

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Финенко Артём Андреевич

**Моделирование инфракрасных спектров
столкновительно-индуцированного поглощения методом
классических траекторий**

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 имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

Петров Сергей Владимирович

кандидат физико-математических наук

Вигасин Андрей Алексеевич

доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Иванов Сергей Викторович

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт фотонных технологий РАН Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН, лаборатория лазерной диагностики в экологии и биомедицине, ведущий научный сотрудник

Черепанов Виктор Николаевич

доктор физико-математических наук, доцент, Физический факультет федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий кафедрой оптики и спектроскопии

Асфин Руслан Евгеньевич

кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра молекулярной спектроскопии, доцент

Защита состоится «15» 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/014.3/2651>.

Автореферат разослан « » октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



М. И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности. Современные теоретические методы расчета молекулярных спектров все в большей степени опираются на использование высокоточных характеристик, полученных методами квантовой химии. В общем плане построение моделей функции потенциальной энергии является фундаментальной научной задачей, решение которой широко востребовано для моделирования термодинамических, кинетических и спектральных свойств атомных и молекулярных систем. Актуальные прикладные задачи молекулярной физики требуют знания функции потенциальной энергии в широком диапазоне межатомных расстояний с высокой точностью, вследствие чего возникает необходимость в развитии гибких и производительных моделей для ее представления. Значения потенциальной энергии могут быть, в принципе, получены «на лету» путем неэмпирического расчета электронной структуры в конфигурациях, возникающих на последовательных итерациях расчета динамики. Однако вычислительная сложность такого подхода накладывает серьезные ограничения на точность предсказываемых величин. Построение аналитических моделей поверхности потенциальной энергии на основании набора значений энергии в заранее выбранных точках конфигурационного пространства является альтернативным подходом. Моделирование динамики молекулярных систем для прецизионного предсказания физико-химических свойств может быть выполнено при наличии эффективной аналитической модели функции энергии в представляющей интерес области конфигурационного пространства.

Модели поверхностей энергии и дипольного момента слабосвязанных молекулярных пар позволяют предсказывать спектральные свойства и термодинамические параметры реальных газов. При разработке моделей свойств слабосвязанных систем необходимо учитывать ряд характерных особенностей. Внутри- и межмолекулярные движения ядер в слабосвязанной паре отличаются по скорости и амплитуде, что позволяет произвести разделение степеней свободы, схожее с приближением Борна-Оппенгеймера. Межмолекулярные движения большой амплитуды, характеризующиеся изменением радиальной и угловых координат, происходят в тех частях потенциальной поверхности, в которых, как правило, имеется несколько минимумов, разделенных лишь небольшими барьерами. В зависимости от структуры взаимодействующих мономеров, потенциальные и дипольные поверхности характеризуются угловой анизотропией, имеющей различную степень выраженности. Нежесткость структуры слабосвязанных пар обуславливает необходимость построения полной поверхности потенциала для моделирования физико-химических свойств.

Другим важным аспектом свойств слабосвязанных систем является асимптотическое поведение в области больших межмолекулярных расстояний. Динамика рассеяния при малых трансляционных энергиях, а также моделирование эффекта столкновительно-индуцированного поглощения, чувствительны к точности описания асимптотического поведения потенциала и дипольного момента.

Естественной структурой модели потенциала и дипольного момента слабосвязанных систем является обобщенное разложение в сферических функциях, зависящих от ориентации обоих мономеров и межмолекулярной оси, в котором коэффициенты зависят от радиальной переменной (а также от переменных, описывающих внутримолекулярные колебательные степени свободы). Такая форма модели позволяет адекватно описать дальнедействующее асимптотическое поведение рассматриваемого свойства. Кроме того, модель обладает линейностью относительно коэффициентов разложения, являющихся варьируемыми параметрами модели, что облегчает их нахождение при помощи процедуры оптимизации. Однако, прямое применение модели углового разложения для слабосвязанной системы с большим числом угловых степеней свободы или со значительной анизотропией является затруднительным, в связи с необходимостью использовать базисные наборы угловых функций колоссальных размеров. Для построения поверхностей свойств систем с большим числом угловых координат имеется потребность в развитии вычислительных техник для сокращения длины углового разложения и выбора таких конфигураций для проведения расчетов электронной структуры, которые позволили бы эффективно определить параметры модели.

В последние годы значительные успехи были достигнуты в построении машинно-обучаемых поверхностей потенциала на основании набора энергий, рассчитанных *ab initio* в референсных геометриях. Основными компонентами машинно-обучаемого потенциала являются отображение атомной конфигурации в набор подходящих дескрипторов и последующее их преобразование в предсказываемое свойство посредством одного из методов машинного обучения, например, регрессией гауссовского процесса или полносвязной нейронной сетью. Машинно-обучаемые потенциалы рассматривают различные компоненты потенциальной энергии, такие как изменения величин длин связи и валентных углов, дисперсионные взаимодействия и пр., единообразно, основываясь на взаимном расположении атомов, что существенно отличает их от классических силовых полей. Аналогичное универсальное рассмотрение в слабосвязанных системах позволяет единообразно описывать зависимость энергии и других свойств от меж- и от внутримолекулярных координат.

Фундаментальные симметрии поверхности потенциальной энергии, такие как инвариантность относительно трансляций и вращений системы как целого, а также относительно перестановок одинаковых ядер, могут быть учтены в наборе дескрипторов или за счет структурных особенностей модели. Важным малоизученным аспектом машинно-обучаемых моделей является возможность точного описания асимптотического поведения при больших межмолекулярных расстояниях.

Спектры плотных газов и газовых смесей отличаются от спектров тех же газов, наблюдаемых при низких плотностях. При умеренной плотности газа наблюдаются обычные разрешенные вращательные, колебательно-вращательные и электронные полосы, интенсивность которых линейно возрастает с увеличением плотности. При повышенных плотностях в спектрах некоторых газов проявляются новые полосы поглощения, запрещенные для изолированных молекул, интенсивность которых пропорциональна квадрату плотности. Возникающие полосы обусловлены ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями двух молекул, которые образуют пролетные или связанные молекулярные пары. Во время столкновений индуцируются мгновенные дипольные моменты, ответственные за возникающий спектр. В отличие от спектров изолированных молекул, в которых происходят переходы между колебательно-вращательными состояниями связанной системы, в индуцированном спектре, как правило, доминируют переходы между несвязанными состояниями. Время жизни пары во время столкновения составляет примерно $10^{-14} \div 10^{-12}$ с, поэтому линии соответствующего спектра значительно шире линий изолированных мономеров. В газах, состоящих из молекул, не имеющих постоянного дипольного момента, таких как H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , возникающие полосы обычно называют полосами столкновительно-индуцированного поглощения (СИП). Спектры связанных димеров и метастабильных пар во многих случаях накладываются на континуальный спектр, выделяясь на гладком континуальном профиле, порождая свободными парами.

Столкновительно-индуцированное поглощение играет существенную роль в радиационном переносе в плотных планетных атмосферах. Максимум излучения поверхности планеты с температурой около 300 К расположен в дальнем инфракрасном диапазоне. Частично это излучение поглощается нижними слоями атмосферы, и, так как основные атмосферные газы состоят из инфракрасно-неактивных молекул, индуцированное поглощение вносит вклад в величину парникового эффекта вдали от насыщенных, но узких линий изолированных мономеров. Водяной пар обуславливает большую часть атмосферного поглощения и парникового эффекта атмосферы

Земли. В спектральных окнах, располагающихся между полосами и линиями поглощения, доминирующей компонентой поглощения атмосферы является континуум водяного пара, имеющий схожую с индуцированным поглощением физическую природу.

