

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Финенко Артём Андреевич

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

Специальность 1.4.4 — «Физическая химия»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
к.ф.-м.н. Петров Сергей Владимирович
д.ф.-м.н. Вигасин Андрей Алексеевич

Москва — 2023

Оглавление

Стр.

Введение	4
Глава 1. Общие аспекты построения поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента для слабосвязанных комплексов	15
1.1 Квантовохимические расчеты свойств слабосвязанных систем	16
1.2 Верификация поверхностей потенциальной энергии слабосвязанных систем	19
1.3 Представление свойств слабосвязанных комплексов в виде ряда по угловым функциям	20
1.4 Угловые разложения для системы вида атом-линейная молекула	24
1.5 Квадратуры и квантовохимические расчеты для N_2-Ar	30
Глава 2. Построение поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента для систем с симметрией $T_d-D_{\infty h}$	38
2.1 Приведение по симметрии угловых функций	41
2.2 Приведение по симметрии квадратур	57
2.3 Квантовохимические расчеты	65
2.4 Дальнодействующее поведение	68
2.5 Приложения	70
Глава 3. Нейросетевые модели поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента	76
3.1 Структура модели	77
3.2 Расчет аналитических градиентов модели	85
3.3 Построение моделей энергии межмолекулярного взаимодействия	87
3.3.1 Система N_2-Ar	87
3.3.2 Система CH_4-N_2	89
3.4 Верификация моделей	95
3.5 Контрольный пример: этанол	98
3.6 Построение модели дипольной поверхности	103
3.6.1 N_2-Ar	107

Глава 4. Траекторный подход к моделированию спектров столкновительно-индуцированного поглощения	110
4.1 Теория временных функций корреляции и спектральных моментов	111
4.2 Процедуры десимметризации	114
4.3 Сравнение теоретических и экспериментальных спектральных моментов	118
4.4 Система динамических уравнений	119
4.5 Вычислительные аспекты расчета корреляционных функций . . .	124
4.6 Обработка и преобразование корреляционной функции	127
4.7 Альтернативная схема расчета спектральных функций для несвязанных состояний	129
Глава 5. Моделирование индуцированных полос в системах N₂—Ar, N₂—N₂ и CH₄—N₂	132
5.1 Рототрансляционная полоса CH ₄ —N ₂	134
5.2 Рототрансляционная полоса N ₂ —N ₂	137
5.3 Индуцированное поглощение N ₂ —Ar в области рототрансляционной полосы и фундаментального перехода N ₂ . .	139
5.4 Применение траекторных спектров столкновительно-индуцированного поглощения для моделирования спектров светимости атмосферы Титана	144
Заключение	151
Список обозначений	153
Список литературы	154
Приложение А. Метод собственных функций	178
Приложение Б. Преобразование углов между лабораторной и подвижной системами координат	182
Б.1 Случай атом-линейная молекула	183
Б.2 Случай нелинейная молекула-линейная молекула	184

Введение

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 се-

тью. 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, порождаемом 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 N_2-Ar и CH_4-N_2 траекторным методом в рамках приближения жестких мономеров.
6. Расчет индуцированной полосы N_2-Ar в области $4.3\ \mu m$ траекторным методом при помощи полноразмерных машинно-обучаемых поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента.

Научная новизна. В работе впервые:

1. Выполнены расчеты спектров столкновительно-индуцированного поглощения систем CH_4-N_2 и N_2-Ar методом классических траекторий на основании неэмпирических моделей поверхностей энергии и индуцированного диполя.
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 CH_4-N_2 .
5. С использованием рассчитанных траекторным методом спектров индуцированного поглощения N_2-N_2 и CH_4-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. Тракторный 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.

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.

Апробация работы. 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

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

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). Кроме того, промежуточные результаты работы представлялись на семинаре Института физики атмосферы им. А. М. Обухова РАН.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 4 статьях общим объемом 11 печатных листов, опубликованных в международных рецензируемых 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). Список публикаций в рецензируемых научных журналах:

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.**, Lokshtanov S. E., Petrov S. V., Vigasin 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., Lokshtanov S. E., Petrov S. V.,

Vigasin A. A. // Astrophysical Journal Supplement Series. – 2022. – Vol. 258, no. 2. – P. 33-1 - 33-13. (JIF WoS 8.136)

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы из 235 наименований, 2 приложения. Работа изложена на 186 страницах и включает 38 рисунков и 12 таблиц.

Глава 1. Общие аспекты построения поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента для слабосвязанных комплексов

Результаты данной главы опубликованы в работе [1]¹.

Индуцированный дипольный момент возникает в результате следующих четырех механизмов. При небольших межмолекулярных расстояниях электронное перекрывание приводит к перераспределению электронных зарядов, в результате чего возникает обменный диполь, величина которого спадает приблизительно экспоненциальным образом с ростом межмолекулярного расстояния, R . При средних межмолекулярных расстояниях значительный вклад в индукцию диполя вносит дисперсионное взаимодействие, которое, как и обменное взаимодействие, имеет квантовомеханическую природу, так как обусловлено корреляцией между флуктуациями в распределениях зарядов взаимодействующих мономеров. Электрическое мультипольное поле, окружающее молекулу, поляризует партнера, вызывая индукцию диполя. Эта составляющая дипольного момента, доминирующая на значительных межмолекулярных расстояниях, может быть представлена в виде классического мультипольного разложения. Для дисперсионной составляющей, как и для электростатической компоненты, принимают разложение в обратных степенях R . Наконец, дипольный момент также может возникать в результате мгновенного искажения структуры молекулы² [2].

Величина энергии межмолекулярного взаимодействия и индуцированного диполя зависит от межмолекулярного расстояния и взаимной ориентации взаимодействующих молекул. В задаче моделирования индуцированного спектра долгое время применялись поверхности дипольного момента, построенные в форме мультипольного разложения, параметры которого подбирались при обработке экспериментальных данных (например, квадрупольный момент CO_2 [3])

¹При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [1] 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

²в англоязычной литературе – *frame distortion*

или октупольный момент CH_4 [4]). Как показывает анализ температурной зависимости интегральной характеристики индуцированной полосы O_2 в области фундаментального перехода [5], с ростом температуры увеличивается роль обменной составляющей диполя, возникающей при сближении молекул на малые расстояния.

Энергия взаимодействия V_{2b} двух мономеров A и B определяется как

$$V_{2b} = V_{AB} - V_A - V_B, \quad (1.1)$$

где V_{AB} , V_A и V_B – энергии димера и соответствующих мономеров. Аналогично, для индуцированного диполя μ_{2b} :

$$\mu_{2b} = \mu_{AB} - \mu_A - \mu_B, \quad (1.2)$$

где μ_{AB} , μ_A и μ_B – диполи димера и изолированных мономеров.

1.1 Квантовохимические расчеты свойств слабосвязанных систем

В настоящей работе стоит задача расчета величины индуцированного поглощения из первых принципов, поэтому проводимые расчеты основаны на ППЭ и ПИДМ, построенных на основании квантовохимических данных. Для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия вариант метода связанных кластеров CCSD(T) считается стандартным, а учет энергии электронной корреляции на более высоком уровне имеет незначительный эффект, что показывает сравнение оценок энергии взаимодействия для димеров He_2 и Ne_2 , полученных методами CCSD(T), CCSDT и FCI [6]. Основную сложность при получении оценок энергии межмолекулярного взаимодействия представляет медленная сходимость по размеру базисного набора. Это вызвано тем, что энергия взаимодействия определяется, прежде всего, энергией электронной корреляции, скорость сходимости которой от размера базисного набора существенно ниже по сравнению с энергией Хартри-Фока [7]. Для получения более точных оценок применяют несколько подходов. Наиболее часто применяется экстраполяция на бесконечный базисный набор (CBS) на основании оценок, полученных по серии систематически увеличивающихся базисных наборов (характерным примером служат корреляционно-согласованные наборы Даннинга cc-pVXZ и

aug-cc-pVXZ [8]). Для последовательных оценок энергии наблюдается монотонная зависимость, которая может быть использована для экстраполяции по одной из эмпирических схем (например, [9; 10]). Выбор схемы экстраполяции в определенной степени произволен, однако разница между поправками, предсказываемыми каждой из схем, много меньше величины самих поправок. В настоящей работе мы использовали трех-точечную схему Петерсона [11]

$$E_X = E_{\text{CBS}} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2}, \quad (1.3)$$

и двух-точечную схему [12]

$$E_X = E_{\text{CBS}} + A/X^3, \quad (1.4)$$

где E_X и E_{CBS} – энергия, полученная с использованием базисного набора с кардинальным числом X , и экстраполированная оценка энергии, а A и B – параметры модели. Другой подход к уточнению оценок энергии межмолекулярного взаимодействия заключается в расширении базисного набора путем добавления межсвязевых функций в середине ван-дер-ваальсовой связи [13]. Наконец, третий подход заключается в использовании явнокоррелированных методов, включающих межэлектронное расстояние в структуру пробных волновых функций. В работе [14] был реализован явнокоррелированный метод CCSD(T)-F12, и было показано, что получаемые оценки обладают более быстрой сходимостью по величине максимального углового момента базисного набора. В работах Ю. Н. Калугиной и соавторов было показано, что ППЭ, рассчитанные методом CCSD(T)-F12, позволяют с высокой точностью воспроизводить сечения рассеяния и положения колебательно-вращательных уровней слабосвязанных комплексов на примере систем HCl–He [15] и HCN–(o/p)H₂ [16]. При расчете свойств слабосвязанных систем, особенно при больших межмолекулярных расстояниях, необходимо использовать расширенные базисные наборы, содержащие диффузные функции с большим значением углового момента. Применение явнокоррелированных методов, за счет более быстрой сходимости по величине углового момента базиса, позволяет получить надежные результаты при меньших вычислительных затратах по сравнению с экстраполяционным подходом. Так, в работах [15] и [16], было показано, что оценки энергий, полученные методом CCSD(T)-F12a при использовании базиса aug-cc-pVTZ достигают точности значения CCSD(T)/CBS, полученной экстраполяцией энергий в базисах aug-cc-pVXZ ($X=T, Q, 5$). Использование небольших базисных наборов при

оценке свойств слабосвязанных молекулярных систем по выражениям (1.1) и (1.2) приводит к появлению ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE). При небольших расстояниях между фрагментами системы возникает дополнение базисного набора одного фрагмента функциями, принадлежащими другому фрагменту. Это обстоятельство приводит к ошибочной переоценке энергии межмолекулярного взаимодействия [17]. Для исключения ошибки суперпозиции базиса традиционно применяется компенсационная поправка (CP) Бойса-Бернарди [18]. Энергия взаимодействия, учитывающая компенсационную поправку, вычисляется как

$$V_{2b}^{CP} = V_{AB} - V_{A[B]} - V_{[A]B}, \quad (1.5)$$

где квадратные скобки обозначают, что вместо ядер и электронов мономера в расчете используются только соответствующие («призрачные») орбитали. Хотя компенсационная поправка изначально применялась только для коррекции энергии взаимодействия, та же схема применяется для коррекции других свойств слабосвязанных систем, включая дипольный момент

$$\mu_{2b}^{CP} = \mu_{AB} - \mu_{A[B]} - \mu_{[A]B}. \quad (1.6)$$

Отметим, что экстраполяции, например, по выражению (1.3) подвергают энергии, скорректированные на величину компенсационной поправки.

Одним из методов расчета дипольного момента системы является метод конечного поля [19]. Энергия незаряженной молекулярной системы, возмущаемой слабым статическим электрическим полем с компонентой F_ξ , может быть записана как

$$V(F_\xi) = V^0 - \mu_\xi F_\xi - \frac{1}{2} \alpha_{\xi,\xi} F_\xi^2 + \dots, \quad (1.7)$$

где V_0 , μ_α – энергия и дипольный момент молекулы в отсутствие поля, $\alpha_{\xi,\xi}$ – диагональная компонента дипольной поляризуемости. Исходя из разложения (1.7), дипольный момент представляет собой первую производную энергии по напряженности поля и, следовательно, может быть оценен в виде конечной разности

$$\mu_\xi = \left. \frac{\partial V(F_\xi)}{\partial F_\xi} \right|_{F_\xi=0} = \frac{V(F_\xi) - V(-F_\xi)}{2F_\xi} + O(F_\xi^2). \quad (1.8)$$

В зависимости от электростатических свойств системы применяют разные схемы оценки мультипольных моментов, позволяющие минимизировать вклады

(гипер)поляризуемостей [20]. Для молекулярных пар, рассматриваемых в настоящей работе, формула (1.8) дает адекватную оценку величины дипольного момента. Заметим, что для расчета компонент вектора дипольного момента по формуле (1.8) с учетом компенсационной поправки (1.6), необходимо провести 18 расчетов энергии для одной конфигурации слабосвязанного комплекса.

1.2 Верификация поверхностей потенциальной энергии слабосвязанных систем

Модели поверхностей потенциальной энергии, описывающие парное взаимодействие в широком диапазоне межмолекулярных расстояний, могут быть использованы для расчета термодинамических и транспортных свойств газовых смесей. Коэффициенты вязкости, диффузии и теплопроводности в рамках молекулярно-кинетической теории низших порядков линейным образом связаны с интегралами рассеяния, которые оценивают при помощи классических траекторных расчетов (например, [21]). Простейшим для оценки термодинамическим свойством является второй вириальный коэффициент. С учетом внутренних степеней свободы мономеров в классическом формализме второй вириальный коэффициент представлен следующим кратным интегралом [22]

$$B_{12}(T) = \frac{V N_A}{4\pi} \frac{\int f_{12} \exp(-\beta V_A) \exp(-\beta V_B) d\mathbf{r}_A d\mathbf{r}_B}{\int \exp(-\beta V_A) d\mathbf{r}_A \int \exp(-\beta V_B) d\mathbf{r}_B}, \quad (1.9)$$

где f_{12} – функция Майера, N_A – число Авогадро, V – объем газа, и через $\mathbf{r}_A$ и $\mathbf{r}_B$ обозначены совокупности декартовых координат мономеров A и B , соответственно. Отметим, что интеграл в числителе (1.9) предполагает фиксированное положение центра масс димера. В приближении жестких мономеров вириальный коэффициент представляется в виде кратного интеграла по межмолекулярным координатам:

$$B_{12}(T) = -\frac{N_A}{2} \int f_{12} d\zeta_A d\zeta_B. \quad (1.10)$$

Для многих чистых газов и газовых смесей проведены подробные экспериментальные исследования вириальных коэффициентов, что делает их практичным

объектом для верификации ППЭ. В целом, расчет температурной зависимости вириального коэффициента является интегральным тестом для ППЭ. Более детальную информацию о поведении ППЭ дают положения колебательно-вращательных уровней, получаемых при обработке спектральных данных.

