняется тем, что величина магнитного момента, связанного с движением ядер, как минимум на несколько порядков меньше в сравнении с электронными орбитальным и спиновым магнитными моментами. В 2020 году при исследовании атмосферы Марса впервые был зарегистрирован магнитно-дипольный колебательно-вращательный спектр CO_2 ⁴. За данным открытием последовала серия обсуждений и дополнительных исследований, опубликован целый ряд работ⁵. Поскольку ранее магнитно-дипольные колебательно-вращательные спектры не регистрировались экспериментально, в литературе отсутствует адекватное теоретическое описание подобных спектров. В связи с этим возникает потребность развить теоретический аппарат для моделирования магнитно-дипольных колебательно-вращательных спектров в многоатомных молекулах. Все вышесказанное определяет актуальность представленного диссертационного исследования.

Цель настоящей работы заключалась в развитии имеющихся теоретических подходов к описанию двух типов электродипольно-запрещенных спектров, а именно: развитие и программная реализация процедуры расчета столкновительно-индуцированных спектров произвольной системы, состоящей из двух жестких молекул, при помощи метода классических траекторий; а также развитие теоретического аппарата для моделирования спектров магнитно-дипольного и квадрупольного поглощения молекул CO_2 . **Объектами** исследования являются столкновительные комплексы $\text{N}_2\text{-N}_2$ и $\text{CO}_2\text{-Ar}$, а также молекулы CO_2 . **Предметом** исследования

⁴Trokhimovskiy A. et al. // A&A – 2020. – V. 639 – p. A142.

⁵Kazakov K. and Viginin A. // Mol. Phys. – 2021. – V. 119, no. 12 – p. e1934581; Fleurbaey H. et al. // JQSRT – 2021. – V. 266 – p. 107558; Perevalov V. et al. // JQSRT – 2021. – V. 259 – p. 107408 и др.

являются столкновительно-индуцированные спектры газов в рототрансляционной области, а также магнитно-дипольные и квадрупольные колебательно-вращательные спектры.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Построить выражение для точной классической функции Гамильтона произвольной молекулярной пары, состоящей из двух взаимодействующих жестких волчков.
2. Разработать схему генерации начальных условий траекторного расчета на основе распределения Больцмана и полученных классических функций Гамильтона как в лабораторной, так и в подвижной системах отсчета.
3. Построить схему расчета корреляционной функции дипольного момента на основании статистически усредненного ансамбля классических траекторий для последующего расчета коэффициента поглощения спектров столкновительно-индуцированного поглощения.
4. С помощью разработанной траекторной методики рассчитать спектры столкновительно-индуцированного поглощения в системах N_2-N_2 и CO_2-Ar и сравнить полученные результаты с известными экспериментальными данными.
5. Получить выражения для интенсивности поглощения линейных трехатомных молекул в магнитно-дипольных и квадрупольных колебательно-вращательных полосах поглощения. С применением вариационного колебательно-вращательного расчета провести моделирование спектра в полосе $\nu_2+\nu_3$ молекулы CO_2 и выполнить сравнение полученных результатов с данными наблюдений.

Научная новизна В рамках настоящей работы впервые построена схема для расчета столкновительно-индуцированных спектров в рототрансляционной области с применением метода классических траекторий, которая позволяет единообразно описывать любую молекулярную пару, состоящую в общем случае из двух жестких волчков. Разработанная схема

позволяет рассчитывать спектры для серии температур, повторно используя полученный один раз набор траекторий, таким образом существенно повышая производительность и скорость получения результатов. В рамках предлагаемой методики расчета спектров СИП возможен учет вкладов как истинно связанных димеров, так и свободных и квазисвязанных состояний. Применяемая методика обработки корреляционной функции дипольного момента, получающейся в рамках траекторного расчета, позволяет корректно учитывать её поведение на больших временах. При помощи полученной в настоящей работе классической функции Гамильтона удалось реализовать схему расчета нулевого и второго спектрального момента для произвольной системы, состоящей из двух жестких мономеров. На основании рассчитываемых спектральных моментов производится контроль сходимости траекторного расчета. Представленная методика расчета траекторных спектров успешно апробирована на молекулярных системах N_2-N_2 и CO_2-Ar . Сравнение с имеющимися экспериментальными данными, в том числе с современными микроволновыми измерениями, а также с результатами квантово-механического моделирования, показывает, что метод классических траекторий обладает высокой точностью для описания спектров СИП в рототрансляционной области, при этом обладая преимуществом в виде значительно более высокой скорости расчета.

В рамках настоящей работы впервые было дано теоретическое описание магнитно-дипольных переходов в линейных молекулах. Показано, что для корректного описания таких спектров необходимо учитывать как вращательную составляющую магнитного момента, так и его колебательный вклад. При помощи поверхностей магнитного момента, рассчитанных методами квантовой химии, и проведенного вариационного колебательно-вращательного расчета впервые дано количественное описание магнитно-дипольного спектра в области колебательной полосы $\nu_2 + \nu_3$ молекулы CO_2

Теоретическая и практическая значимость. Практическая значимость проведенных траекторных расчетов спектров столкновительно-индуцированного поглощения определяется набором приложений, для которых применяются данные спектры. Предлагаемая методика расчета столкновительно-индуцированных спектров позволяет эффективно и с относительно небольшими затратами вычислительных ресурсов рассчитывать спектры

СИП в широкой температурной области для систем различной сложности. Для систем, содержащих относительно тяжелые молекулы, имеющие астрофизическое значение, реализуемый подход сравним по точности с чисто квантово-механическим моделированием, при этом значительно превосходя его по скорости вычислений. Рассчитанные в рамках настоящей работы спектры $\text{CO}_2\text{-Ag}$ и $\text{N}_2\text{-N}_2$ помещены в международную спектроскопическую базу данных HITRAN. В настоящей работе был впервые развит адекватный теоретический аппарат и количественно проанализированы спектры магнитно-дипольного поглощения запрещенной в электро-дипольном приближении полосы $\nu_2 + \nu_3$ молекулы CO_2 , впервые экспериментально наблюдавшейся в спектре атмосферы Марса. Разработанный нами подход может быть распространен на другие многоатомные молекулы.