Исследования индуцированного поглощения имеют значение не только для понимания радиационных процессов, происходящих в атмосфере Земли, но и на других астрофизических объектах, обладающих плотными атмосферами. Так, радиационный баланс атмосфер планет-гигантов практически плотностью определяется СИП водорода. Поглощение, вызванное взаимодействием молекулярных пар с участием азота (например, $\text{CH}_4\text{-N}_2$, $\text{N}_2\text{-N}_2$ и $\text{N}_2\text{-H}_2$), учитывается при моделировании атмосферы Титана. При исследованиях атмосфер Венеры, Марса и экзопланет с выраженной вулканической активностью необходим учет поглощения молекулярных пар с участием CO_2 . Для создания атмосферных и астрофизических моделей радиационного переноса создан специальный раздел спектроскопической базы данных HITRAN, посвященный каталогизации параметров СИП. В связи с разнообразием термодинамических условий в (экзо)планетных атмосферах существует потребность в знании спектров СИП в широких температурных и спектральных интервалах. Экспериментальные исследования спектров СИП могут быть проведены лишь в ограниченных температурных и спектральных диапазонах, в связи с чем возникает необходимость в их достоверном теоретическом моделировании.

Одним из теоретических подходов к моделированию индуцированных спектров, основанных на классическом рассмотрении динамики слабосвязанной системы, является метод классических траекторий. Впервые этот метод был успешно применен для расчета спектров СИП в работе И. А. Буряка и др. (2014). Для многоатомных молекул возможности этого метода были продемонстрированы в работе Н. Н. Филиппова и др. (2017) и чуть позже в серии работ Д. Н. Чистикова, автора настоящей диссертации и соавторов (с 2018 и до настоящего времени), в которых использовались наиболее адекватные модели многомерных поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, а также различные процедуры коррекции детального баланса, называемые десимметризациями. Показано, что применение развитых моделей потенциальных и дипольных поверхностей позволяет с высокой степенью достоверности моделировать индуцированные спектры, не прибегая к использованию эмпирических параметров.

Целью данной работы является развитие универсальных методов построения гладких и высокоточных аппроксимаций *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента слабосвязанных

комплексов и их внедрение в расчеты спектров столкновительно-индуцированного поглощения в рамках классического формализма для количественного описания радиационных свойств атмосфер астрофизических объектов. **Объектами исследования** являются молекулярные пары $\text{CH}_4\text{--N}_2$, $\text{N}_2\text{--N}_2$ и $\text{N}_2\text{--Ar}$. **Предметом исследования** являются методы построения производительных представлений потенциальных и дипольных поверхностей слабосвязанных систем на основании *ab initio* данных, позволяющих проводить расчеты термодинамических и спектральных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и индуцированного дипольного момента для систем $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и $\text{N}_2\text{--Ar}$ методами квантовой химии.
2. Разработка для систем $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и $\text{N}_2\text{--Ar}$ аналитических представлений поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента в широком диапазоне межмолекулярных расстояний, обладающих правильной асимптотикой.
3. Развитие машинно-обучаемых моделей поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, зависящих как от межмолекулярных, так и от внутримолекулярных степеней свободы.
4. Верификация моделей поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента для систем $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и $\text{N}_2\text{--Ar}$ путем сравнения расчетных температурных зависимостей второго вириального коэффициента и нулевого и второго спектральных моментов с экспериментальными величинами.
5. Расчет спектральных профилей рототрансляционных полос $\text{N}_2\text{--Ar}$ и $\text{CH}_4\text{--N}_2$ траекторным методом в рамках приближения жестких мономеров.
6. Расчет индуцированной полосы $\text{N}_2\text{--Ar}$ в области $4.3 \mu\text{m}$ траекторным методом при помощи полноразмерных машинно-обучаемых поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента.

Научная новизна. В работе впервые:

1. На основании неэмпирических расчетов электронной структуры построены модели поверхностей индуцированного дипольного момента для

систем $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и $\text{N}_2\text{--Ar}$, позволившие рассчитать спектры столкновительно- индуцированного поглощения.

2. Для построения поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента слабосвязанных систем применен метод квадратур Соболева.
3. Выполнены расчеты индуцированных спектров методом классических траекторий с использованием машинно-обучаемых моделей поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, учитывающих внутримолекулярные степени свободы.
4. Оценен вклад внутримолекулярных степеней свободы в рассчитанные величины смешанного второго вириального коэффициента пары $\text{CH}_4\text{--N}_2$.
5. С использованием рассчитанных траекторным методом спектров индуцированного поглощения $\text{N}_2\text{--N}_2$ и $\text{CH}_4\text{--N}_2$ получены модельные спектры светимости для условий атмосферы Титана, находящиеся в близком согласии с астрофизическими наблюдениями, выполненными зондом «Кассини».

Теоретическая и практическая значимость настоящей работы заключается в том, что она позволила сделать значительный шаг на пути адекватного моделирования сложного физического явления – столкновительно-индуцированного поглощения. Являясь типичным примером континуального поглощения, СИП играет важную роль в радиационном переносе излучения в планетных атмосферах и, как следствие, в формировании климата планет. Развитые в настоящей работе подходы к построению многомерных поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента позволили проводить неэмпирическое моделирование спектров СИП для молекулярных пар, ранее неподдававшихся подобному расчету ввиду своей сложности. Профили индуцированного поглощения $\text{CH}_4\text{--N}_2$, рассчитанные в рамках настоящей работы, были использованы для моделирования светимости атмосферы Титана, исследованной зондом «Кассини». В последнем обновлении специального раздела базы данных HITRAN по индуцированному поглощению включены данные, полученные с участием автора диссертации.

Методология и методы исследования. Для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия и индуцированного дипольного момента применялись одноконфигурационные методы связанных кластеров CCSD(T)

и CCSD(T)-F12. Были учтены компенсационные поправки для учета суперпозиционной ошибки базисного набора, а погрешность полученных значений энергии и диполя, связанная с неполнотой базисного набора, была оценена путем экстраполяции к бесконечному базисному набору. Для построения базисов угловых функций, использованных для построения моделей поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, применялся аппарат теории сферических функций и методы теории представлений. Алгоритмы для построения описанных базисов были реализованы в математической аналитической среде Maple, а модели поверхностей были реализованы на языках программирования C/C++ с использованием библиотек численных процедур GNU Scientific Library (GSL) и линейной алгебры Eigen. При построении машинно обучаемых моделей поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента был использован программный пакет MSA, позволивший нам найти функциональный вид задействованных перестановочно-инвариантных многочленов. Нейросетевые модели PIP-NN были реализованы на языке программирования Python, и их параметры были обучены при помощи библиотеки PyTorch. Траекторный подход к расчету индуцированного спектра состоит из следующих этапов: генерации начальных условий согласно распределению Больцмана, расчета массива классических траекторий путем решения уравнений Гамильтона, накопления оценки Монте Карло корреляционной или спектральной функции (в зависимости от выбранного варианта расчета) по рассчитанному ансамблю и, наконец, расчета бинарного коэффициента поглощения. Расчет температурных зависимостей нулевого и второго спектральных моментов преследует две цели. С одной стороны, при сравнении теоретических и экспериментальных значений спектральных моментов могут быть сделаны выводы о качестве развитых моделей потенциальной энергии и дипольного момента. При температурах, для которых отсутствуют экспериментальные данные, теоретические значения спектральных моментов могут быть использованы для оценки интенсивности индуцированного поглощения. С другой стороны, спектральные моменты были использованы для оценки сходимости процедуры Монте Карло расчета спектральных профилей. С вычислительной точки зрения, расчет спектральных моментов по фазовому пространству представлял собой расчет многомерного интеграла по межмолекулярным степеням свободы. Для проведения вычислений была использована вариация VEGAS адаптивного метода Монте Карло.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Приведение по симметрии угловых функций в сочетании с квадратурными сетками типа Соболева соответствующей симметрии оказывается эффективным вычислительным подходом для построения поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента слабосвязанных комплексов в приближении жестких мономеров.
2. Машинно-обучаемые модели, использующие перестановочно-инвариантные многочлены в качестве промежуточного представления, позволяют с высокой точностью описать энергию и дипольный момент слабосвязанных систем в зависимости от внутренних степеней свободы мономеров и в широком диапазоне межмолекулярных расстояний, что делает возможным их использование в задаче моделирования индуцированного поглощения с позиций классического формализма.
3. Спектры индуцированного поглощения, рассчитанные методом классических траекторий в сочетании с комбинированной схемой десимметризации, позволяют с высокой точностью описать экспериментальные спектры светимости планетных атмосфер в дальней инфракрасной области.