Далее рассмотрим вид общего разложения в угловых функциях для скалярной и векторной поверхности свойств, зависящих от межмолекулярных координат бимолекулярного комплекса. Также рассмотрим вопрос учета симметрии в рамках общего разложения и на примере системы симметричная линейная молекула-атом.

1.3 Представление свойств слабосвязанных комплексов в виде ряда по угловым функциям

Рассмотрим две молекулы A и B произвольной формы с фиксированными внутримолекулярными координатами. Обозначим через $\mathbf{R} = (R, \zeta) = (R, \Theta, \Phi)$ вектор, направленный между центрами масс молекул A и B . Координаты $\mathbf{R}$ отнесены к лабораторной системе координат. Пусть углы Эйлера молекул $\zeta_A = (\alpha_A, \beta_A, \gamma_A)$ и $\zeta_B = (\alpha_B, \beta_B, \gamma_B)$ описывают вращение мономеров из их изначальной ориентации к текущей (активная точка зрения). Молекулярно-фиксированные системы координат в начальный момент времени связаны пространственной трансляцией с лабораторной системой координат. Будем использовать углы Эйлера ζ_A, ζ_B в Z - Y - Z конвенции.

Разложения рассматриваемых тензорных величин удобно рассматривать в сферическом базисе [23, п. 1.1.3], ковариантные компоненты x_μ ($\mu = 0, \pm 1$) которого связаны с декартовыми следующими соотношениями:

$$x_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy), \quad x_0 = z. \quad (1.11)$$

Произвольный тензорный сферический оператор ранга J , зависящий от межмолекулярных координат, может быть представлен следующим образом:

$$Q_m^J(R, \zeta, \zeta_A, \zeta_B) = \sum_{\{\Lambda\}} A_{\{\Lambda\}}(R) B_{\{\Lambda\}}(R) T_{\{\Lambda\}m}^J(\zeta, \zeta_A, \zeta_B), \quad (1.12)$$

где $\Lambda = (\Lambda(L), \Lambda(K)) = (L_A, L_B, L, \lambda, K_A, K_B)$ – набор квантовых чисел, необходимый для задания угловых функций системы A - B . Наборы $\Lambda(L)$ и $\Lambda(K)$

состоят из квантовых чисел угловых моментов и их проекций, соответственно. Проекции 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 λ эффективного квази-двухатомного фрагмента, соединяющего центры масс мономеров A и B . Соответствующее квантовое число и проекция на лабораторную ось z полного углового момента $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \lambda$ обозначаются J и m , соответственно.

В соответствии с теоремой Вигнера-Эккарта [24], коэффициенты разложения $A_{\{\Lambda\}}^J(R)$ не зависят от магнитного квантового числа m . Полный базисный набор угловых функций ранга J может быть задан функциями следующего вида:

$$T_{\{\Lambda\}m}^J(\zeta, \zeta_A, \zeta_B) = (-1)^{L_A+L_B+L+\lambda+m} [L, J]^{1/2} \sum_{\{\Lambda(M)\}} (-1)^{M_{AB}} \times$$

$$\begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ M_A & M_B & -M_{AB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & \lambda & J \\ M_{AB} & M & -m \end{pmatrix} D_{M_A K_A}^{L_{A^*}}(\zeta_A) D_{M_B K_B}^{L_{B^*}}(\zeta_B) C_M^\lambda(\zeta), \quad (1.13)$$

где $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ представляет собой 3j-символ, суммирование проводится по набору соответствующих магнитных квантовых чисел $\Lambda(M) = (M_A, M_B, M_{AB}, M)$, через D_{MK}^J и C_M^L обозначены функция Вигнера и сферическая функция Рака [24]. Для сокращения выражений с угловыми функциями традиционно используется обозначение:

$$[j_1, j_2, \dots, j_n] = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \cdots (2j_n + 1). \quad (1.14)$$

Сферическая функция Рака C_M^L пропорциональна сферической гармонике с фазовым коэффициентом Кондона-Шортли

$$C_M^L(\zeta) = D_{M,0}^{L*}(\Phi, \Theta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} Y_M^L(\zeta). \quad (1.15)$$

Функции D_{MK}^J представляют собой матричные элементы в представлении D^J группы вращений. Аппроксимационная теорема Питера-Вейля гарантирует полноту матриц вращения D^J в гильбертовом пространстве $L^2[SO(3)]$ [25].

Так как свертка трех тензоров при помощи 3j-символа является инвариантной относительно вращений [26], функции (1.13) образуют полный базисный набор угловых функций в соответствующем угловом пространстве.

Введем дираковское обозначение для угловых функций (1.13):

$$|\Lambda\rangle^{(J)} \equiv |\Lambda(L), \Lambda(K)\rangle^{(J)} = \frac{1}{[J]} \sqrt{\frac{[L_A, L_B, \Lambda]}{\Omega}} T_{\{\Lambda\}}^J(\zeta, \zeta_A, \zeta_B), \quad (1.16)$$

где Ω – объем углового пространства.

Здесь и далее мы будем ограничиваться значениями углового момента $J = 0$ и $J = 1$ в функциях $|\Lambda\rangle^{(J)}$, то есть рассматривать только разложения скалярных и векторных величин. Энергия $V(R, \zeta, \zeta_A, \zeta_B)$ и дипольный момент $\mu(R, \zeta, \zeta_A, \zeta_B)$ представляют собой примеры тензорных величин ранга 0 и ранга 1. Симметричные свойства тензора $Q^J(R, \zeta, \zeta_A, \zeta_B)$ в рамках группы молекулярной симметрии накладывают ограничения на радиальные коэффициенты $A_{\{\Lambda\}}(R)$ в разложении (1.12). В частности, потенциальная энергия преобразуется согласно полносимметричному представлению группы молекулярной симметрии. Дипольный момент μ , будучи контравариантным тензором ранга 1, инвариантен относительно перестановки одинаковых ядер и меняет знак под действием инверсии E^* . Таким образом, каждая из трех сферических компонент дипольного момента $\mu_{0,\pm 1}$ является псевдоскаляром, то есть, каждая компонента преобразуется согласно такому одномерному представлению группы молекулярной симметрии, которое имеет характер $\chi = +1$ для всех перестановок и характер $\chi = -1$ для всех операций с участием инверсии. Из преобразования дипольного момента как вектора под действием операции инверсии следует, что $L_A + L_B + L$ должен быть нечетным. Однако для векторных функций, каждая из компонент которых преобразуется как псевдоскаляр, как было отмечено выше, это соотношение между значениями угловых моментов будет выполнено.

Определим такие инвариантные подпространства угловых функций

$$\mathcal{L}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn} = \left\{ |\Lambda(L), \Lambda(K)\rangle^{(J)}, \quad \Lambda(K) \subset \mathcal{F}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn} \right\}, \quad J = 0, 1, \quad (1.17)$$

которые превращаются в себя под действием любого оператора $\hat{\Theta}_R$, являющегося представлением $R \in G$, где G – группа молекулярной симметрии. Здесь $\mathcal{F}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn}$ – множество квантовых чисел $\Lambda(K)$, которые, будучи дополненными J и $\Lambda(L)$, определяют инвариантное подпространство; индекс n перечисляет инвариантные подпространства, существующие для фиксированных J и

$\Lambda(L)$. Действие оператора $\hat{\Theta}_R$ на функции в инвариантном пространстве $\mathcal{L}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn}$ производит набор функций, которые линейным образом выражаются через начальные функции

$$\hat{\Theta}_R |\Lambda(L), \Lambda_i(K)\rangle^{(J)} = \sum_{j=1}^n \Delta_{\{\Lambda(L)\}ji}^J(R) |\Lambda(L), \Lambda_j(K)\rangle^{(J)}, \quad (1.18)$$

где $\Lambda_i(K), \Lambda_j(K)$ – подмножества $\mathcal{F}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn}$. Набор матриц $\Delta_{\{\Lambda(L)\}}^J$ для фиксированных значений J и $\{\Lambda(L)\}$ составляет приводимое матричное представление группы G . Методы теории представлений позволяют определить инвариантные подпространства $\mathcal{L}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn_\Gamma}$ меньшей размерности, то есть с $n_\Gamma < n$. Функции $|\Lambda_i(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)}$, принадлежащие подпространству $\mathcal{L}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn_\Gamma}$, удовлетворяют условию

$$\hat{\Theta}_R |\Lambda_i(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)} = \sum_{j=1}^{n_\Gamma} D_{\{\Lambda(L)\}ji}^{(J;\Gamma)}(R) |\Lambda_j(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)}. \quad (1.19)$$

Матрицы $\mathbf{D}_{\{\Lambda(L)\}}^{(J;\Gamma)}$ образуют неприводимое представление, обозначаемое Γ , а $q = 1, \dots, a_\Gamma$ – индекс кратности представления. Базисные кет-вектора, порождающие инвариантные пространства $\mathcal{L}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn_\Gamma}$ могут быть выражены в терминах линейных комбинаций исходных векторов

$$|\Lambda(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)} = \sum_{j=1}^n \mathcal{W}^{(q;J;\Gamma)}(\Lambda(L); \Lambda_j(K)) |\Lambda(L), \Lambda_j(K)\rangle^{(J)}, \quad (1.20)$$

где $\mathcal{W}^{(q;J;\Gamma)}$ – коэффициенты симметризации. Матрица $\mathcal{W}$ определяет линейное преобразование, которое позволяет привести исходное представление $\Delta_{\{\Lambda(L)\}}^J$ (1.18) в блочно-диагональную форму, т.е., прямую сумму неприводимых представлений [27]

$$\mathcal{W}^{-1} \Delta_{\{\Lambda(L)\}}^J \mathcal{W} = \sum_{\Gamma} \oplus a_\Gamma \mathbf{D}_{\{\Lambda(L)\}}^{(J;\Gamma)}. \quad (1.21)$$

Поскольку инвариантные подпространства $\mathcal{L}_{\{\Lambda(L)\}}^{Jn_\Gamma}$ ортогональны, разложение (1.12) может быть записано исключительно в терминах кет-векторов, относящихся к инвариантным пространствам той же симметрии Γ , что и тензор $Q^{(J;\Gamma)}$:

$$Q^{(J;\Gamma)} = \sum_{\{\Lambda(L)\}} B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J)}(R) |\Lambda(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)}. \quad (1.22)$$

Ясно, что радиальные коэффициенты $B_{\{\Lambda(L)\}}(R)$ в адаптированном по симметрии разложении (1.22) связаны с исходными коэффициентами $A_{\{\Lambda(L)\}}(R)$ преобразованием подобия, эквивалентным (1.21).

1.4 Угловые разложения для системы вида атом-линейная молекула

Рассмотрим разложения в угловых функциях для энергии и индуцированного дипольного момента на примере системы, состоящей из атома и двухатомной молекулы. Выпишем разложение общего вида, аналогичное выражению (1.12), а затем поэтапно реализуем учет симметричных ограничений, то есть, придем к разложению, аналогичному (1.22). Далее приведем угловые разложения к выбранной подвижной системе координат, что позволит нам найти коэффициенты в угловых разложениях, представив их в виде квадратур.

Обозначим через $\mathbf{r} = (r, \zeta_A) = (r, \beta, \alpha)$ вектор, направленный вдоль линейной молекулы (для простоты, индексы у углов опущены). Рассмотрим следующее разложение потенциальной энергии в лабораторной системе координат

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda, l} B_{\lambda, l}(R, r) [Y_l(\zeta) \otimes Y_\lambda(\zeta_A)]_0^{(0)} \equiv \sum_{\lambda, l} B_{\lambda, l}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, l}^{0,0}(\zeta, \zeta_A), \quad (1.23)$$

где неприводимое тензорное произведение сферических гармоник выражено рядом Клебша-Гордана [24]

$$\mathcal{G}_{\lambda, l}^{J, \nu}(\zeta, \zeta_A) = \sum_{\mu, m} Y_l^m(\zeta) Y_\lambda^\mu(\zeta_A) \langle J, \nu | \lambda, l, \mu, m \rangle. \quad (1.24)$$

Так как потенциал является скалярной величиной, то выберем тензорные произведения, характеризующиеся $J = \nu = 0$. Применяя треугольное правило, находим, что коэффициенты Клебша-Гордона зануляются, если $\lambda \neq l$, поэтому двукратная сумма в (1.23) сводится к однократной:

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda} B_{\lambda}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda}^{0,0}(\zeta, \zeta_A). \quad (1.25)$$

Рассмотрим роль симметрии двухатомной молекулы в разложении (1.25). Энергия является инвариантом по отношению к инверсии $\mathbf{r}$. Под действием инверсии

$\mathbf{r}$ тензорное произведение сферических гармоник преобразуются аргументы только одной из функций, поэтому

$$\hat{E}_r^* \mathcal{G}_{\lambda,l}^{J,\nu}(\zeta, \zeta_A) = (-1)^\lambda \mathcal{G}_{\lambda,l}^{J,\nu}(\zeta, \zeta_A), \quad (1.26)$$

где через $\hat{E}_r^*$ обозначен оператор инверсии $\mathbf{r}$. Таким образом, разложение для симметричной линейной молекулы может содержать только слагаемые с четным значением λ .