Методология и методы исследования. Методология расчета траекторных спектров состоит из следующих этапов. Сначала необходимо произвести генерацию начальных условий согласно распределению Больцмана для нужной температуры. Затем производится расчет массива классических траекторий путем решения уравнений Гамильтона с данными начальными условиями для получения классической функции корреляции дипольного момента. Классическая функция корреляции подвергается преобразованию Фурье для нахождения коэффициента поглощения в спектре СИП.

Вся процедура расчета была реализована в виде программного комплекса на языке C++ с применением интерфейса MPI для параллельных вычислений. Уравнения Гамильтона решаются при помощи алгоритма CVODE с использованием разностных формул дифференцирования назад (backward differentiation formulas) по причине жесткости данной системы дифференциальных уравнений. Для расчета спектральных моментов использовался адаптивный алгоритм интегрирования по Монте-Карло VEGAS.

Для расчета поверхностей магнитного момента молекулы CO_2 использовались методы связанных кластеров CCSD(T) и Хартри-Фока. Выражения для матричных элементов магнитного момента находились при помощи теории сферических тензорных операторов. Для решения вариационной колебательно-вращательной задачи использовался гамильтониан Ватсона и базис гармонических осцилляторов-жестких ротаторов. Диагонализация

матрицы Гамильтониана проводилась при помощи итеративного алгоритма Ланцоша.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Классический траекторный метод оказывается эффективным подходом для решения задачи моделирования спектров СИП в рототрансляционной области для широкого интервала температур и различных молекулярных систем, что подтверждается сравнением с имеющимися экспериментальными данными в дальней ИК и микроволновой области, а также с имеющимися результатами квантово-механического моделирования;
2. Температурные зависимости нулевого и второго спектральных моментов полос столкновительно-индуцированного поглощения для произвольной молекулярной системы могут быть получены с высокой точностью при использовании точной классической функции Лагранжа в сочетании с методами матричного анализа. Эти зависимости могут быть успешно использованы, в частности, для контроля сходимости траекторного расчета спектров СИП;
3. При теоретическом моделировании спектров магнитно-дипольного поглощения в колебательно-вращательных полосах многоатомных молекул для получения количественно верных значений интенсивности необходимо учитывать как вращательный, так и колебательный вклад в магнитный момент.

Достоверность Достоверность получаемых результатов контролировалась на всех этапах работы путем выбора подходящих для решения стоящих перед нами задач методик и подходов, а также сравнением с имеющимися экспериментальными данными, включая самые современные лабораторные измерения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены в качестве устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях:

1. 25th International Conference on High Resolution Molecular spectroscopy, Bilbao, Spain (2018)

2. XI Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн, Нижний Новгород (2019)
3. The XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Нижний Новгород (2019)
4. American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting 2020, San Francisco (2020)
5. International Symposium on Molecular Spectroscopy, University of Illinois at Urbana-Champaign (2021)
6. 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, (2022)

Личный вклад. Автором предложены и апробированы основные этапы расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий. Предложенная методика реализована в виде оригинального программного обеспечения, позволяющего проводить серийные расчеты спектров СИП в широком интервале температур. Созданный программный комплекс опирается на использование гладких аппроксимаций поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, разработанных А.А. Финенко⁶. Автором получены выражения для расчета интенсивности магнитно-дипольного поглощения в колебательной полосе для линейных трехатомных молекул. Автором проведен вариационный расчет колебательно-вращательных волновых функций и энергий в области $\nu_2 + \nu_3$ колебания молекулы CO_2 , рассчитаны магнитно-дипольный и квадрупольный спектры в данной колебательной полосе. Подготовка материалов к публикациям проводилась совместно с соавторами.

Вклад автора в работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим в части разработки траекторной методики расчета столкновительно-индуцированных спектров и её апробации при расчете спектров систем $\text{N}_2\text{-N}_2$ и $\text{CO}_2\text{-Ar}$.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 5 статьях общим объемом 4 печатных листа, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах

⁶Finenko A. et al. // ПССР – 2021. – V. 23, no. 34 – p. 18475.

данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (физико-математические науки).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения. Работа изложена на 143 страницах, содержит 25 рисунков, 7 таблиц и 143 библиографические ссылки.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулированы цели и задачи настоящей работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описана апробация результатов и указан личный вклад автора.

Первая глава посвящена обсуждению статистико-механических аспектов спектроскопии слабосвязанных молекулярных комплексов. В первой части главы дан литературный обзор, касающийся описания состояний молекулярной пары в фазовом пространстве. Ключевым в данном случае является разделение фазового пространства взаимодействующей пары на связанную, квазисвязанную (метастабильную) и свободную области.