Достоверность результатов исследования обеспечена корректностью компьютерного моделирования, согласованностью полученных результатов с доступными на данный момент результатами экспериментальных и теоретических исследований, а также тем, что выводы, сформулированные в диссертации, прошли квалифицированную апробацию на международных научных конференциях и были опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были представлены в качестве устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Хельсинки, Финляндия, 2017), XXIV и XXV международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, Россия 2017, 2018), 25th International Conference on High Resolution Molecular spectroscopy (Бильбао, Испания 2018), XI Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн (Нижний Новгород, Россия 2019), XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Нижний Новгород, Россия 2019), American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting (Сан-Франциско, США 2020, Новый Орлеан, США 2021),

International Symposium on Molecular Spectroscopy (Урбана-Шампейн, США 2021), 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Кельн, Германия 2021), 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Прага, Чехия 2022), XXIX Международный Симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Москва, Россия 2023), XX Международный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Иркутск, Россия 2023).

Личный вклад. Модели поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, представленные в диссертации, развивались автором лично. Автором предложено использование метода собственных функций и квадратур Соболева для построения гладких аппроксимаций *ab initio* значений энергии и дипольного момента. Автором предложено применение перестановочно-инвариантных многочленов в качестве промежуточного представления для машинно-обучаемых моделей потенциалов и дипольных поверхностей слабосвязанных систем. Построенные модели поверхностей потенциальной энергии и индуцированного диполя были внедрены автором в программное обеспечение для расчета индуцированных спектров методом классических траекторий, созданное Д. Н. Чистиковым. Критический анализ промежуточных и конечных результатов, а также подготовка материалов к публикации проводились совместно с соавторами. Вклад автора в работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим в части развития и реализации представлений поверхностей потенциальной энергии и индуцированного диполя. В работе по последнему обновлению базы данных HITRAN¹ вклад автора в разделе, посвященном индуцированному поглощению, является определяющим.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 4 статьях общим объемом 11 печатных листов, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах 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, пяти глав, заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы из 235 наименований и двух приложений. Работа изложена на 185 страницах и включает 38 рисунков и 13 таблиц.

¹Gordon I. E. *et al.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2022. – Vol. 277. – P. 107949-1 - 107949-82.

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.

В первой главе рассмотрены общие аспекты расчета энергии и дипольного момента слабосвязанных молекулярных пар методами квантовой химии и рассмотрено представление этих свойств в виде рядов по угловым функциям, зависящих от взаимной ориентации мономеров. Энергия взаимодействия V_{2b} двух мономеров A и B определяется как разность между энергией димера V_{AB} и энергиями изолированных мономеров V_A и V_B :

$$V_{2b} = V_{AB} - V_A - V_B, \quad (1)$$

Аналогично, индуцированный дипольный момент определяется выражением

$$\mu_{2b} = \mu_{AB} - \mu_A - \mu_B, \quad (2)$$

где μ_{AB} , μ_A и μ_B – дипольные моменты димера и изолированных мономеров. Межмолекулярные взаимодействия, приводящие к стабилизации энергии димера и индукции дипольного момента, обусловлены несколькими механизмами, имеющими классическую и квантовомеханическую природу. Так, при больших межмолекулярных расстояниях доминируют взаимодействия, связанные с поляризацией в электрическом поле молекулы-партнера, что может быть описано в рамках классического мультипольного разложения. При промежуточных межмолекулярных расстояниях значительный вклад вносят дисперсионные взаимодействия, а при экстремальном сближении доминирует обменное взаимодействие, вызванное перекрыванием электронных оболочек мономеров. Наиболее точные квантово-химические оценки свойств слабосвязанных систем могут быть получены при помощи метода связанных кластеров (CCSD(T), CCSDT, ...), который позволяет на высоком уровне теории учесть эффекты электронной корреляции. Однако расчеты свойств слабосвязанных комплексов затруднены медленной сходимостью по размеру базисного набора, что вызывает необходимость в применении уточняющих схем и методов, обладающих более быстрой сходимостью. С этой целью применяются базисные наборы, дополненные межсвязевыми функциями, явнокоррелированные методы связанных кластеров (в вариации CCSD(T)-F12), а также схемы экстраполяции оценок, полученных по серии систематически увеличивающихся

базисных наборов, среди которых выделим двух-точечную схему¹

$$E_X = E_{\text{CBS}} + c_1 X^{-3} \quad (3)$$

и трех-точечную схему²

$$E_X = E_{\text{CBS}} + c_1 e^{-(X-1)} + c_2 e^{-(X-1)^2}, \quad (4)$$

где E_X и E_{CBS} – энергия, полученная с использованием базисного набора с кардинальным числом X , и экстраполированная оценка энергии, а c_1 и c_2 суть параметры схемы.

В разделе 1.3 рассмотрен ряд в угловых функциях для свойства Q ранга J слабосвязанной пары A - B в приближении жестких мономеров:

$$Q_m^J(R, \zeta, \zeta_A, \zeta_B) = \sum_{\{\Lambda\}} A_{\{\Lambda\}}(R) T_{\{\Lambda\}m}^J(\zeta, \zeta_A, \zeta_B), \quad (5)$$

где функции T^J являются обобщением сферических функций³, образующих базис углового пространства взаимных ориентаций мономеров. Набор квантовых чисел угловых моментов и их проекций $\Lambda = (\Lambda(L), \Lambda(K)) = (L_A, L_B, L, \lambda, K_A, K_B)$ параметризует угловые функции. Проекция вектора углового момента \mathbf{L}_A мономера A на оси z и Z лабораторной и подвижной системы координат, соответственно, обозначены через M_A и K_A . Аналогично проекции вектора \mathbf{L}_B обозначены через M_B и K_B . Магнитное квантовое число, соответствующее вектору $\mathbf{L} = \mathbf{L}_A + \mathbf{L}_B$, обозначено через M_{AB} . Квантовое число λ и соответствующее магнитное число M относятся к угловому моменту $\boldsymbol{\lambda}$ эффективного квази-двухатомного фрагмента, соединяющего центры масс мономеров A и B . Соответствующее квантовое число и проекция на лабораторную ось z полного углового момента $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \boldsymbol{\lambda}$ обозначаются через J и m , соответственно.

Симметричные свойства тензора $Q_m^J(R, \zeta, \zeta_A, \zeta_B)$ в рамках группы молекулярной симметрии слабосвязанной пары накладывают ограничения на радиальные коэффициенты $A_{\{\Lambda\}}(R)$ ряда (5). Потенциальная энергия преобразуется согласно полносимметричному представлению, в то время как каждая из сферических компонент вектора индуцированного дипольного момента является псевдоскаляром, то есть, преобразуется согласно такому одномерному представлению группы, для которого характер $\chi = +1$ для перестановок ядер и $\chi = -1$ для операций, являющихся композицией перестановки ядер

¹Bak K. L. et al. // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112. – p. 9229-9242.

²Peterson K. A. et al. // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 100. – p. 7410-7415.

³van der Avoird A. // Top. Curr. Chem. – 1980. – V. 93. – p. 1-51.