Введем подвижную систему координат, в которой вектор межмолекулярной связи направлен вдоль оси OZ , а вектор, направленной вдоль оси двухатомной молекулы, находится в плоскости XZ . Сферические углы векторов $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}$ для выбранной подвижной системы равны $\zeta = (0, 0)$ и $\zeta_A = (\vartheta, 0)$, соответственно, где $\vartheta = \angle(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ – угол между векторами. Так как энергия является тензором нулевого ранга, то ряд (1.25) может быть переписан в подвижную систему координат путем прямой подстановки углов

$$V(R, r, \vartheta) = \sum_{\lambda} B_{\lambda,\lambda}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda,l}^{0,0}(0, 0, \vartheta, 0). \quad (1.27)$$

Используя нормировочное соотношение для сферических функций

$$Y_l^m(0, 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} C_l^m(0, 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m,0}, \quad (1.28)$$

упростим $\mathcal{G}$ -тензор при заданных значениях угловых переменных

$$\mathcal{G}_{\lambda,l}^{0,0} = \sqrt{\frac{2\lambda+1}{4\pi}} Y_{\lambda}^0(\vartheta, 0) = \frac{2\lambda+1}{4\pi} P_{\lambda}(\cos \vartheta), \quad (1.29)$$

где $P_{\lambda}(\cos \vartheta)$ – многочлены Лежандра. Таким образом приходим к разложению потенциала в подвижной системе координат следующего вида

$$V(R, r, \vartheta) = \sum_{\lambda \text{ is even}} \frac{2\lambda+1}{4\pi} B_{\lambda,\lambda}(R, r) P_{\lambda}(\cos \vartheta). \quad (1.30)$$

Теперь рассмотрим поверхность дипольного момента в лабораторной системе координат в следующей форме

$$\mu_v^{(1)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda,l} B_{\lambda,l}(R, r) [Y_l(\zeta) \otimes Y_{\lambda}(\zeta_A)]_v^{(1)} \equiv \sum_{\lambda,l} B_{\lambda,l}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda,l}^{1,\nu}(\zeta, \zeta_A), \quad (1.31)$$

Применяя правило треугольника $|\lambda - l| \leq 1 \leq \lambda + l$ для коэффициента Клебша-Гордана, двойная сумма в разложении (1.31) может быть сведена к однократному суммированию по величине углового момента λ

$$\mu_v^{(1)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \left[B_{\lambda, \lambda-1}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda-1}^{1, \nu}(\zeta, \zeta_A) + B_{\lambda, \lambda}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda}^{1, \nu}(\zeta, \zeta_A) + \right. \\ \left. + B_{\lambda, \lambda+1}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda+1}^{1, \nu}(\zeta, \zeta_A) \right]. \quad (1.32)$$

Как и в случае энергии, разложение дипольного момента содержит только четные по λ слагаемые (см. (1.26)). Мультипольные моменты являются истинными тензорами, таким образом вектор дипольного момента является полярным вектором и меняет свое направление при инверсии системы координат $\hat{E}^* \boldsymbol{\mu} = -\boldsymbol{\mu}$, где через $\hat{E}^*$ обозначен оператор инверсии. Рассмотрим свойства разложения (1.32) относительно инверсии системы координат. Сферические гармоники под действием оператора инверсии преобразуются согласно [23]

$$\hat{E}^* Y_l^m(\Theta, \Phi) = Y_l^m(\pi - \Theta, \Phi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\Theta, \Phi), \quad (1.33)$$

и, следовательно, для их тензорного произведения верно

$$\hat{E}^* \mathcal{G}_{\lambda, l}^{1, \nu}(\zeta, \zeta_A) = (-1)^{\lambda+l} \mathcal{G}_{\lambda, l}^{1, \nu}(\zeta, \zeta_A). \quad (1.34)$$

Для того, чтобы разложение (1.32) преобразовывалось как полярный вектор под действием инверсии, в него должны входить слагаемые, каждое из которых является полярным вектором, то есть такие, для которых сумма $\lambda + l$ является нечетной. Таким образом, мы заключаем, что $B_{\lambda, \lambda}(R, r) \equiv 0$.

На данном этапе мы имеем разложение в лабораторной системе координат, обладающее всеми необходимыми симметричными свойствами:

$$\mu_v^{(1)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda \text{ is even}} \left[B_{\lambda, \lambda-1}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda-1}^{1, \nu}(\zeta, \zeta_A) + B_{\lambda, \lambda+1}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda+1}^{1, \nu}(\zeta, \zeta_A) \right]. \quad (1.35)$$

Преобразуем разложение (1.35) в подвижную систему координат. Координаты векторов в лабораторной и подвижной системах координат связаны ортогональным преобразованием. В случае сферического базиса, компоненты матрицы ортогонального преобразования представлены D -функциями Вигнера [24]:

$$\mu_v^{(1)} = \sum_k \mu_k^{(1), BF} D_{v, k}^{1*}(\varphi_e^m, \vartheta_e^m, \psi_e^m). \quad (1.36)$$

Набор $\{\vartheta; \varphi_e^m, \vartheta_e^m, \psi_e^m\}$, где замыкающая тройка – это углы Эйлера, определяющие ориентацию подвижной системы координат, связаны однозначным преобразованием с углами лабораторной системы координат ζ, ζ_A . В контексте данного рассмотрения связывающие их выражения не имеют для нас первостепенного значения. Общий подход, позволяющий получить связь между угловыми степенями свободы в разных системах координат, а также конкретные выражения для данного случая представлены в Приложении Б.

Разложение вектора дипольного момента в подвижной системе отсчета имеет вид

$$\mu_k^{(1),BF}(R, r, \vartheta) = \sum_{\lambda \text{ is even}} \left[B_{\lambda, \lambda-1}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda-1}^{1,k}(0, 0, \vartheta, 0) + B_{\lambda, \lambda+1}(R, r) \mathcal{G}_{\lambda, \lambda+1}^{1,k}(0, 0, \vartheta, 0) \right]. \quad (1.37)$$

Отметим, что в силу выбора подвижной системы отсчета, Y -компонента дипольного момента всегда нулевая. Упростим $\mathcal{G}$ -тензор при заданных значениях угловых переменных:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\lambda, l}^{1,k}(0, 0, \vartheta, 0) &= \sum_{\mu} Y_l^{k-\mu}(0, 0) Y_{\lambda}^{\mu}(\vartheta, 0) \langle 1, k | \lambda, l, \mu, k - \mu \rangle = \\ &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_{\lambda}^k(\vartheta, 0) \langle 1, k | \lambda, l, k, 0 \rangle. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Итак, мы приходим к следующему выражению для k -ой компоненты дипольного момента в подвижной системе отсчета:

$$\begin{aligned} \mu_k^{(1)}(R, r, \vartheta) &= \sum_{\lambda \text{ is even}} \left[\sqrt{\frac{2\lambda-1}{4\pi}} B_{\lambda, \lambda-1}(R, r) \langle 1, k | \lambda, \lambda-1, k, 0 \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{2\lambda+3}{4\pi}} B_{\lambda, \lambda+1}(R, r) \langle 1, k | \lambda, \lambda+1, k, 0 \rangle \right] Y_{\lambda, k}(\vartheta, 0). \end{aligned} \quad (1.39)$$

Вычислим коэффициенты Клебша-Гордана, входящие в разложения компоненты $k = 0$:

$$\langle 1, 0 | \lambda, \lambda+1, 0, 0 \rangle = (-1)^{\lambda} \sqrt{3} \sqrt{\frac{\lambda+1}{(2\lambda+1)(2\lambda+3)}}, \quad (1.40)$$

$$\langle 1, 0 | \lambda, \lambda-1, 0, 0 \rangle = (-1)^{\lambda-1} \sqrt{3} \sqrt{\frac{\lambda}{(2\lambda-1)(2\lambda+1)}}; \quad (1.41)$$

Подставив явные выражения для коэффициентов Клебша-Гордана, упростим выражение для компоненты $k = 0$:

$$\mu_0^{(1)}(R, r, \vartheta) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} C_0^\lambda(R, r) Y_{\lambda,0}(\vartheta, 0), \quad (1.42)$$

где

$$C_0^\lambda(R, r) = \frac{(-1)^\lambda}{4\pi} \sqrt{3} \left[\sqrt{\lambda+1} B_{\lambda,\lambda+1}(R, r) - \sqrt{\lambda} B_{\lambda,\lambda-1}(R, r) \right]. \quad (1.43)$$

Далее поставив коэффициенты Клебша-Гордана, входящие в разложения компонент $k = \pm 1$

$$\langle 1, \pm 1 | \lambda, \lambda+1, \pm 1, 0 \rangle = (-1)^{\lambda+1} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\lambda}{(2\lambda+1)(2\lambda+3)}}, \quad (1.44)$$

$$\langle 1, \pm 1 | \lambda, \lambda-1, \pm 1, 0 \rangle = (-1)^{\lambda-1} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\lambda+1}{(2\lambda-1)(2\lambda+1)}}, \quad (1.45)$$

получаем:

$$\mu_{\pm 1}^{(1)}(R, r, \vartheta) = \sum_{\substack{\lambda>0 \\ \lambda \text{ is even}}}^{\infty} \sqrt{\frac{2\pi}{2\lambda+1}} \sqrt{\frac{(\lambda+1)!}{(\lambda-1)!}} C_1^\lambda(R, r) Y_{\lambda,\pm 1}(\vartheta, 0), \quad (1.46)$$

или, переходя к декартовым компонентам:

$$\mu_Z^{(1)}(R, r, \vartheta) = \sum_{\substack{\lambda=0 \\ \lambda \text{ is even}}}^{\infty} C_0^\lambda(R, r) P_\lambda(\cos \vartheta), \quad (1.47)$$

$$\mu_X^{(0)}(R, r, \vartheta) = \sum_{\substack{\lambda>0 \\ \lambda \text{ is even}}}^{\infty} C_1^\lambda(R, r) P_\lambda^1(\cos \vartheta). \quad (1.48)$$

Радиальные коэффициенты C_0^λ заданы соотношением (1.43), а коэффициенты C_1^λ связаны с исходными коэффициентами $B_{\lambda,l}$ следующим образом:

$$C_1^\lambda(R, r) = \frac{(-1)^{\lambda+1} \sqrt{3}}{4\pi} \sqrt{\frac{(\lambda-1)!}{(\lambda+1)!}} \left[\sqrt{\lambda} B_{\lambda,\lambda+1}(R, r) + \sqrt{\lambda+1} B_{\lambda,\lambda-1}(R, r) \right]. \quad (1.49)$$

Следует отметить, что мы используем конвенцию Кондона-Шортли [28] при определении сферических функций, то есть считаем, что фазовый множитель

входит в сферическую функцию $Y_{l,m}$, а не в присоединенный полином Лежандра P_l^m :

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (1.50)$$

Возможность независимого разложения компонент дипольного момента обусловлена простотой рассматриваемой системы. Как будет показано в Главе 2, при наличии дополнительных угловых степеней свободы разложение дипольного момента может быть произведено только с использованием векторного подхода, то есть с одновременной подгонкой всех компонент. Для полноты изложения построим векторный базис и в данном случае:

$$\mathcal{F}_{\lambda,l}(\vartheta) = \begin{bmatrix} \mathcal{G}_{\lambda,l}^{1,1}(0,0,\vartheta,0) \\ \mathcal{G}_{\lambda,l}^{1,0}(0,0,\vartheta,0) \\ \mathcal{G}_{\lambda,l}^{1,-1}(0,0,\vartheta,0) \end{bmatrix} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \begin{bmatrix} Y_{\lambda,1}(\vartheta,0) \langle 1,1|\lambda,l,1,0 \rangle \\ Y_{\lambda,0}(\vartheta,0) \langle 1,0|\lambda,l,0,0 \rangle \\ Y_{\lambda,-1}(\vartheta,0) \langle 1,-1|\lambda,l,-1,0 \rangle \end{bmatrix}. \quad (1.51)$$

Перепишем разложение (1.37) в векторной форме:

$$\boldsymbol{\mu}^{(1),BF}(R, r, \vartheta) = \sum_{\lambda} [B_{\lambda,\lambda-1}(R, r) \mathcal{F}_{\lambda,\lambda-1}(\vartheta) + B_{\lambda,\lambda+1} \mathcal{F}_{\lambda,\lambda+1}]. \quad (1.52)$$

Векторные функции $\mathcal{F}_{\lambda,l}$ образуют ортогональный базис с естественным скалярным произведением

$$\langle F_{\lambda,l} | F_{\lambda',l'} \rangle = \sum_{k=0,\pm 1} \int_0^\pi \mathcal{G}_{\lambda,l}^{1,k} \mathcal{G}_{\lambda',l'}^{1,k} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{3}{8\pi^2} \delta_{\lambda,\lambda'} \delta_{l,l'}. \quad (1.53)$$

Ортогональность векторных функций по квантовым числам λ и l обеспечивается, соответственно, ортогональностью сферических функций и следующим свойством коэффициентов Клебша-Гордана [23, п. 8.7.2]

$$\sum_{k=0,\pm 1} \langle 1, k | \lambda, l, k, 0 \rangle \langle 1, k | \lambda', l', k, 0 \rangle = \frac{3}{2l+1} \delta_{l,l'}, \quad (1.54)$$

что позволяет нам найти радиальный коэффициент как скалярное произведение:

$$\langle \mathcal{F}_{\lambda,l}(\vartheta) | \boldsymbol{\mu}(R, r, \vartheta) \rangle = \frac{3}{8\pi^2} B_{\lambda,l}(R, r). \quad (1.55)$$

В этой формулировке подход может быть расширен на системы с большим числом угловых степеней свободы, как показано в Главе 2.

1.5 Квадратуры и квантовохимические расчеты для N_2-Ar

Слабосвязанный комплекс N_2-Ar широко изучен как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Равновесная геометрия димера N_2-Ar имеет T -образную структуру симметрии C_{2v} , что подтверждается теоретическими исследованиями [29–31] и анализом измерений в микроволновом [32] и инфракрасном [33] диапазонах. При линейной конфигурации комплекса ($C_{\infty v}$) поверхность обладает седловой точкой, разделяющей два эквивалентных T -образных минимума. На основании экспериментальных свойств были построены эмпирические модели ППЭ, среди которых выделим потенциал ХС-3, построенный Дхамом и соавторами [34]. Во всех перечисленных работах геометрия N_2 принималась равновесной, и рассматривалось двумерное (R, ϑ) представление поверхности потенциала. Подход к моделированию индуцированного поглощения в области $4.3\mu m$, рассмотренный в Главе 5, предполагает полномерную модель поверхностей потенциала и диполя, поэтому были произведены квантовохимические расчеты, изложенные в этом Разделе. Насколько нам известно, полномерная модель индуцированного диполя N_2-Ar рассматривается в настоящей работе впервые. В работе [35] была рассмотрена поверхность индуцированного диполя (а также его производная по колебательной координате r) в виде суммы индукционной и дисперсионных составляющих для моделирования спектра димера N_2-Ar в области рототрансляционной полосы и в области $4.3\mu m$. Разложение поверхности диполя до более старших степеней по R было позднее рассмотрено в работе [36]. Исследований поверхности диполя N_2-Ar из первых принципов, насколько нам известно, не проводилось.