В данной главе введена классическая функция Лагранжа для системы из двух взаимодействующих жестких молекул:

$$T_l = \frac{1}{2}\mu_2\dot{R}^2 + \frac{1}{2}\Omega^+\mathbb{I}\Omega + \frac{1}{2}\Omega_1^+\mathbb{I}_{mon,1}\Omega_1 + \Omega^+\mathbb{I}_{mon,1}\Omega_1 + \frac{1}{2}\Omega_2^+\mathbb{I}_{mon,2}\Omega_2 + \Omega^+\mathbb{I}_{mon,2}\Omega_2 \quad (1)$$

где

$$\mathbb{I}_{mon,k} = S_k\mathbb{I}_kS_k^{-1},$$

\mathbb{I}_k – тензор инерции каждого из мономеров в системе отсчета, жестко связанной с ним,

$$\mathbb{I} = \mathbb{I}_{mon,1} + \mathbb{I}_{mon,2} + \mathbb{I}_R,$$

$$\mathbb{I}_R = \begin{pmatrix} \mu_2 R^2 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 R^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Важным аспектом статистико-механического рассмотрения молекулярных комплексов является возможность приведения кинетической части

их функции Гамильтона к главным осям, поскольку она является квадратичной формой относительно импульсов. На примере системы «линейная молекула-атом», гамильтониан которой может быть записан в следующем виде:

$$H = \frac{p_R^2}{2\mu_2} + \frac{p_\theta^2}{2\mu_1 l^2} + \frac{1}{2\mu_2 R^2} (p_\theta - J_y)^2 + \frac{1}{2\mu_2 R^2} (J_x + J_z \operatorname{ctg} \theta)^2 + \frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2 \sin^2 \theta} + U(R, \theta).$$

Данную функцию можно переписать в виде

$$\frac{H}{kT} = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + \frac{U(R, \Theta)}{kT}, \quad (2)$$

где введена замена переменных

$$\begin{cases} x_1^2 = \frac{p_R^2}{2\mu_2 kT} \\ x_2^2 = \frac{p_\Theta^2}{2\mu_1 l^2 kT} \\ x_3^2 = \frac{(p_\Theta - J_y)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_4^2 = \frac{(J_x + J_z \operatorname{ctg} \Theta)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_5^2 = \frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2 \sin^2 \Theta kT} \end{cases} \quad (3)$$

В первой главе диссертации показано, что функция Лагранжа для двух взаимодействующих жестких тел может быть разбита на три составляющие, одна из которых связана с вращением отрезка, соединяющего центры масс мономеров, а две другие – с вращением каждого из мономеров в отдельности. Каждая из этих составляющих может быть приведена к сумме квадратов независимо. Данное преобразование приведено в этой главе общем виде, и представлены квадраты для каждой из возможных атомно-молекулярных пар, начиная от системы, состоящей из двух атомов, и заканчивая системой, состоящей из двух нелинейных молекул.

Подобное представление в виде суммы квадратов позволяет легко вычислять статистические средние для функций, не зависящих от импульсов (например, в случае константы равновесия или нулевого спектрального момента), а также позволяет предложить простой способ генерации начальных условий для траекторного расчета согласно распределению Больцмана:

$$\rho(\Gamma) \sim \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma = \exp(-x_1^2 - \dots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n,$$

где Γ – набор всех переменных в фазовом пространстве. Представление в виде суммы квадратов позволяет заключить, что каждая из переменных x_i должна быть распределена согласно распределению Гаусса. Если известны распределения для переменных конфигурационного пространства, распределения для импульсных переменных могут быть найдены затем по формулам, аналогичным (3). В случае когда рассматривается динамика комплекса с большого начального расстояния между мономерами, потенциальной энергией взаимодействия можно пренебречь, и распределения соответствующих внутренних углов могут быть найдены аналитически, как описано в тексте диссертации. Однако если рассматривается все фазовое пространство, то распределения для углов и расстояния не могут быть найдены аналитически, ввиду того что анизотропный потенциал связывает их между собой. Поэтому распределения в конфигурационном пространстве должны быть найдены независимо, например, с помощью алгоритма выборки с отклонением или алгоритма Метрополиса-Гастингса.

Вторая глава посвящена развитию траекторного метода расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения. Его применение иллюстрируется на примере расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения систем N_2-N_2 и CO_2-Ar . Основным рабочим уравнением для расчета спектров в рамках классической механики является выражение для спектральной плотности (спектральной функции) как преобразования Фурье от функции автокорреляции дипольного момента⁷:

$$J_{\text{class}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (4)$$

При этом коэффициент поглощения связан со спектральной функцией следующим соотношением:

$$\frac{\alpha_{\text{class}}(\omega)}{\rho^2} = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] V J_{\text{class}}(\omega), \quad (5)$$

⁷Frommhold L. Collision Induced Absorption in Gases. — Cambridge University Press, 2006.

где $J_{\text{class}}(\omega)$ обозначает классическую спектральную функцию, ω – угловая частота, T и V – температура и объем газа, c , k , и \hbar – скорость света, постоянная Больцмана и редуцированная постоянная Планка, соответственно. Как показано в тексте диссертации, интегральное представление спектральной функции (4) может быть преобразовано к другой форме:

$$J_{\text{class}}(\omega) = \frac{1}{2\pi Q} \int_{-\infty}^0 \frac{-p_R}{\mu} dp_R \int_{H>0} \cdots \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^* \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\mu}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (6)$$

где μ – приведенная масса комплекса, Q – сумма по состояниям комплекса, а \mathbf{p}^* обозначает вектор обобщенных импульсов, из которого исключен p_R .

Данное преобразование можно рассматривать как формальную замену $dR = -p_R d\tau/\mu$ с дальнейшим применением корреляционной теоремы. В результате данного преобразования спектральная функция представляется в виде статистического среднего от квадрата преобразования Фурье дипольного момента на отдельной траектории, каждая из которых в момент времени $t = 0$ начинается с достаточно большого фиксированного расстояния между мономерами R_{max} . Это приводит к тому, что интеграл существенно упрощается, потому что из него исключается усреднение по координате R . Недостатком данного представления является то, что из рассмотрения исключаются связанные состояния, поскольку их полная энергия всегда меньше, чем энергия комплекса при большом межмолекулярном расстоянии, а энергия вдоль траектории сохраняется. Однако, как показывает наш опыт, при таком описании спектра сходимость расчета при высоких частотах оказывается более быстрой, особенно в случаях, когда спектр достаточно протяженный по частоте.