с пространственной инверсией. Так как функции, принадлежащие разным неприводимым представлениям ортогональны, то ряд (5) может быть записан в терминах функций, относящихся к инвариантному подпространству того же представления Γ , что и рассматриваемый тензор Q^J :

$$Q^{(J;\Gamma)} = \sum_{\Lambda(L)} B_{\Lambda(L)}^{(J;\Gamma)}(R) |\Lambda(L)\rangle^{(J;\Gamma)}, \quad (6)$$

где кет-вектор обозначает нормированную комбинацию угловых функций $T_{\{\Lambda\}m}^J$, преобразующуюся по неприводимому представлению Γ . В разделе 1.4 на примере системы, состоящей из атома и симметричной двухатомной молекулы, рассмотрено преобразование ряда (5) к форме (6) для потенциала

$$V(R, r, \vartheta) = \sum_{\lambda=0,2,\dots} \frac{2\lambda+1}{4\pi} B_{\lambda}(R, r) P_{\lambda}(\cos \vartheta) \quad (7)$$

и дипольного момента

$$\begin{aligned} \mu_Z^{(1)}(R, r, \vartheta) &= \sum_{\lambda=0,2,\dots} C_0^{\lambda}(R, r) P_{\lambda}(\cos \vartheta), \\ \mu_X^{(1)}(R, r, \vartheta) &= \sum_{\lambda=2,4,\dots} C_1^{\lambda}(R, r) P_{\lambda}^1(\cos \vartheta), \end{aligned} \quad (8)$$

где через P_{λ} и P_{λ}^1 обозначены полиномы и присоединенные функции Лежандра.

В разделе 1.5 рассмотрен подход с проведением квантово-химических расчетов в узлах квадратур Гаусса-Лежандра по угловой координате ϑ для вычисления радиальных коэффициентов рядов для потенциала и дипольного момента по квадратурным суммам. Далее представлен литературный обзор *ab initio* и полуэмпирических поверхностей потенциальной энергии для системы N_2 -Ar. В таблице 1 приведены результаты квантово-химического расчета электронной структуры N_2 -Ar, полученные в пакете MOLPRO. Неэмпирические расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия и дипольного момента были выполнены одноконфигурационным методом связанных кластеров CCSD(T), а также явнокоррелированным вариантом CCSD(T)-F12 с корреляционно-согласованными базисами семейства Даннинга. Данные, представленные в таблице, показывают, что метод CCSD(T)-F12 с трехэкспоненциальным базисом, дополненным межсвязевыми функциями, позволяет получить оценку глубины потенциальной ямы, отличающуюся не более чем на 5% от наиболее точных теоретических и эмпирических

значений. При этом вычислительная сложность расчета этим методом позволяет проводить серийный расчет на частой радиальной и угловой сетках.

Таблица 1: Энергии межмолекулярного взаимодействия N_2-Ar , рассчитанные при $R = 7.02$ а.е., $\vartheta = 90^\circ$, вблизи глобального минимума поверхности при равновесной длине N_2 .

Метод	Энергия взаимодействия, $см^{-1}$
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-78.83
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-88.90
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-94.40
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ	-91.45
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVQZ	-96.91
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ+3321	-97.32
CCSD(T)/CBS[T,Q,5] ^a	-98.26
CCSD(T)/d-aug-cc-pV5Z+33221 ^c	-99.48
CCSD(T)/t-aug-cc-PVTZ+33221 ^c	-101.64
CCSD(T)/t-aug-cc-pVQZ+33221 ^c	-102.74
XC-3 ^b	-102.5

^a Для энергии Хартри-Фока применялась модель с кубической зависимостью от кардинального числа (формула (3)), а для энергии корреляции – схема Петерсона (формула (4))

^b Эмпирическая поверхность¹

^c Работа²

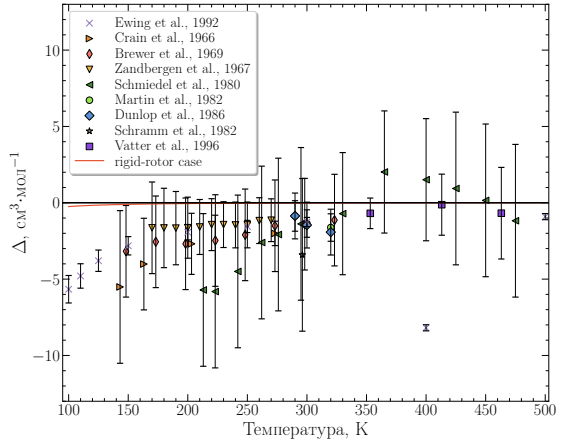
На основании построенной поверхности потенциальной энергии была рассчитана температурная зависимость второго вириального коэффициента. На рис. 1 представлена разность между экспериментальными и расчетными значениями, полученными как в приближении жестких мономеров, так и с учетом колебательной степени свободы N_2 .

Глава 2 посвящена разработке вычислительного подхода для построения поверхностей потенциальной и индуцированного дипольного момента для высокосимметричных слабосвязанных систем симметрии $T_d-D_{\infty h}$ на примере CH_4-N_2 . Проводимое в этой Главе рассмотрение предполагает жесткость обоих мономеров. В начале главы представлен обзор моделей поверхностей энергетических и дипольных характеристик, приведенных в литературе для системы CH_4-N_2 . Группа молекулярной симметрии, состоящая из реализу-

¹Dham A. K. et al. // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 103, no. 19. – p. 8477-8491.

²Munteanu C. R. et al. // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121, no. 21. – p. 10419-10425.

Рисунок 1: Разность между экспериментальными и расчетными значениями, $\Delta = B_{12}^{\text{exp}} - B_{12}$, второго вириального коэффициента N_2 -Ar. Оранжевой линией представлена разность между значениями, полученными в рамках приближения жестких мономеров, и значениями, полученными с помощью полномерной ППЭ.



емых операций симметрий комплекса CH_4 - N_2 , содержит 48 элементов и является прямым произведением группы симметрии метана, $\mathcal{T}_d(M)$, и группы $G_2 = \{E, (67)\}$, состоящей из тождественного оператора и транспозиции атомов N_2 . При помощи техники эквивалентных вращений Лонге-Хиггинса¹ были рассчитаны матричные элементы групповых операций на базисных функциях пространств скалярных и векторных угловых функций следующего явного вида:

$$\begin{aligned}
 |L_A, L_B, L, K_A\rangle^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} (-1)^{L_A+L_B+L} [L_A, L_B, L]^{1/2} \sum_{M_A, M_B, M} \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ M_A & M_B & M \end{pmatrix} \times \\
 &\quad \times D_{M_A K_A}^{L_A*}(\zeta_A) C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B) C_M^L(\zeta), \quad (9) \\
 |L_A, L_B, L, \lambda, K_A\rangle_m^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} (-1)^{L_A+L_B+L+\lambda+m} [L_A, L_B, L, \lambda]^{1/2} \sum_{M_A, M_B, M_{AB}, M} (-1)^{M_{AB}} \times \\
 &\quad \times \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ M_A & M_B & -M_{AB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & \lambda & 1 \\ M_{AB} & M & -m \end{pmatrix} D_{M_A K_A}^{L_A*}(\zeta_A) C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B) C_M^\lambda(\zeta),
 \end{aligned}$$

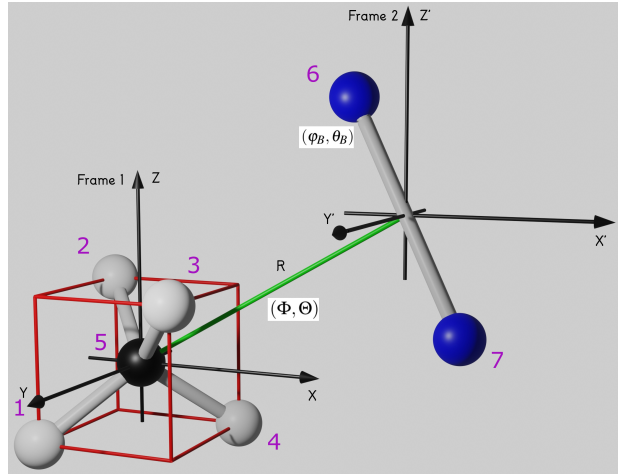
где объем пространства угловых координат равен $\Omega = 128\pi^4$. Следуя методу собственных функций², был построен оператор в виде суммы классовых операторов, собственные подпространства которого совпадают с неприводимыми представлениями группы молекулярной симметрии, при этом соответствующие собственные значения различны. Таким образом, среди собственных векторов построенного оператора

$$\mathcal{K} = 2(12)^* + 2(13)^* + 2(14)^* + 2(23)^* + 2(24)^* + 2(34)^* + (67) \quad (10)$$

¹Longuet-Higgins H. C. // Mol. Phys. — 1963. — V. 6, no. 5. — p. 445–460.