Как показывают выкладки, сделанные в предыдущем Разделе, для разложения поверхностей потенциала и диполя естественно выбрать угловые конфигурации в узлах квадратуры Гаусса-Лежандра. Такой выбор позволит найти коэффициенты разложения через квадратурные суммы. В данном случае мы выбрали квадратуру порядка $N = 13$ (положения узлов и веса квадратуры приведены в Таблице 1). В силу симметрии N_2 , расчеты могут быть проведены только для половины угловой сетки – например, для углов $s = 1 \dots 7$. Для оставшихся углов значения энергии и дипольного момента могут быть получе-

Таблица 1: Угловая сетка ϑ и соответствующие веса w_s квадратуры Гаусса-Лежандра порядка $N = 13$

s	$u_s = \cos \vartheta_s$	w_s
1	0.17809445812627	0.0404840047653159
2	0.40880023734202	0.0921214998377285
3	0.64086632647338	0.1388735102197872
4	0.87323660994016	0.1781459807619457
5	1.10571806624849	0.2078160475368885
6	1.33824767610045	0.2262831802628972
7	1.57079632679489	0.2325515532308739
8	1.80334497748933	0.2262831802628972
9	2.03587458734130	0.2078160475368885
10	2.26835604364963	0.1781459807619457
11	2.50072632711640	0.1388735102197872
12	2.73279241624777	0.0921214998377285
13	2.96349819546351	0.0404840047653155

ны из свойств симметрии:

$$V(R, r, \pi - \vartheta) = V(R, r, \vartheta), \quad (1.56)$$

$$\mu_Z(R, r, \pi - \vartheta) = \mu_Z(R, r, \vartheta), \quad (1.57)$$

$$\mu_X(R, r, \pi - \vartheta) = -\mu_X(R, r, \vartheta). \quad (1.58)$$

Выпишем квадратурные суммы для коэффициентов разложения для энергии (см. (1.30))

$$\begin{aligned}
B_{\lambda, \lambda}(R, r) &= 8\pi \int_{-1}^1 V(R, r, \cos \vartheta) P_{\lambda}(\cos \vartheta) d(\cos \vartheta) \\
&\approx 8\pi \sum_{s=1}^N V(R, r, \arccos u_s) w_s P_{\lambda}(u_s),
\end{aligned} \quad (1.59)$$

где $\lambda \leq 12$. Для нахождения радиальных коэффициентов дипольного момента ((1.55)) воспользуемся следующим выражением:

$$\begin{aligned}
 B_{\lambda,l}(R, r) &= \frac{8\pi^2}{3} \sum_{k=0,\pm 1} \int_0^\pi g_{\lambda,l}^{1,k}(0, 0, \vartheta, 0) \mu_k(R, r, \vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta = \\
 &\approx \frac{8\pi^2}{3} \sqrt{\frac{(2l+1)(2\lambda+1)}{4\pi}} \sum_{k=0,\pm 1} (-1)^k \langle 1, k | \lambda, l, k, 0 \rangle \sqrt{\frac{(\lambda-k)!}{(\lambda+k)!}} \times \\
 &\quad \times \sum_{s=1}^N w_s \mu_k(R, r, \arccos u_s) P_\lambda^k(u_s).
 \end{aligned} \tag{1.60}$$

Получив радиальные коэффициенты для квантовых чисел

$$\{\lambda, l\} = \{0, 1\}, \{2, 1\}, \{2, 3\}, \dots, \tag{1.61}$$

имея ввиду (1.52), компоненты дипольного момента X и Z могут быть получены согласно

$$\begin{aligned}
 \mu_Z(R, r, \vartheta) &= \sum_{\lambda,l} \frac{\sqrt{(2l+1)(2\lambda+1)}}{4\pi} B_{\lambda,l}(R, r) \langle 1, 0 | \lambda, l, 0, 0 \rangle P_\lambda(\cos \vartheta), \\
 \mu_X(R, r, \vartheta) &= \sqrt{2} \sum_{\lambda,l} \frac{\sqrt{(2l+1)(2\lambda+1)}}{4\pi} \sqrt{\frac{(\lambda+1)!}{(\lambda-1)!}} \langle 1, 1 | \lambda, l, 1, 0 \rangle \times \\
 &\quad \times B_{\lambda,l}(R, r) P_{\lambda,1}(\cos \vartheta).
 \end{aligned} \tag{1.62}$$

Отметим, что для пары $\{0, 1\}$ сумма по проекции k в скалярном произведении (1.60) сводится к одному слагаемому с $k = 0$.

Расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия производились в программном пакете MOLPRO [37] в рамках варианта метода связанных кластеров CCSD(T)-F12a с базисным набором aug-cc-pVTZ. Базисный набор был дополнен межсвязевыми функциями, помещенными в центр ван-дер-ваальсовой связи, с конфигурацией [3s3p2d1f] [38]. Дополняющие вспомогательные базисные наборы (CABS) были взяты из работы [13]. Значение геминального параметра было выбрано равным $\beta = 1.3$. Компенсационная схема Бойса-Бернарди была использована для исключения ошибки суперпозиции базиса (см. уравнение (1.5)). Для оценки адекватности выбранного метода были проведены расчеты методами CCSD(T)/aug-cc-pVXZ (X=T,Q,5). В таблице 2 приведены значения энергий, полученных разными методами, вблизи минимума поверхности (для равновесной длины N_2). Как мы видим, оценка, полученная методом

CCSD(T)/aVTZ+3321, находится в близком согласии со значением, полученном экстраполяцией CCSD(T)/CBS[T, Q, 5]. Однако все эти теоретические оценки несколько недооценивают глубину ямы по сравнению с полуэмпирической поверхностью XC-3 [34], построенной на основании широкого спектра экспериментальных данных. Как показано в работе [30], более точная оценка энергии может быть получена при использовании базисов, дополнительно расширенных диффузными функциями (d/t-aug-cc-pVXZ) и межсвязевыми функциями с большим угловым моментом. Отметим, что при использовании таких базисных наборов теряется монотонность по числу функций базиса. В контексте настоящей работы точность оценки энергии на уровне CCSD(T)-F12a/aVTZ+3321 является адекватной для последующего расчета индуцированного поглощения.

Таблица 2: Энергии межмолекулярного взаимодействия N_2-Arg , 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

- а Для энергии Хартри-Фока применялась модель с кубической зависимостью от кардинального числа (формула (1.4)), а для энергии корреляции – схема Петерсона (уравнение (1.3))
- б Эмпирическая поверхность [34]
- с Работа [30]

Для расчета дипольного момента был использован метод CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ с межсвязевыми функциями в рамках подхода конечного по-

Таблица 3: Компоненты дипольного момента N_2-Ar в подвижной системе координат, рассчитанные при $R = 7.0$ а.е. и равновесной длине N_2 .

Метод	ϑ	$10^2\mu_X$, а.е.	$10^2\mu_Z$, а.е.
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	$\vartheta = 90.0^\circ$		0.6484
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ			0.6661
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z			0.6732
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ+3321			0.6695
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	$\vartheta = 12.5^\circ$	0.4435	-1.9103
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ		0.4405	-1.8762
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z		0.4399	-1.8794
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ+3321		0.4388	-1.8739

ля (формула (1.8)). Тестовые расчеты в окрестности глобального минимума показали, что оценка дипольного момента, получаемая в рамках явнокоррелированного метода, согласуется с результатами, получаемыми при помощи методов CCSD(T)/aug-cc-pV[Q,5]Z.

По радиальным переменным использовалась сетка, состоящая из 31 значения межмолекулярного расстояния в диапазоне от 4.5 до 30 а.е. и 21 значения длины связи N_2 в диапазоне от 1.798 до 2.358 а.е. Равновесная длина N_2 составляет $r_e = 2.0785$ а.е. [39]. Итого, расчеты энергии и дипольного момента были произведены для $M = 31 \times 21 \times 7 = 4\,557$ конфигураций комплекса. Диапазон изменения длины связи N_2 был выбран таким, чтобы поверхность покрывала энергии мономера $3\,000\text{ см}^{-1}$. Радиальные коэффициенты для поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента подгонялись при помощи двумерных кубических сплайнов алгоритмом из библиотеки GNU Scientific Library (GSL) [40]. Погрешности подгонки за счет использования квадратур высокого порядка существенно ниже погрешностей, вносимых квантовохимическими методами. Построенная ППЭ характеризуется глобальным Т-образным минимумом, расположенным при $R = 7.02$ а.е. с глубиной ямы $D_e = 97.32$ а.е. (при равновесной длине N_2). Естественно, при растяжении N_2 глубина ямы ППЭ увеличивается.

На рис. 1.2 показаны отклонения между расчетными значениями (формула 1.9) второго вириального коэффициента для N_2-Ar и экспериментальными

данными [41–49]. На рис. 1.2 также показаны значения вириального коэффициента, полученные в рамках приближения жестких мономеров (формула 1.10). Потенциальная поверхность мономера N_2 при расчете была представлена функцией Морзе

$$V_{N_2}(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)}), \quad a = 2\pi c\nu_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}, \quad (1.63)$$

где $D_e = 9.91$ эВ – глубина потенциальной ямы и $\nu_e = 2358.57$ см^{-1} – гармоническая колебательная частота. Для расчета вириального коэффициента с учетом колебательной степени свободы была использована схема Монте Карло, описанная в Разделе 3.4, а в приближении жестких мономеров оценка была произведена при помощи вариации VEGAS адаптивного метода Монте Карло [50]. Отклонения от экспериментальных данных могут быть связаны с недостаточной сходимостью оценок энергии по базисному набору. Кроме того, наибольшие отклонения наблюдаются при низких температурах, что, вероятно, свидетельствует о необходимости учета первых квантовых поправок к вириальному коэффициенту [51]. Ожидаемо, колебательный вклад в вириальный коэффициент $N_2\text{—}Ar$ незначителен. Радиальные сечения Z -компоненты дипольной поверхности приведены на рис. 1.1. Далее построенные поверхности были использованы при расчетах индуцированного поглощения в рототрансляционной полосе и в области $4.3\mu\text{m}$, описанных в Главе 5.

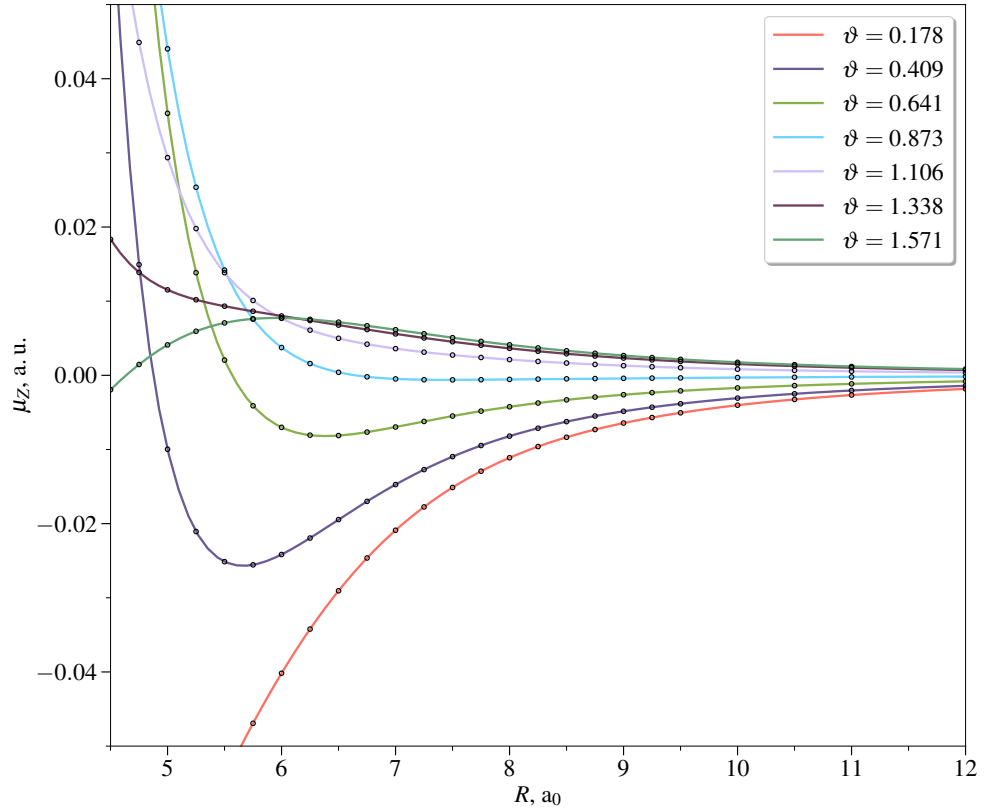


Рисунок 1.1: Радиальные сечения дипольной поверхности для равновесного значения длины связи N_2 и разных значениях угла ϑ . Точками обозначены расчетные значения дипольного момента, а линии относятся к подгонке, построенной по формулам (1.62).