Таким образом, структура траекторного расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения состоит из следующих этапов:

1. Получение гладких поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента молекулярной системы;
2. Генерация начальных условий согласно распределению Больцмана при фиксированном расстоянии между мономерами или во всем фазовом пространстве;

3. Расчет классических траекторий по уравнениям Гамильтона;
4. Накопление корреляционной функции с последующим преобразованием Фурье или накопление преобразований Фурье на отдельных траекториях;
5. Расчет коэффициента поглощения из спектральной функции.

Представляемая работа посвящена пп. 2-4 описанной схемы. Общая схема генерации начальных условий как при фиксированном расстоянии R , так и в полном фазовом пространстве при помощи приведения кинетической энергии в форме Гамильтона к диагональному виду была описана в первой главе диссертации. Пункты 3 и 4 схемы расчета спектров проиллюстрированы на примере расчета спектров систем N_2-N_2 и CO_2-Ar в рототрансляционной области.

Спектр азота был рассчитан при помощи выражения (6), при этом классическая динамика рассматривалась в молекулярно-фиксированной системе отсчета.

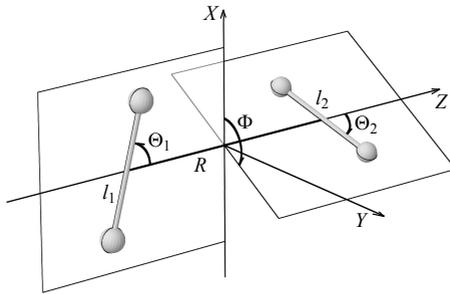


Рис. 1: Схематичное изображение двух линейных молекул в молекулярно-фиксированной системе отсчета. R обозначает расстояние между центрами масс мономеров.

Гамильтониан в молекулярно-фиксированной системе отсчета может быть представлен в следующей форме:

$$T_H = \frac{1}{2} \mathbf{p}_\epsilon^\top \mathbb{G}_{11} \mathbf{p}_\epsilon + \mathbf{p}_\epsilon^\top \mathbb{G}_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^\top \mathbb{G}_{22} \mathbf{p}, \quad (7)$$

где \mathbf{p}_ϵ – вектор импульсов, сопряженных углам Эйлера, а \mathbf{p} – вектор импульсов, сопряженных внутренним координатам. Подставив данную форму

гамильтониана в общее выражение уравнений Гамильтона,

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, & \dot{\epsilon} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_\epsilon}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, & \dot{\mathbf{p}}_\epsilon &= -\frac{\partial H}{\partial \epsilon},\end{aligned}\tag{8}$$

можно получить систему уравнений в общем виде:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \mathbb{G}_{22}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{12}^\top \mathbf{p}_\epsilon, & \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{1}{2}\mathbf{p}^\top \frac{\partial \mathbb{G}_{22}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \mathbf{p}_\epsilon^\top \frac{\partial \mathbb{G}_{12}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \frac{1}{2}\mathbf{p}_\epsilon^\top \frac{\partial \mathbb{G}_{11}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p}_\epsilon - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{\epsilon} &= \mathbb{G}_{11}\mathbf{p}_\epsilon + \mathbb{G}_{12}\mathbf{p}, & \dot{\mathbf{p}}_\epsilon &= -\mathbf{p}_\epsilon^\top \left(\frac{\partial \mathbb{G}_{12}}{\partial \epsilon} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbb{G}_{11}}{\partial \epsilon} \mathbf{p}_\epsilon \right).\end{aligned}\tag{9}$$

Основную сложность представляют производные матриц \mathbb{G}_{ij} по внутренним координатам, поскольку для произвольной системы выражения для этих матриц слишком громоздки, чтобы их можно было получить в явном виде. Однако зная их связь с матрицами функции Лагранжа, можно с помощью формул матричного анализа найти указанные производные. Например, для производных по внутренним координатам:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{11} &= -\mathbb{G}_{11} \left[\frac{\partial \mathbb{I}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbb{A}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1} \mathbb{A}^\top + \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \frac{\partial \mathbb{K}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1} \mathbb{A}^\top - \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \frac{\partial \mathbb{A}^\top}{\partial \mathbf{q}} \right] \mathbb{G}_{11} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{22} &= -\mathbb{G}_{22} \left[\frac{\partial \mathbb{K}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbb{A}^\top}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} + \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \frac{\partial \mathbb{I}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} - \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \frac{\partial \mathbb{A}}{\partial \mathbf{q}} \right] \mathbb{G}_{22} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{12} &= - \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{11} \right] \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} - \mathbb{G}_{11} \frac{\partial \mathbb{A}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1} + \mathbb{G}_{11} \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \frac{\partial \mathbb{K}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1}\end{aligned}\tag{10}$$

При этом матрицы функции Лагранжа \mathbb{K} , \mathbb{A} и \mathbb{I} могут быть легко получены для произвольной системы, как описано в главе 1 настоящей диссертации.

Другим важным аспектом классического моделирования спектров столкновительно-индуцированного поглощения является учет детального баланса. За счет разной заселенности начального и конечного состояния спектральная функция, полученная в результате квантово-механического моделирования, должна удовлетворять следующему условию:

$$J(-\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) J(\omega).\tag{11}$$

Классическая спектральная функция симметрична относительно нуля частоты из-за симметрии классических траекторий относительно обращения времени:

$$J_{\text{class}}(-\omega) = J_{\text{class}}(\omega). \quad (12)$$

Вследствие этого классическую спектральную функцию необходимо дополнительно подвергать так называемой процедуре десимметризации, чтобы она удовлетворяла условию (11). В литературе упоминается довольно большое число процедур десимметризации, каждая из которых лучше работает в том или ином случае. Опытным путем было установлено, что наилучшие результаты в рототрансляционной области при не слишком протяженных спектрах получаются при использовании десимметризации Шефилда:

$$J_d(\omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) J_{\text{class}}(\omega), \quad (13)$$

где J_d – десимметризованная спектральная функция, а J_{class} – результат чисто классического моделирования.