²Chen Q. et al. Group Representation Theory for Physicists. — 2 ed. — World Scientific, 2002.

Рисунок 2: Схематическое изображение подвижной системы координат для слабо-связанной системы $\text{CH}_4\text{-N}_2$.



могут быть отображены функции, образующие базис неприводимых представлений, согласно которым преобразуются энергия и дипольный момент. Нумерация атомов, использованная при задании оператора \mathcal{K} в формуле (10), приведена на рис. 2, а звездой обозначена операция пространственной инверсии. Наконец, построенный набор угловых функций был приведен к подвижной системе отсчета, изображенной на рис. 2. Переход к подвижной системе отсчета позволяет уменьшить число рассматриваемых угловых степеней свободы, таким образом упрощая процедуру нахождения параметров модели.

Раздел 2.2 посвящен построению многомерной квадратуры, позволяющей вычислительно эффективно находить коэффициенты разложения в симметризованных угловых функциях. Так как квантово-химические расчеты вычислительно затратны, необходимо выбрать квадратуру с оптимальным числом узлов. При нахождении коэффициентов разложения методом наименьших квадратов

$$B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J;\Gamma)}(R) = \sum_{\{\Lambda'(L)\}} \sum_{q'} [S_M^J]^{-1}(q, \Lambda(L); q', \Lambda'(L))^{(q';J;\Gamma)} \langle \Lambda'(L) | Q^{(J;\Gamma)} \rangle_M. \quad (11)$$

важнейшим аспектом, определяющим точность получаемой подгонки, является близость матрицы перекрывания базисных функций

$$S_M^J(q, \Lambda(L); q', \Lambda'(L)) = {}^{(q';J;\Gamma)} \langle \Lambda(L) | \Lambda'(L) \rangle_M^{(q;J;\Gamma)} \quad (12)$$

к единичной матрице¹. Подстрочный индекс M в формулах (11) и (12) обозначает оценку соответствующих величин на квадратуре, а индекс q нумерует вырожденные функции, соответствующие одному набору квантовых

¹Rist C., Faure A. // J. Math. Chem. – 2012. – V. 50, no. 3. – p. 588-601.

Рисунок 3: Число точек в 4-мерных квадратурных сетках, покрывающих угловое пространство системы $\text{CH}_4\text{-N}_2$ в подвижной системе координат. Рассмотрены квадратуры разной структуры, позволяющие находить точные скалярные произведения угловых функций вида (9) вплоть до $L^{\max} = l^{\max} = 13$ и $L_B^{\max} = 12$.



чисел. По этой причине выбирается квадратура, позволяющая точно находить скалярные произведения симметризованных угловых функций вплоть до заранее выбранных квантовых угловых чисел (называемых алгебраически порядками точности квадратуры). С топологической точки зрения угловое пространство в подвижной системе отсчета разбивается на произведение двух сфер \mathbb{S}^2 . Поэтому естественным инструментом представляются квадратурные сетки типа Соболева¹, инвариантные относительно подходящей точечной группы симметрии G . Квадратурный функционал обладает следующей структурой:

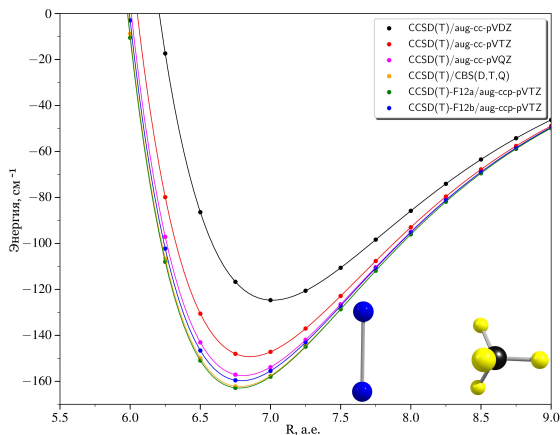
$$Q_{\mathbb{S}^2}^G[f] = \sum_{i=1}^{N_{\text{gen}}} w_i \sum_{\zeta \in G\zeta_i} f(\zeta), \quad (13)$$

то есть, узлы разбиваются на непересекающиеся орбиты $G\zeta_i = \{g\zeta_i | g \in G\} \subset \mathbb{S}^2$ точек $\{\zeta_i\}_{i=1}^{N_{\text{gen}}}$, где каждая точка орбиты $G\zeta_i$ имеет одинаковый вес w_i . В случае функции, инвариантной относительно группы G , такая структура функционала позволяет проводить суммирование по существенному меньшему числу N_{gen} симметрично-уникальных узлов квадратуры. На рис. 3 продемонстрировано сокращение размера квадратуры, достигаемое при использовании квадратур Соболева, по сравнению с квадратурами Гаусса-Лежандра, часто используемыми в подобных задачах. При построении поверхностей потенциала и диполя слабосвязанных систем техника Соболевских квадратур применена впервые и позволяет сократить число необходимых расчетных точек в 35 раз для системы $\text{CH}_4\text{-N}_2$ (для квадратуры выбранного алгебраического порядка точности).

В разделе 2.3 описаны проведенные квантово-химические расчеты электронной структуры. На рис. 4 показана серия радиальных сечений энергии межмолекулярного взаимодействия, рассчитанная методом CCSD(T) с

¹Соболев С. Л. // Докл. АН СССР – 1962. – т. 146. – с. 310–313.

Рисунок 4: Радиальные сечения энергии межмолекулярного взаимодействия CH_4-N_2 , полученные методами CCSD(T) и CCSD(T)-F12a/b в расширенных корреляционно-согласованных базисах aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q). Сечения построены для ориентации, при которой достигается глобальный минимум поверхности по межмолекулярным координатам.



несколькими расширенными корреляционно-согласованными базисными наборами, а также их экстраполяция к бесконечному базисному набору по трехточечной схеме (формула (4)). Как показывают данные на рис. 4, метод CCSD(T)-F12a в расширенном трехэкспоненциальном базисе позволяет получать оценки энергии межмолекулярного взаимодействия CH_4-N_2 , сопоставимые с экстраполированными значениями CCSD(T)/CBS, однако с использованием существенно меньшего вычислительного ресурса. Поверхность потенциальной энергии CH_4-N_2 характеризуется одним симметрично-уникальным минимумом с глубиной 162.9 cm^{-1} . Взаимная ориентация мономеров, при которой достигается глобальный минимум, изображена на рис. 4.

Раздел 2.4 посвящен анализу дальнедействующего поведения функций энергии межмолекулярного взаимодействия и индуцированного диполя системы CH_4-N_2 . Асимптотическое поведение функций энергии и диполя может быть описано в рамках теории возмущений межмолекулярного взаимодействия, что допускает их представление в виде рядов по обратным расстояниям. Высшие мультипольные моменты и поляризуемости, являющиеся параметрами аналитических моделей, были рассчитаны методом CCSD(T)/aug-cc-pV5Z при помощи конечно-разностной схемы. Построенные дальнедействующие модели были использованы для определения асимптотического поведения коэффициентов ряда в угловых функциях (6). В **разделе 2.5** описаны расчеты температурных зависимостей второго вириального коэффициента и спектральных моментов системы CH_4-N_2 по построенным поверхностям потенциальной энергии и индуцированного диполя. Близкое согласие теоретических и экспериментальных значений подтверждает качество построенных поверхностей потенциала и диполя.