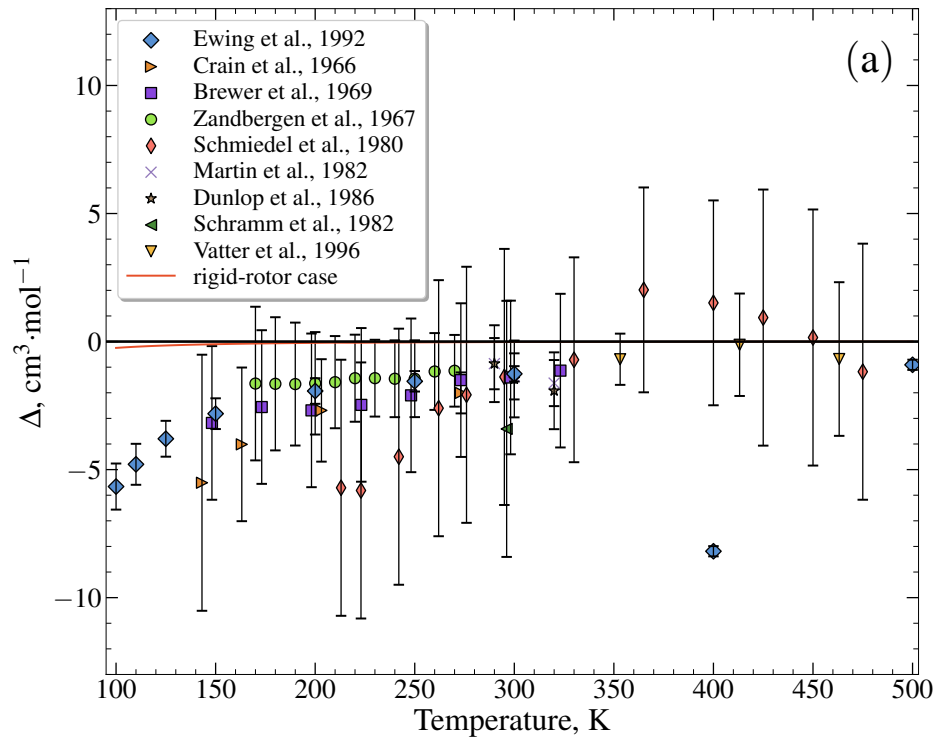
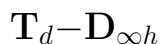


Рисунок 1.2: Разность между экспериментальными и расчетными значениями, $\Delta = B_{12}^{\text{exp}} - B_{12}$, второго вириального коэффициента N_2 –Ar. Оранжевой линией представлена разность между значениями, полученными в рамках приближения жестких мономеров, и значениями, полученными с помощью полномерной ППЭ.

Глава 2. Построение поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента для систем с симметрией



Результаты данной главы опубликованы в работе [1]¹.

Выступая в качестве одного из важнейших парниковых газов в земной атмосфере, CH_4 также является важным компонентом различных планетных атмосфер, включая атмосферы планет-гигантов, таких как Юпитер и Сатурн [52; 53]. Согласно некоторым геофизическим моделям [54], содержание метана в аноксической (лишенной кислорода) земной атмосфере Архейского эона на несколько порядков превышали современные значения. Эволюция состава атмосферы нашей планеты представляет интерес как с позиций геофизики, так и в контексте исследования землеподобных экзопланет [55]. Метан рассматривается как один из потенциальных биосигнатурных газов при поиске экзопланет с похожим на земной составом атмосферы [56].

Столкновительные процессы изменяют радиационные свойства CH_4 , приводя к смещению и уширению спектральных линий и появлению индуцированных полос. Современные теории позволяют из первых принципов рассчитывать спектральные эффекты, вызываемые столкновениями (см., например, обзоры [57; 58] и ссылки в них). Как следствие, в литературе исследуются многие бимолекулярные системы с участием CH_4 : $\text{CH}_4\text{--H}$ [59], $\text{CH}_4\text{--H}_2$ [60], $\text{CH}_4\text{--CO}$ [61], $\text{CH}_4\text{--He}$ [62], $\text{CH}_4\text{--Ar}$ [63], $\text{CH}_4\text{--CH}_4$ [64] и др.

В настоящее время интерес к комплексу $\text{CH}_4\text{--N}_2$ подпитывается исследованиями в различных областях – от планетных атмосфер до нефтегазовой отрасли. Азот и метан являются основными составляющими атмосферы Титана, спутника Сатурна [65; 66]. В парниковый эффект атмосферы Титана вносит заметный вклад столкновительно-индуцированное поглощение в дальнем инфракрасном диапазоне, связанное с комплексом $\text{CH}_4\text{--N}_2$ [67].

¹При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [1] 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

Теоретические исследования ППЭ комплекса $\text{CH}_4\text{--N}_2$ проводились несколькими исследовательскими группами [68–71]. В наиболее ранней работе, посвященной свойствам этого комплекса, Шиндлер и соавторы [68] построили потенциальную функцию в виде эффективной сайт-сайт модели:

$$V = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left[A \exp(-\alpha r_{ij}) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}^6} \right], \quad (2.1)$$

где через r_{ij} обозначено расстояние между положениями эффективных зарядов (сайтов). Параметрами модели являются положения сайтов, величины эффективных зарядов и амплитуда обменного взаимодействия A . Подгонка параметров была произведена к энергиям, рассчитанным для 21 конфигурации, методом Хартри-Фока в трехэкспонентном базисном наборе. В работе [69] была построена изотропная модель потенциала на основе 204 точек, рассчитанных методом теории возмущений MP2 с коррекцией ошибки суперпозиции базисных наборов. Первые расчеты энергий взаимодействия в комплексе $\text{CH}_4\text{--N}_2$ с использованием метода CCSD(T) были выполнены в работе [70]. Калугина и соавторы [70] рассчитали энергии взаимодействия для более чем 700 конфигураций с использованием расширенного базисного набора aug-cc-pVTZ; однако модель поверхности на основе рассчитанных точек построена не была.

В наиболее современном исследовании ППЭ комплекса $\text{CH}_4\text{--N}_2$ [71] также был использован метод CCSD(T) для расчета энергий взаимодействия для 743 конфигураций. На основе энергий, полученных с использованием серии базисных наборов aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$), дополненных межсвязевыми функциями, была сделана экстраполяция к бесконечному базисному набору. Аналитическое представление поверхности было выполнено при помощи сайт-сайт модели с усложненной по сравнению с (2.1) формой взаимодействия сайтов:

$$V_{ij} = A_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij}) - f_6(b_{ij}, r_{ij}) \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^6} - f_8(b_{ij}, r_{ij}) \frac{C_{8,ij}}{r_{ij}^8} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

где дисперсионные слагаемые с амплитудами C_6 и C_8 демпфированы функциями Танга-Тоенниса f_6 и f_8 [72].

Поверхность индуцированного дипольного момента в комплексе $\text{CH}_4\text{--N}_2$ изучалась в работах [73] и [74]. В работе [73] была исследована дипольная поверхность в рамках дальнего действующего приближения, при построении которой были учтены индукционный (слагаемые степени не выше R^{-6}) и дисперсионный (слагаемые степени не выше R^{-7}) вклады. В более поздней работе [74],

дальнодействующая модель была улучшена путем учета индукции до R^{-7} и учета эффектов обменного взаимодействия. Кроме того, при помощи метода CCSD(T)/aug-cc-pVTZ были рассчитаны компоненты дипольного момента для 754 конфигураций. Полученные значения диполей были использованы для построения модели обменного вклада, основанной на предельном случае взаимодействующих валентных s -электронов, которая, как было показано, улучшает согласие с *ab initio* значениями на промежуточных межмолекулярных расстояниях. Создание модели дипольного момента из первых принципов авторами работы [74] не предпринималось.

Нашей целью является построение точных поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента для комплексов $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ в рамках приближения жестких мономеров. Для этого мы адаптируем угловые функции к симметрии исследуемых функций и предложим вариант использования квадратурных сеток типа Соболева для оценки коэффициентов разложения. Мы опишем систематический подход для учета симметрии на этапах построения угловых базисных наборов и выбора точек сетки. Насколько нам известно, учет симметрии на этапе выбора точек сетки для бимолекулярных комплексов с участием CH_4 ранее не предпринимался. Сочетание наборов базисов и сеток, адаптированных к симметрии исследуемого комплекса, позволяет значительно сократить число точек, для которых необходимо проводить *ab initio* расчеты, сохраняя точность квадратурных оценок.

2.1 Приведение по симметрии угловых функций

Адаптация угловых функций (1.12) рангов $J = 0, 1$ к системе взаимодействующих волчка и линейной молекулы дает после учета нормировочных факторов:

$$\begin{aligned}
 |\Lambda(L), \Lambda(K)\rangle^{(0)} &\equiv |L_A, L_B, L, K_A\rangle^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} (-1)^{L_A+L_B+L} [L_A, L_B, L]^{1/2} \times \\
 &\quad \sum_{M_A, M_B, M} \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ M_A & M_B & M \end{pmatrix} D_{M_A K_A}^{L_A*}(\zeta_A) C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B) C_M^L(\zeta), \\
 |\Lambda(L), \Lambda(K)\rangle_m^{(1)} &\equiv |L_A, L_B, L, \lambda, K_A\rangle_m^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} (-1)^{L_A+L_B+L+\lambda+m} \times \\
 &\quad [L_A, L_B, L, \lambda]^{1/2} \sum_{M_A, M_B, M_{AB}, M} (-1)^{M_{AB}} \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ M_A & M_B & -M_{AB} \end{pmatrix} \times \\
 &\quad \begin{pmatrix} L & \lambda & 1 \\ M_{AB} & M & -m \end{pmatrix} D_{M_A K_A}^{L_A*}(\zeta_A) C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B) C_M^\lambda(\zeta),
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

где объем пространства угловых координат равен $\Omega = 128\pi^4$. Далее мы продемонстрируем применение теоретико-группового подхода, основанного на методе собственных функций [75], который позволит нам находить коэффициенты симметризации $\mathcal{W}^{(q;J;\Gamma)}$ для высоких значений угловых моментов.

Начнем с описания группы симметрии рассматриваемых слабосвязанных комплексов. Мы будем пользоваться формализмом групп молекулярной симметрии, предложенным в работах Лонге-Хиггинса (например, в пионерской работе [76]) и впоследствии развитым в работах Банкера и Йенсена (см. [77]). Группа молекулярной симметрии слабосвязанного кластера состоит из реализуемых элементов полной перестановочно-инверсионной группы, то есть выполнимых ядерных перестановок и их произведений с операцией инверсии пространственных координат относительно центра масс молекулы. Выполнимость перестановки определяется высотой потенциального барьера, разделяющего исходную и симметричную структуры. Как правило, для слабосвязанных кластеров это означает, что из рассмотрения исключают такие операции, которые соответствуют нереализуемым искажениям в мономере. Так, например, исключают такие перестановки тождественных ядер, которые включают разрыв и повторное образование связи ковалентных связей в

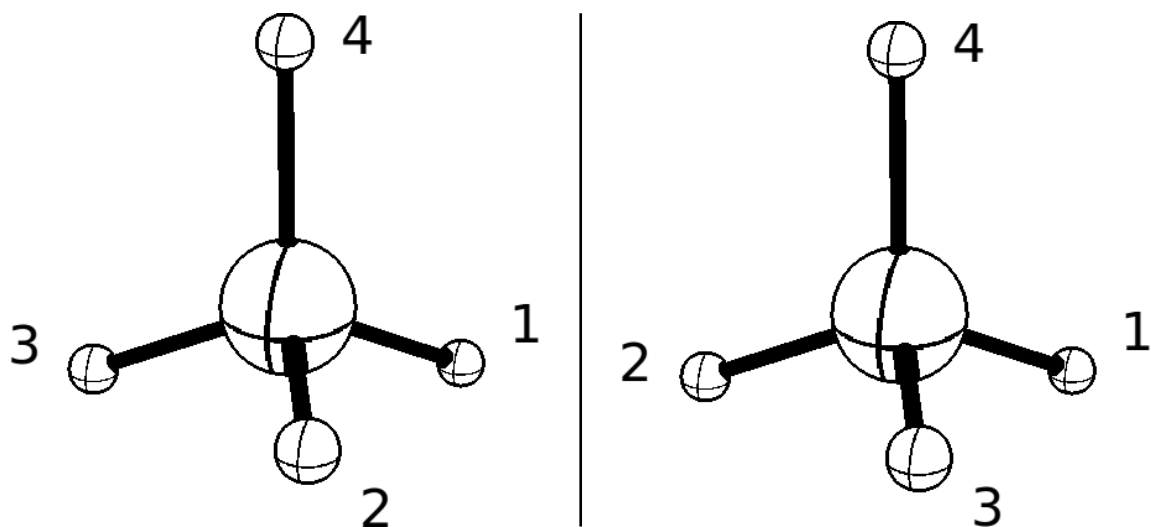


Рисунок 2.1: Две версии равновесной структуры молекулы метана, являющиеся зеркальными изображениями друг друга. В версии слева переход $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ совершается поворотом против часовой стрелки, а в версии справа – против часовой стрелки.

одном или разных мономерах. Если молекулы, составляющие димер, не одинаковы и предполагаются квази-свободными ротаторами в составе комплекса, то группа молекулярной симметрии является подгруппой прямого произведения трех групп: группы перестановки составляющих мономеров и группы, изоморфной $C_S = \{E, E^*\}$, где E и E^* обозначают операции тождества и инверсии, соответственно. В случае, когда димер состоит из одинаковых мономеров, перестановка, которая меняет местами составляющие момеры, может рассматриваться как выполняемая операция. Соответствующая группа молекулярной симметрии получается сплетением групп симметрии мономеров [78;79]. Следуя критерию реализуемости, мы включаем в группу симметрии метана такие перестановки и их произведения с операцией инверсии, которые не реализуют перехода между двумя версиями, являющимися зеркальным отражением друг друга (рис. 2.1). Две зеркальные версии метана не преобразуются друг в друга поворотными преобразованиями, поэтому в контексте разложения вида (1.12) их симметрия не может быть формализована.

Группа симметрии комплекса $\text{CH}_4\text{--N}_2$, обозначенная G_{48} , является прямым произведением группы $G_{24} \cong \mathcal{I}_d(M)$ симметрии метана, и группы $G_2 = \{E, (67)\}$, состоящей из тождества и оператора, меняющего местами атомы азота в мономере N_2 . Таблица характеров для группы G_{48} приведена в таблице 4 (воспроизведена из [77]). При помощи индекса $\pm$ обозначены представления с

разными знаками относительно перестановки атомов азота в N_2 : симметричные пара-представления обозначаются через Γ^+ , а антисимметричные орто-представления – через Γ^- . Подстрочные индексы 1 и 2 обозначают симметрию представлений относительно оператора четности. Как следует из обсуждения выше, энергия V и индуцированный диполь μ преобразуются согласно неприводимым представлениям A_1^+ и A_2^+ , соответственно.