На Рис. 2 показаны расчетные и экспериментальные спектры N_2-N_2 на примере двух температур. Потенциальная и дипольная поверхность для расчета этих спектров была взята из работы⁸, где они использовались для получения того же спектра при помощи квантовой механики. Необходимо отметить существенную разницу между чисто классическим спектром, полученным в результате траекторного моделирования, и его десимметризованной версией, как показано слева на рис. 2. Для всех температур, для которых доступны экспериментальные данные, согласие между траекторными спектрами и экспериментальными данными находится на уровне согласия с результатами чисто квантово-механического моделирования, проделанного Т. Карманом и соавторами⁸. Необходимо отметить, что результаты квантово-механического моделирования доступны для всех температур только при восьми выбранных значениях частоты ввиду высокой вычислительной сложности данной процедуры, в то время как классический траекторный расчет может быть осуществлен с относительно небольшими затратами вычислительных ресурсов при любом шаге по температуре и частоте.

⁸Karman T. et al. // J. Chem. Phys. – 2015. – V. 142, no. 8. – p. 1-12.

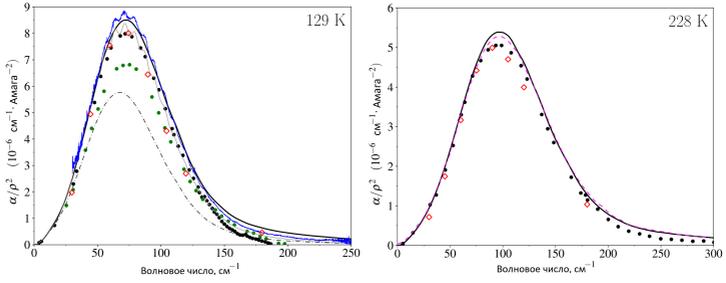


Рис. 2: Столкновительно-индуцированные спектры N_2-N_2 при некоторых температурах. Зелеными и черными кружками отмечены результаты измерений У. Буонтемпо и др.⁹ и И. Дагга и др.¹⁰. Голубой линией отмечены результаты измерений Э. Вишну и др.¹¹. Незакрашенными красными ромбами отмечены результаты расчетов Кармана и др.⁸, интерполированные к соответствующим значениям температур. Серой и малиновой прерывистой линией отмечены, соответственно, другие расчеты^{12,13}. Сплошной черной линией отмечены рассчитанные нами траекторные спектры, удовлетворяющие квантовому принципу детального баланса. Штрих-пунктирной линией на левом графике отмечен чисто классический результат.

Расчет спектра столкновительно-индуцированного поглощения для системы CO_2-Ar производился с использованием выражения (4), поскольку в данной системе, в отличие от пары N_2-N_2 , достаточно существенный вклад связанных состояний, которым нельзя пренебречь. Классическая динамика рассматривалась в лабораторной системе координат, в которой гамильтониан принимает следующий вид:

$$H = K + U = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{p_\Theta^2}{2\mu R^2} + \frac{p_\Phi^2}{2\mu R^2 \sin^2 \Theta} + \frac{p_\chi^2}{2I} + \frac{p_\eta^2}{2I \sin^2 \chi} + U(R, \Phi, \Theta, \eta, \chi), \quad (14)$$

где углы Φ, Θ задают положение вектора \mathbf{R} в пространстве, а углы φ и ϑ — соответственно, положение вектора, направленного вдоль молекулы CO_2 . Построение уравнений Гамильтона (8) в данном случае не представляет

⁹Buontempo U. et al. // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 63, no. 6. – p. 2570–2576.

¹⁰Dagg I. et al. // CJP – 1985. – V. 63, no. 5. – p. 625–631.

¹¹Karman T. et al. // Icarus – 2019. – V. 328 – p. 160–175.

¹²Borysov A. and Frommhold L. // ApJ – 1986. – V. 311 – p. 1043–1057.

¹³Bussery-Nonvault B. and Hartmann J.-M. // J. Chem. Phys. – 2014. – V. 140, no.5 – p. 054309.

сложности. Единственный момент, на который необходимо обратить внимание, заключается в том, что потенциальная и дипольная поверхности представляются в виде разложения во внутренних координатах. Поэтому для нахождения их производных по координатам лабораторной системы координат необходимо пользоваться связью двух разных систем углов между собой, которую можно найти, например, пользуясь формализмом матриц поворота.

Для получения количественно точных значений спектральной интенсивности необходимо учитывать некоторые особенности корреляционных функций дипольного момента для слабосвязанных систем. В частности, для некоторых систем, включая систему $\text{CO}_2\text{-Ar}$, при временах, стремящихся к бесконечности, сама корреляционная функция стремится к константе, не равной нулю:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = C_{\text{inf}} > 0. \quad (15)$$

Поскольку при использовании стандартного преобразования Фурье с аподизацией данные об этой константе будут утеряны, нами использовалась следующая схема: корреляционная функция разбивается на три участка:

$$C(t) = C_{\text{num}}(t) + C_{\text{tail}}(t) + C_{\text{inf}}. \quad (16)$$

C_{inf} обозначает константу, преобразование Фурье от которой равно дельта-функции. Для более гладкого перехода той части корреляционной функции, которая подвергается численному преобразованию Фурье, $C_{\text{num}}(t)$, к константе, средняя часть корреляционной функции интерполируется функцией Лоренца

$$C_{\text{tail}}(t) = \frac{a}{1 + b^2 t^2}, \quad (17)$$

преобразование Фурье от которой равно экспоненте:

$$\tilde{C}_{\text{tail}}(\nu) = \frac{a \exp(-2\pi c |\nu|/b)}{2b}. \quad (18)$$