Глава 3 посвящена разработке машинно-обучаемых моделей поверхностей энергии и диполя слабосвязанных систем. Предлагаемая модель PIP-NN позволяет выйти за пределы приближения жестких мономеров, использованного в Главе 2. Для достижения инвариантности модели относительно трансляций и вращений как целого, а также относительно перестановок одинаковых ядер, в качестве дескриптора используется набор перестановочно-инвариантных многочленов¹, переменными которых являются преобразованные межатомные расстояния. Полносвязные нейронные сети, являясь универсальными аппроксиматорами², представляются естественным инструментом машинного обучения для нахождения дифференцируемого отображения между перестановочно-инвариантными многочленами и целевыми характеристиками. Формально, набор инвариантных многочленов (PIP) может быть записан как результат применения симметризатора, \mathcal{G} , к одночленам, записанным в переменных τ от межъядерных расстояний r :

$$p_k = \mathcal{G} \left[\prod_{i < j} \tau_{ij}^{b_{ij}} \right], \quad m = \sum_{i < j} b_{ij}, \quad \tau_{ij} = \tau(r_{ij}), \quad (14)$$

где b_{ij} и m – степени одночлена и многочлена, соответственно. Транспозиция ядер приводит к соответствующей транспозиции межъядерных расстояний и, следовательно, к преобразованию одночлена. Симметричные многочлены могут быть получены, таким образом, прямым путем рассмотрения транспозиций атомов, принадлежащих перестановочной группе симметрии молекулы, и суммированием преобразованных одночленов. Для построения полного набора симметризованных многочленов не выше выбранного порядка m мы применяем программное обеспечение MSA (Monomial Symmetrization Approach)³.

При построении полномерных моделей энергии и диполя слабосвязанных систем в терминах межъядерных расстояний необходимо учитывать, что целевые характеристики имеют принципиально разную функциональную зависимость от внутри- и межмолекулярных координат. Для описания дальнедействующего поведения характеристик ($R > 7 \text{ \AA}$) были использованы несколько приемов. Во-первых, было рассмотрено сужение полного базиса многочленов (уравнение (14)) путем исключения многочленов, которые не стремятся асимптотически к нулю при увеличении межмолекулярного расстояния⁴. Во-вторых, для межъядерных расстояний, соединяющих атомы разных

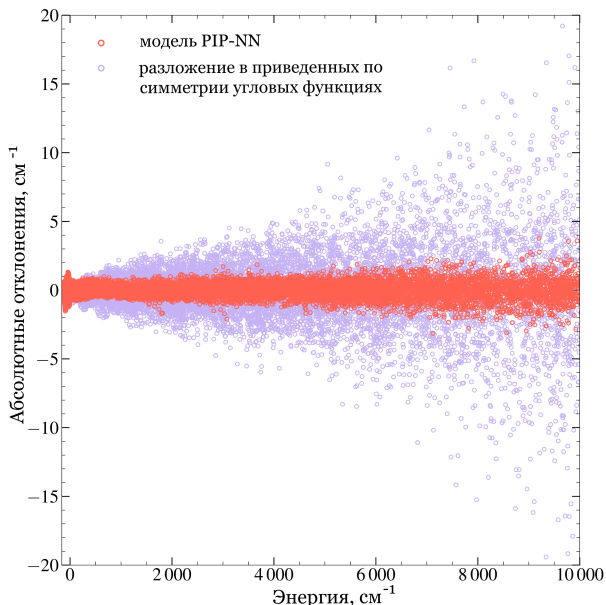
¹Braams B. J., Bowman J. M. // Int. Rev. Phys. Chem. – 2009. – V. 28, no. 4. – p.577-606.

²Gorban A. N. // Appl. Math. Lett. – 1998. – V. 11, no. 3. – p. 45-49.

³Xie Z., Bowman J. M. // J. Chem. Theory Comput. – 2010. – V. 6, no. 1. – p. 26-34.

⁴Paukku Y. et al. // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139, no. 4. – p. 044309-1 - 044309-8.

Рисунок 5: Абсолютные отклонения модельных от *ab initio* значений для энергии межмолекулярного взаимодействия $\text{CH}_4\text{-N}_2$ в приближении жестких мономеров. Красным и синим, соответственно, показаны отклонения для модели PIP-NN и линейной регрессионной модели в базе адаптированных по симметрии угловых функций (см. Главу 2).



мономеров, была предложена следующая форма переменной:

$$\tau(r) = (1 - s(r))e^{-r/\lambda} + s(r) \cdot \frac{a}{r^{n_{\text{LR}}}}. \quad (15)$$

Здесь, λ и a – действительные, положительные параметры, n_{LR} – натуральный параметр, и $s(r)$ – вспомогательная функция, реализующая переход между экспоненциальным и полиномиальным режимами:

$$s = \begin{cases} 0 & \text{если } r < r_i, \\ 10t^3 - 15t^4 + 6t^5 & \text{если } r_i < r < r_f, \quad t = (r - r_i)/(r_f - r_i). \\ 1 & \text{если } r > r_f, \end{cases} \quad (16)$$

В разделе 3.2 описан рекуррентный алгоритм расчета градиентов модели PIP-NN, необходимых при проведении расчетов методом классической динамики. Раздел 3.3 посвящен построению моделей PIP-NN для энергии межмолекулярного взаимодействия в системах $\text{N}_2\text{-Ar}$ и $\text{CH}_4\text{-N}_2$. Рисунок 5 демонстрирует, что модель PIP-NN позволяет достичь более низких отклонений от *ab initio* значений энергии $\text{CH}_4\text{-N}_2$ в приближении жестких мономеров, чем регрессионная модель в базе приведенных по симметрии угловых функций. Затем описан ансамблевый алгоритм¹ Монте Карло, основанный на цепях Маркова, использованный для выбора конфигураций комплекса $\text{CH}_4\text{-N}_2$, в

¹Goodman J., Weare J. // Comm. App. Math. Comp. Sci. – 2010. – Vol. 5, no. 1. – p. 65-80.

которых геометрии мономеров отличаются от равновесных, в которых затем были проведены расчеты электронной структуры. Выбор конфигураций димера производился с плотностью вероятности

$$\rho \propto \exp(-\beta_{\text{eff}}V_{\text{CH}_4}) \cdot (\beta_{\text{eff}}V_{\text{N}_2}), \quad (17)$$

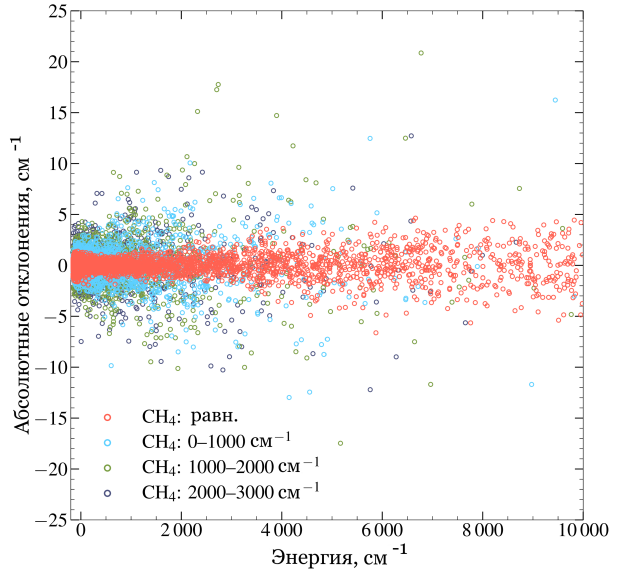
где эффективная обратная термодинамическая температура β_{eff} была выбрана равной 500 K, и потенциалы изолированных мономеров обозначены через V_{CH_4} и V_{N_2} . Для мономера CH_4 была использована 9-мерная потенциальная поверхность спектроскопической точности¹, а поверхность N_2 была представлена в виде функции Морзе. Расчеты электронной структуры были дополнительно проведены в 26 658 конфигурациях димера, в которых энергии изолированных мономеров были ограничены 1 000 и 3 000 cm^{-1} для N_2 и CH_4 , соответственно. Была построена модель RIP-NN на основе базиса симметричных многочленов не выше 4-го порядка, состоящего из 524 элементов. Полносвязная нейронная сеть имела один скрытый промежуточный слой и содержала около 16 800 параметров. Рисунок 6 демонстрирует отклонения модельных от *ab initio* значений энергии в нескольких диапазонах энергии изолированного мономера CH_4 . Точность построенной модели поверхности энергии межмолекулярного взаимодействия превышает точность существующих в литературе моделей для схожих по размерам молекулярных систем (например, для $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}^2$). В **разделе 3.6** кратко рассмотрены существующие в литературе подходы к построению машинно-обучаемых моделей дипольного момента, а также описана архитектура метода RIP-NN для описания векторной характеристики. **Раздел 3.6.1** посвящен полномерной модели RIP-NN индуцированного диполя $\text{N}_2\text{--Ar}$.