Действие каждой из операций, входящих в группу молекулярной симметрии, вызывает изменение вращательных координат – углов ζ, ζ_A, ζ_B . Их изменение может быть представлено в виде эквивалентного поворота одного из мономеров комплекса (и, если необходимо, пространственной инверсии) [76]. Эквивалентные вращения (в сочетании, если необходимо, с пространственной инверсией) описывают такое ортогональное преобразование молекулярно-фиксированной системы отсчета, которое приводит к той же конфигурации молекулы, что и в результате перестановочно-инверсионной операции. Для определения действия эквивалентного вращения на вращательную функцию – сферическую гармонику или D -функцию Вигнера – часто устанавливают связь между исходными и преобразованными углами Эйлера [77; 80]. Так, в работе [80] была выведена система нелинейных уравнений, связывающих исходные и преобразованные углы. Решение этих уравнений не является тривиальным, и позднее был найден более элегантный подход. Было показано, что матричные элементы эквивалентного вращения в представлении группы вращений представлены D -функциями Вигнера [81; 82]. Обозначим через g_{rot} эквивалентное вращение, осуществляющее поворот относительно молекулярно-фиксированной системы координат на углы Эйлера $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$. Преобразование собственных функций симметричного волчка, $|JKM\rangle$ в дираковских обозначениях, под действием эквивалентного вращения дается следующим выражением [81]:

$$\hat{g}_{\text{rot}}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) |JKM\rangle = \sum_{K'=-J}^J D_{KK'}^{J*}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) |JK'M\rangle. \quad (2.4)$$

Для того, чтобы воспользоваться выражением (2.4) для реализации действия перестановочно-инверсионной операции на вращательные функции комплекса, нам необходимо параметризовать все операции углами Эйлера эквивалентных вращений. Далее мы осуществим эту параметризацию, начиная с мономера метана.

G_{48}	E	$8(123)$	$3(14)(23)$	$6(1423)^*$	$6(23)^*$	(67)	$8(123)(67)$	$3(14)(23)(67)$	$6(1423)^*(67)$	$6(23)^*(67)$
A_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2^+	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
E^+	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
F_1^+	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
F_2^+	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
A_1^-	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_2^-	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E^-	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
F_1^-	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
F_2^-	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

Таблица 4: Таблица характеров группы G_{48} (воспроизведена из [77])

В литературе известно несколько подходов для установления соответствия между перестановочно-инверсионной операцией и углами Эйлера эквивалентного вращения. В рамках геометрического подхода пространственное вращение несложно описать с использованием представления угол-ось. Далее, по формуле Родрига может быть получена соответствующая матрица вращения, по элементам которой находят углы Эйлера. С другой стороны, при работе с достаточно большими группами более эффективен алгебраический подход, описанный, например, в [83]. В рамках этого подхода строится вспомогательное матричное представление симметрической группы, собственные значения которого позволяют установить искомые углы Эйлера. В данном случае в отношении метана мы воспользуемся смешанным подходом, описанным Вормером [84]. Определим вектора $\mathbf{h}_k$, направленных от атома углерода к k -му атому водорода, с координатами

$$\mathbf{h}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{l_{\text{C-H}}, l_{\text{C-H}}, -l_{\text{C-H}}\}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{h}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{-l_{\text{C-H}}, -l_{\text{C-H}}, -l_{\text{C-H}}\}, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{h}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{-l_{\text{C-H}}, l_{\text{C-H}}, l_{\text{C-H}}\}, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{h}_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{l_{\text{C-H}}, -l_{\text{C-H}}, l_{\text{C-H}}\}, \quad (2.8)$$

где $l_{\text{C-H}}$ – длина связи C–H. Как несложно видеть, следующие векторы

$$\xi_x = \frac{1}{2} (-\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 - \mathbf{h}_4), \quad (2.9)$$

$$\xi_y = \frac{1}{2} (-\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_3 + \mathbf{h}_4), \quad (2.10)$$

$$\xi_z = \frac{1}{2} (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_3 - \mathbf{h}_4), \quad (2.11)$$

являются базисными для пространства, инвариантного относительно операций группы $\mathcal{T}_d(M)$. Таким образом, для любой перестановки $\hat{P} \in \mathcal{T}_d(M)$ мы имеем

$$\hat{P} \begin{bmatrix} \xi_x \\ \xi_y \\ \xi_z \end{bmatrix} = \mathbb{P} \begin{bmatrix} \xi_x \\ \xi_y \\ \xi_z \end{bmatrix}. \quad (2.12)$$

Четные перестановки в группе $\mathcal{T}_d(M)$, образующие подгруппу, известную как знакопеременная группа A_4 , приводят к собственным ортогональным матрицам

$\mathbb{P}$. Соответствующие матрицы могут быть факторизованы в виде

$$\mathbb{P} = \mathbb{R}_z(\alpha)\mathbb{R}_y(\beta)\mathbb{R}_z(\gamma), \quad (2.13)$$

где через $\mathbb{R}_n(\omega)$ обозначена матрица поворота вокруг оси $\mathbf{n}$ на угол ω :

$$\mathbb{R}_z(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

$$\mathbb{R}_y(\beta) = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix}. \quad (2.15)$$

Элементы класса смежности $\mathcal{T}_d(M) \setminus A_4$ представляют собой произведения вида PE^* , где P есть нечетная перестановка, а E^* – пространственная инверсия. Эквивалентное ортогональное преобразование для данных элементов может быть найдено путем факторизации по уравнению (2.13) произведения матриц $\mathbb{P} \cdot \mathbb{I}$, где $\mathbb{I}$ – матрица пространственной инверсии. Элементы группы $\mathcal{T}_d(M)$, а также их геометрические интерпретации и соответствующие эквивалентные повороты в параметризации углами Эйлера приведены в таблице 5. В таблице 5 мы представили элементы $\mathcal{T}_d(M)$ как композиции дизъюнктивных циклов и операции инверсии (обозначена звездочкой в качестве верхнего индекса). При геометрической интерпретации операции используются следующие обозначения: вращение на угол $2\pi k/3$ вокруг оси, направленной из начала координат в вершину p , обозначается C_{3p}^k ; вращение π вокруг оси $\Lambda = \{X, Y, Z\}$ обозначается через $C_{2\Lambda}$; отражение в плоскости, определяемой началом координат и вершинами p и q , обозначается через σ_{pq} ; поворот на угол $\pi k/2$ вокруг оси $\Lambda = \{X, Y, Z\}$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси, обозначается через $S_{4\Lambda}^k$.

Заметим, что в параметризации углов Эйлера встречаются только углы, кратные $\pi/2$. Это приводит к значительному упрощению матричных элементов в уравнении (2.4), представленных D -функциями [85].

Оператор $\hat{\mathcal{O}}$, являющийся представлением элемента $g \in G_{48}$ в пространстве угловых функций (2.3), естественно рассмотреть в виде композиции оператора $\hat{\mathcal{O}}_M$, действующего на метан, оператора $\hat{\mathcal{O}}_N$, действующего на азот и оператора $\hat{\mathcal{O}}_{ED}$, действующего на эффективный двухатомный фрагмент:

$$\hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{O}}_M \circ \hat{\mathcal{O}}_N \circ \hat{\mathcal{O}}_{ED}. \quad (2.16)$$

Таблица 5: Элементы группы $\mathcal{T}_d(M)$ и их эквивалентные вращения в терминах углов Эйлера.

$\mathcal{T}_d(M)$	элемент группы	эквивалентное вращение
E	$(1)(2)(3)(4)$	$(0, 0, 0)$
C_{2X}	$(13)(24)$	$(0, \pi, 0)$
C_{2Y}	$(23)(14)$	$(0, \pi, \pi)$
C_{2Z}	$(12)(34)$	$(0, 0, \pi)$
C_{31}	$(1)(243)$	$(3\pi/2, \pi/2, 0)$
C_{32}	$(2)(134)$	$(\pi/2, \pi/2, \pi)$
C_{33}	$(3)(142)$	$(\pi/2, \pi/2, 0)$
C_{34}	$(4)(123)$	$(3\pi/2, \pi/2, \pi)$
C_{31}^2	$(1)(234)$	$(\pi, \pi/2, 3\pi/2)$
C_{32}^2	$(2)(143)$	$(0, \pi/2, \pi/2)$
C_{33}^2	$(3)(124)$	$(\pi, \pi/2, \pi/2)$
C_{34}^2	$(4)(132)$	$(0, \pi/2, 3\pi/2)$
σ_{13}^*	$(1)(3)(24)^*$	$(0, \pi/2, \pi)$
σ_{24}^*	$(2)(4)(13)^*$	$(\pi, \pi/2, 0)$
σ_{14}^*	$(1)(4)(23)^*$	$(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$
σ_{23}^*	$(2)(3)(14)^*$	$(3\pi/2, \pi/2, 3\pi/2)$
σ_{12}^*	$(1)(2)(34)^*$	$(0, \pi, 3\pi/2)$
σ_{34}^*	$(3)(4)(12)^*$	$(3\pi/2, \pi, 0)$
S_{4X}^*	$(1432)^*$	$(\pi, \pi/2, \pi)$
S_{4X}^{3*}	$(1234)^*$	$(0, \pi/2, 0)$
S_{4Y}^*	$(1342)^*$	$(3\pi/2, \pi/2, \pi/2)$
S_{4Y}^{3*}	$(1243)^*$	$(\pi/2, \pi/2, 3\pi/2)$
S_{4Z}^*	$(1324)^*$	$(\pi/2, 0, 0)$
S_{4Z}^{3*}	$(1423)^*$	$(3\pi/2, 0, 0)$

Оператор $\hat{\mathcal{O}}_M$ является представлением перестановочно-инверсионной операции из группы $\mathcal{T}_d(M)$, $\hat{\mathcal{O}}_N$ – элемента группы прямого произведения $C_2 \times C_i$, а $\hat{\mathcal{O}}_{ED}$ – группы C_i , где $C_i = \{E, E^*\}$.

Рассмотрим приводимое матричное представление $\Delta^{(\text{red})}$, введенное в уравнении (1.18), в базисе вращательных функций (2.3). Его матричные элементы имеют вид:

$$\begin{aligned}
 {}^{(J')} \langle \Lambda'(L), \Lambda'(K) | \hat{\mathcal{O}} | \Lambda(L), \Lambda(K) \rangle^{(J)} &= \frac{1}{\Omega} \sqrt{\frac{[L_A, L'_A, L_B, L'_B, L, L', \lambda, \lambda']}{[J, J']}} \times \\
 &(-1)^{L_A + L'_A + L_B + L'_B + L + L' + \lambda + \lambda'} \sum_{m=-J}^J \sum_{\{\Lambda'(M)\}} \sum_{\{\Lambda(M)\}} (-1)^{M_{AB} + M'_{AB}} \times \\
 &\begin{pmatrix} L'_A & L'_B & L' \\ M'_A & M'_B & -M'_{AB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & \lambda' & J' \\ M'_{AB} & M' & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ M_A & M_B & -M_{AB} \end{pmatrix} \times \\
 &\begin{pmatrix} L & \lambda & J \\ M_{AB} & M & -m \end{pmatrix} \langle D_{M'_A K'_A}^{L'_A*}(\zeta_A) | \hat{\mathcal{O}}_M | D_{M_A K_A}^{L_A*}(\zeta_A) \rangle \times \\
 &\langle C_{M'_B}^{L'_B}(\zeta_B) | \hat{\mathcal{O}}_N | C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B) \rangle \langle C_{M'}^{\lambda'}(\zeta) | \hat{\mathcal{O}}_{ED} | C_M^{\lambda}(\zeta) \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Матричные элементы операторов $\hat{\mathcal{O}}_N$ и $\hat{\mathcal{O}}_{ED}$ приводятся к выражениям:

$$\langle C_{M'_B}^{L'_B}(\zeta_B) | \hat{\mathcal{O}}_N | C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B) \rangle = \frac{4\pi(-1)^{(p_1+p_2)L_B}}{[L_B]} \delta_{L_B, L'_B} \delta_{M_B, M'_B} \tag{2.18}$$

и

$$\langle C_{M'}^{\lambda'}(\zeta) | \hat{\mathcal{O}}_{ED} | C_M^{\lambda}(\zeta) \rangle = \frac{4\pi(-1)^{p_2\lambda}}{[\lambda]} \delta_{\lambda, \lambda'} \delta_{M, M'}, \tag{2.19}$$

соответственно, где $p_1 = 1$ в случае, если операция содержит перестановку атомов азота, и $p_1 = 0$ иначе. Аналогично, $p_2 = 1$ в случае, если операция содержит пространственную инверсию, и $p_2 = 0$ иначе. Подставляя вычисленные матричные элементы (2.18), (2.19) и используя уравнение (2.4), упростим матричный элемент приводимого представления:

$$\begin{aligned}
 {}^{(J')} \langle \Lambda'(L), \Lambda'(K) | \hat{\mathcal{O}} | \Lambda(L), \Lambda(K) \rangle^{(J)} &= (-1)^{p_1 L_B + p_2 (L_B + \lambda)} \times \\
 &D_{K_A K'_A}^{L_A}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) \delta_{J, J'} \delta_{L_A, L'_A} \delta_{L_B, L'_B} \delta_{\lambda, \lambda'},
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

где углы Эйлера $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ параметризуют эквивалентное вращение, ассоциированное с элементом группы $\mathcal{T}_d(M)$. Характер операции $\hat{\mathcal{O}}$ в представлении

может быть получен как след матрицы представления (2.20):

$$\begin{aligned}\chi^{(\text{red})}(\hat{\mathcal{O}}) &= \chi^{L_A}(\hat{\mathcal{O}}_M) \chi^{L_B}(\hat{\mathcal{O}}_N) \chi^\lambda(\hat{\mathcal{O}}_{ED}) = \\ &= (-1)^{p_1 L_B + p_2(L_B + \lambda)} \left[\sum_{K_A = -L_A}^{L_A} D_{K_A K_A}^{L_A*}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) \right],\end{aligned}\quad (2.21)$$

где $\chi^\lambda(\hat{\mathcal{O}}_{ED}) = (-1)^{\lambda p_2}$ — характер оператора, действующего на эффективный двухатомный фрагмент, $\chi^{L_B}(\hat{\mathcal{O}}_N) = (-1)^{(p_1 + p_2)L_B}$ — характер оператора, действующего на мономер азота, а $\chi^{L_A}(\hat{\mathcal{O}}_M)$ — характер оператора, действующего на мономер метана

$$\chi^{L_A}(\hat{\mathcal{O}}_M) = \sum_{K_A = -L_A}^{L_A} D_{K_A K_A}^{L_A*}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0). \quad (2.22)$$

Коэффициенты кратности a_Γ неприводимого представления Γ в составе приводимого представления (см. уравнение (1.21)), могут быть найдены по стандартной формуле:

$$a_\Gamma = \frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(\Gamma)*}(\hat{\mathcal{O}}_R) \chi^{(\text{red})}(\hat{\mathcal{O}}_R). \quad (2.23)$$

Разложение на неприводимые представления для выбранных значений угловых моментов $\Lambda(L)$ и рангов функций $J = 0, 1$ представлены в таблице 6.