Пик, соответствующий дельта-функции, добавляется к общему спектру в виде экспоненты с тем же параметром b , что и экспонента, соответствующая $C_{\text{tail}}(t)$. Оба этих пика центрированы на нулевой частоте и отвечают Q -ветви спектра. Результат численного преобразования Фурье от $C_{\text{num}}(t)$

дополнительно сглаживается при помощи локальных квадратичных аппроксимаций в окне с переменной шириной, которая увеличивается при росте частоты. Цель такого сглаживания – избавиться от остаточного шума, неизбежного в рамках расчета по Монте Карло, при этом сохраняя все существенные спектральные особенности.

Нами проведены расчеты спектральных профилей рототрансляционных спектров при помощи мультитемпературного подхода в интервале 200-400 К с шагом в 10 К. Результаты расчетов помещены в секцию, посвященную столкновительно-индуцированному поглощению, в спектроскопической базе данных HITRAN.

Рассчитанные спектры показаны на Рис. 3 совместно с экспериментальными данными при температуре 351 К в дальней ИК области, а также с микроволновыми измерениями при температуре 297.3 К. Существенным оказывается вклад истинно связанных димеров. Сравнение с данными микроволновых измерений показывает отличное согласие редуцированной спектральной функции $\tilde{J}(\nu) = \alpha(\nu)\nu^{-2}$ с результатами расчетов.

Третья глава посвящена расчету магнитно-дипольного и квадрупольного спектра в области $\nu_2 + \nu_3$ полосы молекулы CO₂. Спектр мономера CO₂ был впервые зарегистрирован при спектроскопическом исследовании атмосферы Марса в рамках миссии ExoMars в 2020 году¹⁹. Поскольку никогда ранее магнитно-дипольные колебательно-вращательные спектры не регистрировались в эксперименте, данная полоса привлекла широкое внимание различных исследовательских групп как с точки зрения эксперимента, так и с точки зрения теории. Возникла дискуссия относительно природы возникновения данной полосы²⁰, поскольку ранее в этой спектральной области была известна столкновительно-индуцированная полоса. Данная глава диссертации посвящена моделированию спектра магнитно-дипольного поглощения в области $\nu_2 + \nu_3$ колебания CO₂ с целью проверить

¹⁴Tonkov, M. in Tabisz G. and Neuman M. "Collision and Interaction Induced Spectroscopy" – Springer Science & Business Media, 2012

¹⁵Odintsova T. et al. // JQSRT – 2021. – V. 258 – p. 107400.

¹⁶Dagg I. et al. // CJP – 1974. – V. 52 – p. 973.

¹⁷Dagg I. et al. // CJP – 1986. – V. 64 – p. 1475.

¹⁸Maryott A. and Kryder S. // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 41, no. 6 – p. 1580–1582

¹⁹Trokhimovskiy A. et al. // A&A – 2020. – V. 639 – p. A142.

²⁰Kazakov K. and Viganin A. // Mol. Phys. – 2021. – V. 119, no. 12 – p. e1934581.

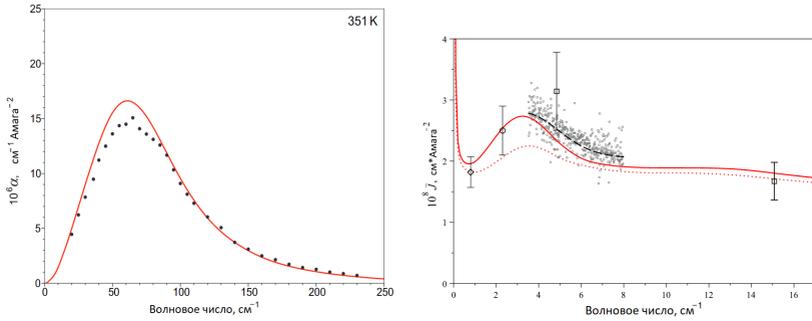


Рис. 3: (Слева) Спектр СИП для системы $\text{CO}_2\text{-Ag}$ при температуре 351K. Красными сплошными линиями показаны результаты наших траекторных расчетов. Черными кружками показаны результаты экспериментальных измерений¹⁴. (Справа) Приведенные спектральные функции для $\text{CO}_2\text{-Ag}$. Красные сплошная и прерывистая линии демонстрируют результаты траекторных расчетов при температуре $T = 297.3$ K. Сплошная линия относится к полному фазовому пространству, а прерывистая линия – к области фазового пространства, из которого исключены истинно связанные димеры. Данные современных микроволновых измерений¹⁵ показаны серыми кружками, короткая черная прерывистая кривая показывает аппроксимацию измеренных значений методом наименьших квадратов. Результаты более ранних экспериментальных измерений показаны следующими символами: \circ ¹⁶ \square ¹⁷, \diamond ¹⁸.

изначальное предположение, высказанное в литературе, относительно природы наблюдаемого в эксперименте спектра.