В **главе 4** описан траекторный подход к моделированию столкновительно-индуцированных спектров. В **разделе 4.1** обсуждается теория функций корреляции и введены спектральные моменты. **Раздел 4.2** посвящен связи функций корреляции, полученных в рамках классического и квантового формализмов. Приведен литературный обзор процедур десимметризации, позволяющих получать полуклассическую оценку корреляционных и спектральных функций. **Раздел 4.3** обсуждает роль десимметризации в задаче сравнения спектральных моментов, извлеченных из экспериментальных спектральных профилей и полученных путем усреднения по классическому фазовому пространству. Система динамических уравнений Гамильтона в лабораторной системе координат для пары произвольных жестких мономеров

¹Owens A. et al. // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 145, no. 10. — p. 104305-1 - 104305-13.

²Qu C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17, no. 12. – p. 8172-8181.

Рисунок 6: Абсолютные отклонения модельных от *ab initio* значений энергии межмолекулярного взаимодействия. Конфигурации разбиты на четыре диапазона в зависимости от энергии мономера CH_4 (обозначены разными цветами): равновесная конфигурация, $0\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ и $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.



выводится в **разделе 4.4**, а также описаны процедуры и библиотеки, применяемые для их интегрирования. **Разделы 4.5 и 4.6** описывают процедуру Монте Карло для расчета корреляционной функции и обсуждают особенности применения преобразования Фурье для получения соответствующей спектральной функции. В **разделе 4.7** сформулировано альтернативное интегральное представление для спектральной функции, позволяющее добиваться более быстрой сходимости вычислительной процедуры в области высоких частот.

В **главе 5** описаны расчеты спектров столкновительно-индуцированного поглощения в системах $\text{N}_2\text{--Ar}$, $\text{N}_2\text{--N}_2$ и $\text{CH}_4\text{--N}_2$, а также обсуждается моделирование спектров светимости в дальней инфракрасной области в условиях атмосферы Титана. В **разделе 5.1** представлена вычислительная схема, примененная для расчета спектров СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Сходимость расчета спектральных профилей по отношению к размеру траекторного ансамбля контролировалась при помощи спектральных моментов низших порядков. Близкое согласие между теоретическими спектральными моментами, полученное путем интегрирования по частотной области и по фазовому пространству, подтверждает справедливость предложенного подхода и полученных спектральных профилей. На рис. 7 показаны рассчитанные полуклассические спектральные профили СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ в диапазоне $70\text{--}400\text{ К}$

$$\alpha_{\text{SC}}(\omega) = \mathcal{F}(\omega)\alpha_{\text{cl}}(\omega) \quad (18)$$

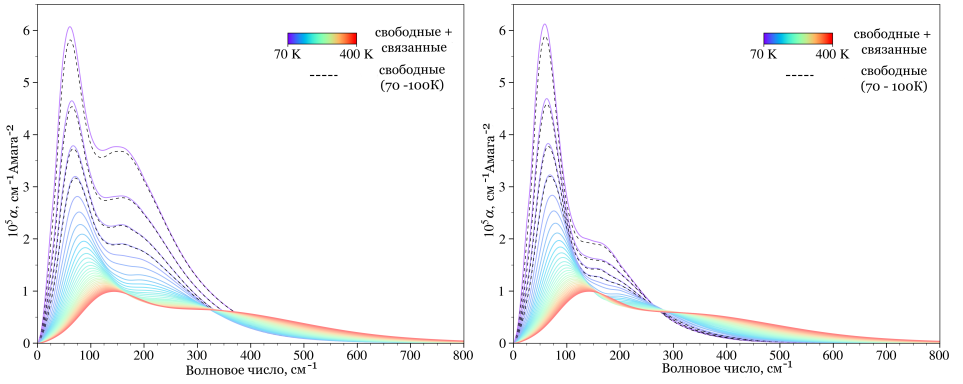


Рисунок 7: Спектры СИП $\text{CN}_4\text{-N}_2$, соответствующие сумме связанных и свободных состояний (обозначены цветом) и только свободным состояниям (обозначены черным пунктиром), для температур от 70 до 400 К с шагом 10 К. На левой и правой панелях показаны профили, полученные с применением десимметризационных поправок в форме Шеффилда и Фроммхольда, соответственно.

с применением десимметризационных поправок в форме Шеффилда¹

$$\mathcal{F}_{\text{Sch}}(\omega) = e^{\beta\hbar\omega/2} \quad (19)$$

и Фроммхольда²

$$\mathcal{F}_{\text{Fromm}}(\omega) = \frac{e^{\beta\hbar\omega/2}}{\alpha_{\text{cl}}(\omega)} \frac{C_{\text{cl}}(0)}{C_{\text{cl}}(\beta\hbar/\sqrt{2})} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\text{cl}} \left([t(t - i\beta\hbar)]^{1/2} \right) e^{-i\omega t} dt. \quad (20)$$

Сравнение с экспериментальными спектрами показывает, что в области “плеча” и в крыле полосы спектры, полученные с помощью десимметризационных поправок Шеффилда и Фроммхольда, оказываются верхней и нижней границами для экспериментального спектра, соответственно. В **разделе 5.2** описаны расчеты спектров СИП $\text{N}_2\text{-N}_2$ и показано отличное согласие как с экспериментальными данными, так и с результатами расчета, проведенного в квантово-механическом формализме³. **Раздел 5.3** посвящен моделированию индуцированного поглощения $\text{N}_2\text{-Ar}$ в области рототрансляционной полосы и в области $4.3 \mu\text{m}$. Описаны траекторные расчеты индуцированного спектра $\text{N}_2\text{-Ar}$ как в приближении жестких мономеров, так и с применением полномерных поверхностей потенциала и диполя. На рис. 8 приведено сравнение спектров $\text{N}_2\text{-Ar}$ в области рототрансляционной и фундаментальной полос с экспериментальными данными.

¹Schofield P. // Phys. Rev. Lett. — 1960. — V. 4, no. 5. — p. 239–240.

²Frommhold L. Collision Induced Absorption in Gases. — Cambridge University Press, 2006.

³Karman T. et al. // J. Chem. Phys. — 2015. — V. 142, no. 8. — p. 1-12.