Использование проектора на неприводимое представление является одним из простейших способов получения функции, соответствующей симметрии. Проектор на неприводимое представление Γ размерности n_Γ строится по выражению:

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\Gamma)} = \frac{n_\Gamma}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(\Gamma)*}(R) \hat{\mathcal{O}}_R, \quad (2.24)$$

которое вытекает непосредственно из ортогональности неприводимых представлений. Для больших групп этот способ редко используется по нескольким причинам. Проектор содержит суммирование по всем элементам группы, поэтому его применение может становится алгебраически громоздким. Также, в случае многомерных представлений функции, получающиеся при действии проектора не являются ортогональными, поэтому при создании адаптированного по симметрии базиса необходима дополнительная процедура ортогонализации. Для разложения поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента

Таблица 6: Характеры и разложения на неприводимые представления группы G_{48} выбранных приводимых представлений угловых функций рангов $J = 0, 1$, обозначенных как $[[L_A, L_B], L]^J$.

$\Delta^{(\text{red})}$	E	$8(123)$	$3(14)(23)$	$6(1423)^*$	$6(23)^*$	(67)	$8(123)(67)$	$3(14)(23)(67)$	$6(1423)^*$	$6(23)^*(67)$	разложение
$[[0, 0], 0]^0$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1^+
$[[0, 0], 1]^0$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	A_2^+
$[[0, 1], 0]^0$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	A_2^-
$[[0, 1], 1]^0$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	A_1^-
$[[1, 0], 0]^0$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	F_1^+
$[[1, 0], 1]^0$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	F_2^+
$[[1, 1], 0]^0$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	F_2^-
$[[1, 1], 1]^0$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	F_1^-
$[[2, 0], 0]^0$	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1	$F_2^+ \oplus E^+$
$[[2, 0], 1]^0$	5	-1	1	1	-1	5	-1	1	1	-1	$F_1^+ \oplus E^+$
$[[2, 1], 0]^0$	5	-1	1	1	-1	-5	1	-1	-1	1	$F_1^- \oplus E^-$
$[[2, 1], 1]^0$	5	-1	1	-1	1	-5	1	-1	1	-1	$F_2^- \oplus E^-$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
$[[12, 0], 12]^0$	25	1	1	1	1	25	1	1	1	1	$2A_1^+ \oplus A_2^+ \oplus 2E^+ \oplus 3F_1^+ \oplus 3F_2^+$
$[[12, 0], 11]^0$	25	1	1	-1	-1	25	1	1	-1	-1	$A_1^+ \oplus 2A_2^+ \oplus 2E^+ \oplus 3F_1^+ \oplus 3F_2^+$

Таблица 7: λ -таблица для группы $\mathcal{T}_d(M)$

G_{24}	$K_1^{(1)}$	$K_2^{(1)}$	$K_3^{(1)}$	$K_4^{(1)}$	$K_5^{(1)}$
A_1	1	8	3	6	6
A_2	1	8	3	-6	-6
E	1	-4	3	0	0
F_1	1	0	-1	2	-2
F_2	1	0	-1	-2	2

нам необходимы базисы угловых функций, содержащие сотни функций, поэтому мы обратимся к более легко масштабируемому подходу.

Мы воспользуемся методом собственных функций², разработанным Ченом [75]. В основе метода собственных функций лежит полный набор коммутирующих операторов. Для наиболее часто используемых конечных групп набор коммутирующих операторов состоит только из одного или двух классовых операторов. В Приложении А дано краткое изложение метода, основанное на работе Лемуса [86].

Рассмотрим λ -таблицы для групп $\mathcal{T}_d(M)$ и C_2 , используя соотношение (А.14). Используя разбиение элементов на циклы, введем обозначения для классов сопряженности группы $\mathcal{T}_d(M)$:

$$\begin{aligned} K_1^{(1)} &= \{E\}, & K_2^{(1)} &= \{(\cdots)\}, & K_3^{(1)} &= \{(\cdot)(\cdot)\}, \\ K_4^{(1)} &= \{(\cdot \cdot \cdot)^*\}, & K_5^{(1)} &= \{(\cdot)^*\}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

и группы C_2 :

$$K_1^{(2)} = \{E\}, \quad K_2^{(2)} = \{(67)\}, \quad (2.26)$$

соответственно. Таблицы 7 и 8 показывают, что операторы классов $\mathcal{K}_5^{(1)}$ и $\mathcal{K}_2^{(2)}$, относящиеся к классам сопряженности $K_5^{(1)}$ и $K_2^{(2)}$, соответственно, образуют полные наборы коммутирующих операторов для групп $\mathcal{T}_d(M)$ и C_2 .

Используя тот факт, что группа молекулярной симметрии G_{48} , является прямым произведением групп симметрии мономеров, мы приходим к выводу (см. уравнение (А.17)), что полный набор коммутирующих операторов для G_{48} задается парами $(\mathcal{K}_5^{(1)}, \mathcal{K}_2^{(2)})$. С практической точки зрения удобнее составить

²в англоязычной литературе – eigenfunction method

Таблица 8: λ -таблица для группы C_2

G_2	$K_1^{(2)}$	$K_2^{(2)}$
A_1	1	1
A_2	1	-1

Таблица 9: Соответствие между значениями оператора $\mathcal{K}$ и неприводимыми представлениями группы G_{48}

G_{48}	A_1^+	A_2^+	E^+	F_1^+	F_2^+	A_1^-	A_2^-	E^-	F_1^-	F_2^-
$\kappa^{(\nu)}$	13	-11	1	-3	5	11	-13	-1	-5	3

линейную комбинацию операторов:

$$\mathcal{K} = \beta_1 \mathcal{K}_5^{(1)} + \beta_2 \mathcal{K}_2^{(2)}, \quad (2.27)$$

вместо того, чтобы приписывать неприводимым представлениям метку, состоящую из двух собственных значений каждого из пары операторов $(\mathcal{K}_5^{(1)}, \mathcal{K}_2^{(2)})$. Для этого коэффициенты β_1, β_2 необходимо выбрать так, чтобы собственные значения оператора $\mathcal{K}$ были разными для всех неприводимых представлений. Несложно видеть, что оператор

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= 2\mathcal{K}_5^{(1)} + \mathcal{K}_2^{(2)} = \\ &= 2(12)^* + 2(13)^* + 2(14)^* + 2(23)^* + 2(24)^* + 2(34)^* + (67) \end{aligned} \quad (2.28)$$

может быть использован для симметризации функций согласно представлениям группы G_{48} ; таблица 9 содержит собственные значения $\kappa^{(\nu)}$ оператора $\mathcal{K}$.

Обратимся снова к пространству угловых функций (2.3). Принимая во внимание уравнение (2.20) и параметризацию эквивалентных поворотов при помощи углов Эйлера, приведенную в таблице 5, получим матрицу оператора $\mathcal{K}$:

$$\begin{aligned} {}^{(J')} \langle \Lambda'(L), \Lambda'(K) | \mathcal{K} | \Lambda(L), \Lambda(K) \rangle^{(J)} &= (-1)^{L_B} [1 + 2(-1)^\lambda \times \\ &\left\{ D_{K_A K'_A}^{L_A} \left(0, \frac{\pi}{2}, \pi \right) + D_{K_A K'_A}^{L_A} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, 0 \right) + D_{K_A K'_A}^{L_A} \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) + \right. \\ &\left. D_{K_A K'_A}^{L_A} \left(\frac{3\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2} \right) + D_{K_A K'_A}^{L_A} \left(0, \pi, \frac{3\pi}{2} \right) + D_{K_A K'_A}^{L_A} \left(\frac{3\pi}{2}, \pi, 0 \right) \right\}] \times \\ &\delta_{L_A, L'_A} \delta_{L_B, L'_B} \delta_{\lambda, \lambda'} \delta_{J, J'}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Собственные векторы матрицы оператора (2.29) представляют собой угловые функции, преобразующиеся согласно разным неприводимым представлениям. Изложенный подход позволяет получить адаптированные по симметрии функции вида (2.3) рангов $J = 0, 1$, преобразующиеся согласно неприводимым представлениям A_1^+ и A_2^+ . Отметим, что коэффициенты симметризации $\mathcal{W}^{(q;0;A_1^+)}$ и $\mathcal{W}^{(q;1;A_2^+)}$ оказываются одинаковыми для данного значения углового момента мономера метана L_A . Полученные коэффициенты симметризации для значений углового момента L_A до $L_A = 9$ приведены в таблице 10. Вычислив коэффициенты кратности неприводимых представлений по уравнению (2.23) (см. таблицу 6), мы видим, что кратность интересующих нас представлений $\Gamma = \{A_1^+, A_2^+\}$ может быть более чем один, а именно $a_\Gamma = 2$, при рассмотрении угловых функций со значением углового момента $L_A \geq 12$. Примеры разложения на неприводимые представления для значения $L_A = 12$ приведены в таблице 6. Отметим, что трехкратно вырожденные представления возникают при значениях углового момента $L_A = 24$. В нашем рассмотрении мы принимаем во внимание функции до $L_A = 12$ включительно, поэтому мы должны принять во внимание вырождение представлений. Как было отмечено, оператор $\mathcal{K}$ может быть дополнен таким образом, чтобы различать компоненты вырожденных представлений, но так как в данном случае вырождение возникает только для $L_A = 12$ мы применим процедуру Грамма-Шмидта для получения ортогонального набора базисных функций.

При построении поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента как правило используют подвижную систему координат, что позволяет уменьшить число угловых координат, используемых в разложении. Разложение вида (1.12) может быть легко переписано в углах, отложенных относительно подвижной системы отсчета. По построению угловые функции (1.12), записанные в угловых координатах, отложенных относительно подвижной системы отсчета, получаются путем подстановки этих самых координат. Дипольный момент, будучи тензором ранга 1, преобразуется между лабораторной (SF) и подвижной (BF) системами согласно

$$\mu_m^{SF}(R, \zeta^{SF}, \zeta_A^{SF}, \zeta_B^{SF}) = \sum_{k=0,\pm 1} \mu_k^{BF}(R, \zeta^{BF}, \zeta_A^{BF}, \zeta_B^{BF}) D_{mk}^{1*}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (2.30)$$

где при помощи индексов SF и BF для дипольного момента и угловых координат обозначена система координат, относительно которой они измеряются.

Таблица 10: Коэффициенты симметризации в угловых функциях, преобразующихся по неприводимым представлениям A_1^+ и A_2^+ , для значений углового момента мономера метана до $L_A = 9$. Наборы квантовых чисел $\Lambda(L)$ состоят из (L_A, L_B, L) для функций ранга $J = 0$ и (L_A, L_B, L, λ) для функций ранга $J = 1$.

L_A	Eigenvector
0	$ \Lambda(L), 0\rangle$
3	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \Lambda(L), -2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \Lambda(L), 2\rangle$
4	$\frac{\sqrt{30}}{12} \Lambda(L), -4\rangle + \frac{\sqrt{21}}{6} \Lambda(L), 0\rangle + \frac{\sqrt{30}}{12} \Lambda(L), 4\rangle$
6	$\frac{\sqrt{7}}{4} \Lambda(L), -4\rangle - \frac{\sqrt{2}}{4} \Lambda(L), 0\rangle + \frac{\sqrt{7}}{4} \Lambda(L), 4\rangle$
7	$\frac{\sqrt{10}}{8} \Lambda(L), -6\rangle - \frac{\sqrt{22}}{8} \Lambda(L), -2\rangle - \frac{\sqrt{22}}{8} \Lambda(L), 2\rangle + \frac{\sqrt{10}}{8} \Lambda(L), 6\rangle$
8	$-\frac{\sqrt{33}}{12} \Lambda(L), -6\rangle - \frac{\sqrt{39}}{12} \Lambda(L), -2\rangle + \frac{\sqrt{39}}{12} \Lambda(L), 2\rangle + \frac{\sqrt{33}}{12} \Lambda(L), 6\rangle$
9	$\frac{\sqrt{390}}{48} \Lambda(L), -8\rangle + \frac{\sqrt{42}}{24} \Lambda(L), -4\rangle + \frac{\sqrt{33}}{8} \Lambda(L), 0\rangle + \frac{\sqrt{42}}{24} \Lambda(L), 4\rangle + \frac{\sqrt{390}}{48} \Lambda(L), 8\rangle$
	$-\frac{\sqrt{26}}{8} \Lambda(L), -6\rangle + \frac{\sqrt{6}}{8} \Lambda(L), -2\rangle - \frac{\sqrt{6}}{8} \Lambda(L), 2\rangle + \frac{\sqrt{26}}{8} \Lambda(L), 6\rangle$
	$-\frac{\sqrt{21}}{12} \Lambda(L), -8\rangle + \frac{\sqrt{51}}{12} \Lambda(L), -4\rangle - \frac{\sqrt{51}}{12} \Lambda(L), 4\rangle + \frac{\sqrt{21}}{12} \Lambda(L), 8\rangle$