Поскольку ранее колебательно-вращательные спектры магнитно-дипольного поглощения не исследовались теоретически для многоатомных молекул, необходимо было сформулировать теоретический аппарат для их моделирования. Магнитный момент для системы заряженных частиц выглядит следующим образом:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (19)$$

где q_i , \mathbf{r}_i и $\dot{\mathbf{r}}_i$ – заряд, радиус-вектор и скорость i -й частицы, соответственно. Особенностями магнитного момента по сравнению с электрическими моментами (такими как квадрупольный или дипольный электрические моменты) является тот факт, что магнитный момент – динамическая характеристика, то есть он возникает за счет движения системы зарядов, а

не вследствие их статического распределения. При рассмотрении интенсивности переходов, порождаемых электрическими операторами (такими как электрические дипольный и квадрупольный моменты и т.д.), мы можем выделить три пути проявления в спектре связи между различными типами движения. Первые два случая связаны с кинетической и потенциальной частью гамильтониана, то есть с динамикой молекулы, когда различные координаты в волновых функциях связываются друг с другом нефакторизуемым образом. Примером могут служить кориолисово взаимодействие и ангармонизм. Оставшийся случай относится к самой форме электрического оператора, когда различные молекулярные координаты связываются за счет его собственной ангармоничности. Иными словами, данный эффект связан с различным распределением зарядов в молекуле в различных её геометрических конформациях. При рассмотрении переходов, возникающих в магнитно-дипольном приближении, помимо указанных выше механизмов, может наблюдаться еще один. Поскольку магнитный момент возникает в системе за счет движений зарядов, то каждому типу движений в молекуле будет соответствовать свой собственный вклад в магнитный момент, каждый из которых также будет обладать собственной локальной ангармоничностью, связанной с распределением зарядов при изменении конфигурации. Таким образом, при описании переходов в колебательной полосе мы также должны учитывать, например, магнитный момент, порожденный полным вращением молекулы.

С формальной точки зрения этот аспект можно представить следующим образом. Поскольку магнитный момент – функция антисимметричная относительно обращения времени, поверхность магнитного момента некоторой молекулярной системы будет не только функцией координат атомов, но и их скоростей (импульсов, $p_{\alpha,i}$):

$$m_j = \sum_{\alpha,i} \frac{\partial m_j}{\partial p_{\alpha,i}} p_{\alpha,i}. \quad (20)$$

Здесь α перечисляет атомы, а i – обозначает одно из x, y или z . Производная $\frac{\partial m_j}{\partial p_{\alpha,i}}$ – функция координат всех атомов.

Таким образом, магнитный момент можно разделить на две составляющие:

$$m_j = \frac{\mu_N}{\hbar} \sum_i g_{ji} J_i + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial m_j}{\partial p_i} p_i. \quad (21)$$

Первая сумма здесь представляет из себя вращательную часть полного магнитного момента, где g_{ji} – компоненты вращательного g -тензора, а J_i – компоненты углового момента, а вторая – колебательную часть, которая может быть рассчитана при помощи так называемых атомно-аксиальных тензоров (ААТ).

Интенсивность спектральной линии в магнитно-дипольном спектре задается следующим выражением:

$$S_{fi} = I_a \frac{8\pi^3 g_i \nu_{fi}}{3 \hbar Q(T)} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{fi}}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) P_{fi}, \quad (22)$$

где I_a – коэффициент распространенности изотополога, $Q(T)$ – молекулярная сумма по состояниям, E_i – энергия начального состояния, g_i – статистический вес начального состояния и P_{fi} – квадрат матричного элемента магнитного момента перехода:

$$\begin{aligned} P_{fi} &= \sum_{a=x,y,z} |\langle J'M'n' | m_a^{\text{SF}} | JMn \rangle|^2 = \\ &= \sum_{\Omega=-1,0,1} |\langle J'M'n' | m_{\Omega}^{\text{SF}} | JMn \rangle|^2, \end{aligned} \quad (23)$$

где m_a^{SF} и m_{Ω}^{SF} – декартовы и сферические компоненты оператора магнитного момента, соответственно; J , M и n – соответственно, квантовые числа полного углового момента и его проекции на лабораторно-фиксированную ось Z , а также квантовое число, отвечающее колебательно-вращательному уровню в рамках фиксированного набора $\{J, M\}$.

Рассматривая отдельно вращательную и колебательную составляющие в (21), и преобразуя выражение (23) с использованием формализма сферических тензоров, можно получить выражения для расчета силы линии в спектре магнитно-дипольного поглощения исходя из вращательного g -тензора и производных магнитного момента по импульсам, сопряженным нормальным координатам.

Поверхность вращательного g -тензора была рассчитана методом CCSD(T) в базе aug-cc-pVDZ с применением Лондоновских калибровочно-независимых атомных орбиталей в программном пакете CFOUR,

поверхность атомных аксиальных тензоров – в пакете Dalton методом RHF с использованием базиса aug-cc-pVTZ.

В области $\nu_2+\nu_3$ колебания молекулы CO_2 также наблюдается сравнимый по интенсивности квадрупольный спектр. Интенсивность в квадрупольном спектре поглощения представляется следующим образом:

$$S_{if}^{\text{quad}} = I_a \frac{A_{if}}{8\pi c\nu^2} \frac{g_f e^{-\beta E_i} (1 - e^{-\beta\nu})}{Q(T)}, \quad (24)$$

где коэффициент Эйнштейна задается следующим образом:

$$A_{if} = \frac{32\pi^6 \nu^5}{5h} \frac{g_i P_{if}}{g_f},$$

а вероятность перехода

$$P_{if} = \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} |\langle J'M'n' | Q_{\alpha\beta}^{SF} | JMn \rangle|^2. \quad (25)$$

При помощи рассчитанной поверхности квадрупольного момента молекулы CO_2 методом CCSD(T) в базисе aug-cc-pVTZ был рассчитан спектр квадрупольного поглощения в области составного колебания $\nu_2+\nu_3$. Сравнение результатов нашего расчета с предыдущим расчетом²¹ показывает, что они отличаются примерно на 40%, при этом согласие с результатами экспериментов улучшается с 30% до порядка 8%. На примере расчета чисто вращательных линий CO_2 и H_2 показано, что, вероятнее всего, в предыдущем расчете были допущены неточности, связанные с пересчетом декартовых компонент тензора квадрупольного момента в сферические, а также связанные с используемым соглашением при определении функции квадрупольного момента.