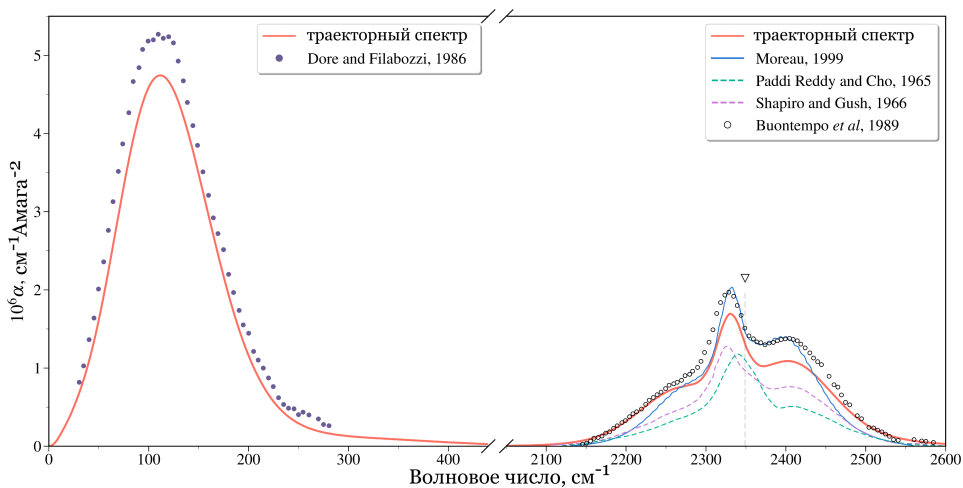


Рисунок 8: Спектры столкновительно-индуцированного поглощения N_2 –Ar при 300 К в области рототрансляционной и фундаментальной полос. Результат траекторного расчета с десимметризационной поправкой по схеме Шефилда показан красной кривой. Экспериментальные значения в дальней инфракрасной области, полученные в работе¹, обозначены синими точками. В средней ИК области значения, полученные в работах^{2,3}, показаны синей линией и пустыми кружками, соответственно, значения из работ^{4,5} обозначены пунктирными зеленой и фиолетовой линиями. Вертикальной серой линией показано положение максимума полосы, полученное в траекторном расчете, откуда полоса была смещена к истинному значению фундаментальной частоты N_2 .

В разделе 5.4 описано моделирование спектров светимости атмосферы Титана с применением рассчитанных спектров СИП CH_4 – N_2 и N_2 – N_2 . Максимум теплового излучения, испускаемого поверхностью Титана, приходится примерно на 200 см^{-1} . Основные составляющие атмосферы, такие как N_2 и CH_4 , не имеют постоянного дипольного момента и поэтому почти прозрачны в соответствующем инфракрасном диапазоне. В результате радиационный форсинг в значительной степени определяется континуальным поглощением, в котором доминирует столкновительно-индуцированное поглощение парами N_2 – N_2 , CH_4 – N_2 , CH_4 – CH_4 , N_2 – H_2 , CH_4 – H_2 . Спектры светимости атмосферы Титана были измерены составным инфракрасным спектрометром (Composite Infrared Spectrometer / CIRS), установленным на аппарате Кассини. Для высокоточного описания спектра светимости в дальней

¹Dore P., Filabozzi A. // Can. J. Phys. – 1987. – V. 65. – p. 90-93.

²Moreau G. // Ph.D. thesis, Université de Rennes – 1999.

³Buontempo U. et al. // Mol. Phys. – 1989. – V. 67, no. 3. – p. 517-523.

⁴Reddy S. P., Cho C. W. // Can. J. Phys. – 1965. – V. 43. – p. 2331-2343.

⁵Shapiro M. M., Gush H. P. // Can. J. Phys. – 1966. – V. 44. – p. 949.

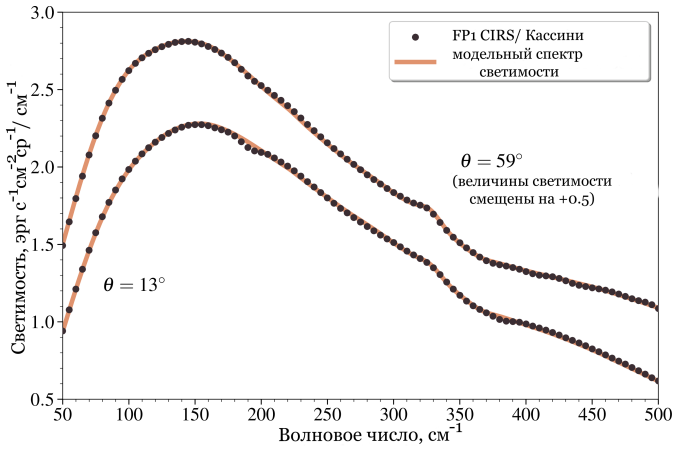


Рисунок 9: Инфракрасные спектры светимости при «низком» (13°) и «высоком» (59°) углах излучения. Измерения, сделанные спектрометром CIRS, обозначены точками. Модельные спектры светимости, полученные с применением полуэмпирической модели СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ по выражению (21), обозначены оранжевыми линиями. Линии, соответствующие «высокому» углу излучения, смещены на $0.5 \text{ эрг с}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ рад}^{-1} / \text{см}^{-1}$ для упрощения рисунка.

инфракрасной области к спектрам СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ была применена комбинированная схема десимметризации:

$$\alpha_{\text{SE}}(\omega) = [c_1 \mathcal{F}_{\text{Sch}}(\omega) + c_2 \mathcal{F}_{\text{Fromm}}(\omega)] \alpha_{\text{cl}}(\omega), \quad (21)$$

где c_1 , c_2 – постоянные параметры. Модель светимости для условий атмосферы Титана с подогнанными параметрами находится в близком согласии с астрофизическими наблюдениями, как показывает рис. 9.

В **заключении** приведены основные результаты работы, кратко суммированные ниже:

1. Одноконфигурационными методами связанных кластеров CCSD(T) и CCSD(T)-F12 рассчитаны дипольные моменты систем $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и $\text{N}_2\text{--Ar}$ и построены их точные представления. Методом связанных кластеров CCSD(T)-F12 рассчитаны поверхности потенциальной энергии систем $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Показано хорошее согласие полученных на основании рассчитанных поверхностей вириальных коэффициентов с экспериментальными данными.
2. Показана эффективность метода собственных функций для приведения по симметрии угловых функций, использованных для разложения свойств системы $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Применение квадратур Соболева в сочетании с приведенными по симметрии угловыми функциями позволяет построить вычислительно эффективную схему для построения гладких моделей поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента слабосвязанных систем.
3. Методом классических траекторий рассчитаны профили индуцированных спектров системы $\text{CH}_4\text{--N}_2$ в области рототрансляционной полосы и применены для моделирования атмосферы Титана. На основе рассчитанных спектров построена полуэмпирическая модель индуцированного спектра $\text{CH}_4\text{--N}_2$, которая дает точное описание данных светимости, зарегистрированных инфракрасным спектрометром на зонде «Кассини».
4. Развита машинно обучаемый подход PIP-NN, использующий перестановочно-инвариантные многочлены в качестве промежуточного представления, для представления потенциала и диполя слабосвязанных систем. Проведены расчеты индуцированных спектров с учетом внутримолекулярных колебательных степеней свободы на примере системы $\text{N}_2\text{--Ar}$. Показано хорошее согласие с экспериментальными данными как в области рототрансляционной полосы, так и в области фундаментального перехода N_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. Continuum absorption of millimeter waves in nitrogen / Serov E. A., Balashov A. A., Tretyakov M. Yu., Odintsova T. A., Koshelev M. A., Chistikov D. N., **Finenko A. A.**, Lokshantov S. E., Petrov S. V., Vigin A. A. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – Vol. 242. – P. 106774-1 - 106774-9. (JIF WoS 2.468)
2. Fitting potential energy and induced dipole surfaces of the van der Waals complex $\text{CH}_4\text{-N}_2$ using non-product quadrature grids / **Finenko A. A.**, Chistikov D. N., Kalugina Y. N., Conway E. K., Gordon I. E. // Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions). – 2021. – Vol. 23, no. 34. – P. 18475-18494. (JIF WoS 3.945)
3. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database / Gordon I. E., Rothman L. S., Hargreaves R. J., Hashemi R., Karlovets E. V., ..., **Finenko A. A.**, ..., Yurchenko S. N. (88 соавторов) // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2022. – Vol. 277. – P. 107949-1 - 107949-82. (JIF WoS 2.468)
4. Trajectory-based Simulation of Far-infrared Collision-induced Absorption Profiles of $\text{CH}_4\text{-N}_2$ for Modeling Titan's Atmosphere / **Finenko A. A.**, Bézard B., Gordon I. E., Chistikov D. N., Lokshantov S. E., Petrov S. V., Vigin A. A. // Astrophysical Journal Supplement Series. – 2022. – Vol. 258, no. 2. – P. 33-1 - 33-13. (JIF WoS 8.136)