На рис. 4 представлен рассчитанный спектр в области $\nu_2+\nu_3$ колебания молекулы CO_2 , который включает в себя вклад квадрупольного и магнитно-дипольного поглощения, в сравнении с экспериментальными данными, полученными путем Фурье-спектроскопии, а также при помощи высокочувствительного метода лазерной спектроскопии с оптической обратной связью (optical-feedback-cavity enhanced absorption spectroscopy, OFCEAS). Как мы видим, наблюдается хорошее согласие нашего расчета с результатами экспериментальных измерений.

²¹Yachmenev A. et al. // J. Chem. Phys. – 2021. – V. 154, no. 21 – p. 211104.

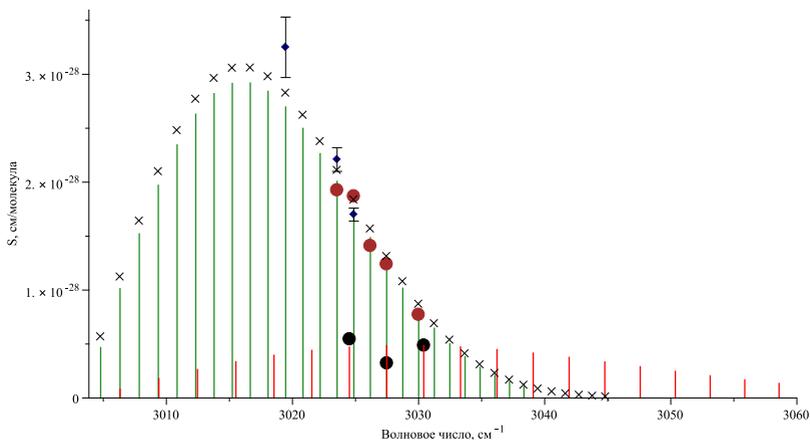


Рис. 4: Магнитно-дипольный и квадрупольный спектр в области R-ветви, рассчитанный в рамках настоящего исследования, показан в сравнении с измерениями OFCEAS²² (черные кружки – S-линии, коричневые кружки – R-линии) и Фурье-спектроскопией²³ (ромбы), а также данными из базы HITRAN²⁴ (крестики).

В **заключении** приведены основные результаты работы:

1. Получены выражения для точной классической функции Лагранжа произвольной системы, состоящей из двух жестких волчков, в молекулярной системе отсчета. Представлена схема численного нахождения функции Гамильтона и её производных по координатам и импульсам на основании полученной функции Лагранжа.
2. Впервые предложена схема генерации начальных условий для траекторной динамики как в молекулярной, так и в лабораторной системах отсчета для произвольной молекулярной системы, состоящей из двух жестких волчков. На первом этапе начальные условия генерируются при помощи аналитических распределений в приближении нулевого потенциала взаимодействия. На втором этапе при помощи выборки с отклонением получают начальные условия для системы с учетом анизотропного потенциала взаимодействия.

²²Fleurbaey H. et al. // JQSRT – 2021. – V. 266 – p. 107558.

²³Borkov Yu. et al. // J. Mol. Spectrosc – 2021. – V. 376 – p. 111418.

²⁴Karlovets, E. et al. // JQSRT – 2021. – V. 276 – p. 107896.

3. Впервые предложена схема расчета преобразования Фурье корреляционной функции дипольного момента столкновительных комплексов и слабосвязанных димеров, учитывающая поведение корреляционной функции при больших временах. Правильный учет асимптотики корреляционной функции оказывается важен для корректного описания спектральной функции при малых частотах (до 10 см^{-1}), что необходимо для сравнения с данными микроволновых измерений.
4. Впервые предложена схема расчета корреляционной функции дипольного момента, позволяющая получать спектральные профили столкновительно-индуцированного поглощения для серии температур с использованием одного и того же массива классических траекторий. Данный подход позволяет значительно увеличить скорость теоретического моделирования спектров СИП для широкого интервала температур без существенной потери точности расчетов.
5. С использованием формализма сферических тензоров впервые получены выражения для расчета интенсивности колебательно-вращательных спектров в магнитно-дипольном приближении для линейных многоатомных молекул.
6. С использованием рассчитанных *ab initio* поверхностей вращательного g-тензора и атомных аксиальных тензоров впервые построен теоретический спектр магнитно-дипольного поглощения в области $\nu_2 + \nu_3$ составного колебания молекулы CO_2 .

Список опубликованных по теме диссертации работ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (физико-математические науки):

1. Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Comprehensive classical analysis of partition function and some observables for weakly interacting polyatomic dimers // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – Vol. 149, no 19. – P. 194304-1 – 194304-9. (JIF WoS: 3.488)
2. Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V. and Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and *ab initio* potential and induced dipole surfaces. I. Case study of N₂–N₂ rototranslational band // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – Vol. 151, no. 19. – P. 194106-1 – 194106-13. (JIF WoS: 3.488)
3. Odintsova T.A., Serov E.A., Balashov A.A., Koshelev M.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Tretyakov M.Yu, Filippov N.N., Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. CO₂–CO₂ and CO₂–Ar continua at millimeter wavelengths // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2021 – Vol. 258. – P.107400-1 – 107400-10. (JIF WoS: 2.468)
4. Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Y.N., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and *ab initio* potential and induced dipole surfaces. II. CO₂–Ar rototranslational band including true dimer contribution // The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155, no. 6. – P. 064301-1 – 064301-17. (JIF WoS: 3.488)
5. Chistikov D.N. Magnetic dipole and quadrupole transitions in the $v_2 + v_3$ vibrational band of carbon dioxide // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 158, no. 13. – P. 134307-1 – 134307-14. (JIF WoS: 3.488)