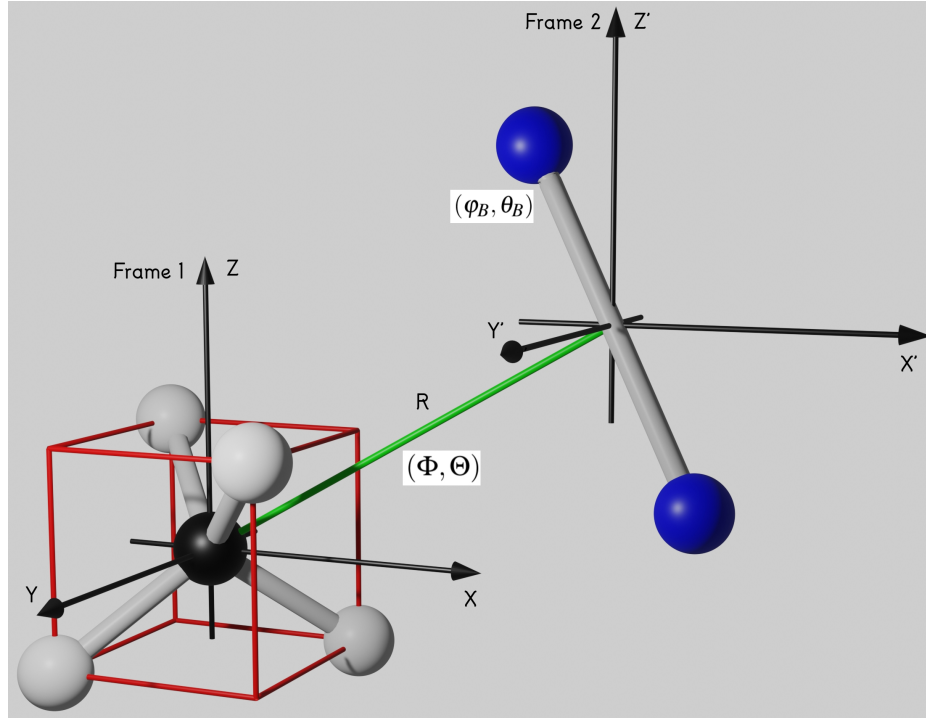


Рисунок 2.2: Схематическое изображение подвижной системы координат для комплекса $\text{CH}_4\text{—N}_2$

Также, углы Эйлера (α, β, γ) описывают мгновенную ориентацию подвижной системы по отношению к лабораторной системе координат.

Существует несколько способов введения подвижной системы в случае комплекса $\text{CH}_4\text{—N}_2$, которые приводят к различным топологиям получающегося пространства угловых координат. Введем подвижную систему, в которой CH_4 фиксирован в начальной ориентации $\zeta_A = (0, 0, 0)$, описанной при введении эквивалентных вращений. Начало системы координат поместим на атом углерода. Схематическое изображение системы координат представлено на рис. 2.2. Ориентация вектора $\mathbf{R}$, соединяющего центры масс мономеров, описывается углами $\zeta^{BF} = (\Phi, \Theta)$. Система 2, получающаяся в результате параллельного переноса системы 1, закрепленной на молекуле CH_4 , имеет начало в центре масс N_2 . Ориентация оси азота относительно системы 2 описывается углами $\zeta_B^{BF} = (\varphi_B, \theta_B)$. Топология углового пространства в описанной подвижной системы представляет собой декартово произведение пространств $m^{BF} = \mathbb{S}^2 \otimes \mathbb{S}^2$, где через $\mathbb{S}^2$ обозначена 2-сфера.

Таблица 11: Соответствие между операциями симметрии в лабораторной и подвижной системах координат. Собственные вращения обозначены через C . В столбце, подписанном символом $\#$, приведено число операций данного вида.

$\hat{O}^{\text{SF}} = \hat{O}_M \otimes \hat{O}_N \otimes \hat{O}_{\text{ED}}$	$\hat{O}^{\text{BF}} = \hat{O}_N \otimes \hat{O}_{\text{ED}}$	преобразование СК	$\#$
$C \otimes E \otimes E$	$C \otimes C$	C	12
$C_1 \otimes C_2 \otimes E$	$(C_1 \times C_2) \otimes C_1$	C_1	12
$(C \times E^*) \otimes E^* \otimes E^*$	$(C \times E^*) \otimes (C \times E^*)$	$C \times E^*$	12
$(C_1 \times E^*) \otimes (C_2 \times E^*) \otimes E^*$	$C_1 \otimes (C_1 \times E^*)$	$C_1 \times E^*$	12

Угловые функции во введенной подвижной системе имеют вид:

$$\begin{aligned}
|\Lambda(L), \Lambda(K)\rangle^{(0)} &\equiv T_{\{\Lambda\}}^{(\text{BF},0)}(\zeta^{\text{BF}}, \zeta_B^{\text{BF}}) = \\
&\frac{1}{\sqrt{\Omega}} (-1)^{L_A+L_B+L} [L_A, L_B, L]^{1/2} \sum_{M_B, M} \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ K_A & M_B & M \end{pmatrix} C_M^L(\zeta^{\text{BF}}) C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B^{\text{BF}}), \\
|\Lambda(L), \Lambda(K)\rangle_m^{(1)} &\equiv T_{\{\Lambda\}m}^{(\text{BF},1)}(\zeta^{\text{BF}}, \zeta_B^{\text{BF}}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} (-1)^{L_A+L_B+L+\lambda+m} \times \\
&[L_A, L_B, L, \lambda]^{1/2} \sum_{M_B, M_{AB}, M} (-1)^{M_{AB}} \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ K_A & M_B & -M_{AB} \end{pmatrix} \times \\
&\begin{pmatrix} L & \lambda & 1 \\ M_{AB} & M & -m \end{pmatrix} C_M^\lambda(\zeta^{\text{BF}}) C_{M_B}^{L_B}(\zeta_B^{\text{BF}}).
\end{aligned} \tag{2.31}$$

Заметим, что реализация операций симметрии, входящих в группу G_{48} , имеет несколько иной вид в подвижной системе по сравнению с лабораторной. Например, нечетные перестановки атомов водорода в молекуле метана, представляющие собой собственные вращения в лабораторной системе координат, будут реализованы как вращения молекулы N_2 вокруг фиксированной молекулы метана в эквивалентное положение в подвижной системе. Соответствие между различными типами операций симметрии в подвижной и лабораторной системах координат представлено в таблице 11. Обратим внимание, что векторные функции в подвижной системе координат перестают быть инвариантными относительно операций симметрии, а изменяются в соответствии с ортогональным преобразованием, матрица которого дана в таблице 11.

2.2 Приведение по симметрии квадратур

Рассмотрим разложение тензорного сферического оператора $Q^{(J;\Gamma)}$, зависящего от межмолекулярных координат:

$$Q^{(J;\Gamma)}(R, \zeta_j^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}) = \sum_{\{\Lambda(L)\}} \sum_q B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J;\Gamma)}(R) |\Lambda(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)} + e, \quad (2.32)$$

где через e обозначена функция остатка регрессии, ортогональная взятым в разложение базисным функциям. Пусть значения тензора $Q^{(J;\Gamma)}$ были найдены на конечной сетке $\{\zeta_j^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}\}_{j=1}^M$, тогда составим набор из M уравнений:

$$Q^{(J;\Gamma)}(R, \zeta_j^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}) = \sum_{\{\Lambda(L)\}} \sum_q B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J;\Gamma)}(R) |\Lambda(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)}(\zeta_j^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}), \quad j = 1 \dots M. \quad (2.33)$$

Скалярное произведение базисных функций на сетке может быть определено в форме квадратуры с весами w_j :

$$\begin{aligned} {}^{(q;J;\Gamma)} \langle \Lambda(L) | \Lambda'(L) \rangle_M^{(q';J;\Gamma)} &= \\ &= \sum_{j=1}^M w_j |\Lambda(L)\rangle^{(q;J;\Gamma)}(\zeta_j^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}) |\Lambda(L)\rangle^{(q';J;\Gamma)}(\zeta_j^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Обозначим через S_M^J матрицу перекрывания, оцененную по выражению (2.34):

$$S_M^J(q, \Lambda(L); q', \Lambda'(L)) = {}^{(q;J;\Gamma)} \langle \Lambda(L) | \Lambda'(L) \rangle_M^{(q';J;\Gamma)}. \quad (2.35)$$

Коэффициенты разложения $B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J;\Gamma)}(R)$ могут быть аппроксимированы линейным методом наименьших квадратов:

$$B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J;\Gamma)}(R) = \sum_{\{\Lambda'(L)\}} \sum_{q'} [S_M^J]^{-1}(q, \Lambda(L); q', \Lambda'(L)) {}^{(q';J;\Gamma)} \langle \Lambda'(L) | Q^{(J;\Gamma)} \rangle_M. \quad (2.36)$$

Структура матрицы перекрывания S_M^J сильно зависит от распределения узлов, и чем ближе S_M^J оказывается к диагональной матрице, тем выше точность получаемой подгонки [87]. Даже в случае сетки, которая диагонализует матрицу перекрывания, остаток регрессии e приводит к некоторой ошибке в коэффициентах разложения $B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J;\Gamma)}(R)$. Величину остатка регрессии e можно получить

только *a posteriori*, вычислив отклонения между подогнанными и *ab initio* значениями.

В нашем рассмотрении мы будем использовать квадратуры, которые диагонализуют матрицу перекрывания S_f^M . Заметим, что использование квадратуры оптимального размера является необходимым, так как это позволит ограничить число расчетов *ab initio* значений энергий взаимодействия и индуцированных диполей. Обычно для интегрирования по нескольким угловым переменным используется прямое произведение одномерных квадратур. В таком случае число узлов экспоненциально растет в зависимости от числа измерений (так называемое «проклятие размерности»). Рост размера квадратуры может быть в некоторой степени смягчен путем использования многомерных квадратур, не представимых в виде прямого произведения одномерных. Одной из наиболее известных многомерных квадратур является квадратура Лебедева на сфере [88], позволяющая точно интегрировать сферические гармоники. Квадратуры этого вида получили широкое применение как в квантовохимических расчетах (например, в теории функционала плотности [89]), так и в колебательно-вращательных задачах (например, [90]). Для аппроксимации коэффициентов разложения по выражению (2.36) мы будем использовать сетку в форме прямого произведения двух квадратурных сеток на сфере (одна – по переменным ζ^{BF} , другая – по ζ_B^{BF}).

Рассмотрим интеграл скалярной функции $f(\zeta)$ по поверхности сферы $\mathbb{S}^2$ единичного радиуса

$$I_{\mathbb{S}^2}[f] \equiv \int_{\mathbb{S}^2} f(\zeta) d\zeta = \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^\pi f(\Phi, \Theta) \sin \Theta d\Theta. \quad (2.37)$$

Квадратура на сфере дает нам приближение к интегралу в виде взвешенной суммы по конечному набору узлов $\{\zeta_i\}_{i=1}^N \subset \mathbb{S}^2$.

$$Q_{\mathbb{S}^2}[f] \equiv \sum_{i=1}^N w_i f(\zeta_i) \approx \int_{\mathbb{S}^2} f(\zeta) d\zeta, \quad (2.38)$$

где веса обозначаются через w_i . Эффективность квадратуры $Q_{\mathbb{S}^2}[f]$ определяется отношением числа точно интегрируемых сферических гармоник $Y_{lm}(\Phi, \Theta)$ к числу точек сетки [91]. Квадратура на сфере часто формируется в виде прямого произведения сетки Гаусса-Лежандра по углу Θ и сетки Гаусса-Чебышева или равномерной сетки по углу Φ . Чтобы точно интегрировать сферические

гармоники до порядка $l_{\max}$, необходимо использовать по крайней мере $l_{\max} + 1$ точек по Θ и $2(l_{\max} + 1)$ точек по Φ ; итого: $2(l_{\max} + 1)^2$ точек.

В основополагающей работе [92] Соболевым был поставлен вопрос о нахождении инвариантных относительно некоторой группы вращения квадратур на сфере. Положение узлов и веса определяются из условий, что квадратуры точно интегрируют сферические гармоники выбранной степени, а узлы инвариантны относительно выбранной группы вращения. Для квадратурного функционала предполагается следующая структура:

$$Q_{\mathbb{S}^2}^G[f] = \sum_{i=1}^{N_{\text{gen}}} w_i \sum_{\zeta \in G\zeta_i} f(\zeta), \quad (2.39)$$

то есть, узлы разбиваются на непересекающиеся орбиты точек $\{\zeta_i\}_{i=1}^{N_{\text{gen}}}$, где каждая точка орбиты имеет одинаковый вес w_i . Здесь под (теоретико-групповой) орбитой понимается подмножество точек $\text{Orb}(\zeta_i) \equiv G\zeta_i = \{g\zeta_i | g \in G\} \subset \mathbb{S}^2$, получаемое при действии группы G слева на элемент ζ_i . Симметрично-уникальные точки $\{\zeta_i\}_{i=1}^{N_{\text{gen}}}$ называются генераторами. Сетки типа Соболева позволяют точно интегрировать сферические гармоники порядка $l = 0, \dots, l_{\max}$, используя приблизительно $4(l_{\max} + 1)^2/3$ точек (размер сетки зависит от группы вращения), что примерно в полтора раза меньше, чем прямое произведение одномерных квадратур, рассмотренное выше. Когда функция $f(\zeta)$ инвариантна относительно группы G , ее значение остается неизменным вдоль орбиты $G\zeta_i$ любой точки ζ_i , и сумма в (2.39) может быть выполнена только по подмножеству генераторов:

$$Q_{\mathbb{S}^2}^G[f] = \sum_{i=1}^{N_{\text{gen}}} \|G\zeta_i\| w_i f(\zeta_i) = \sum_{i=1}^{N_{\text{gen}}} \tilde{w}_i f(\zeta_i). \quad (2.40)$$

Обозначим стабилизатор для точки ζ_i через ζ_i^G . По определению стабилизатор представляет множество элементов группы G , которые оставляют точку ζ_i неподвижной

$$\zeta_i^G = \{g \in G | \zeta_i = g\zeta_i\} \subset G. \quad (2.41)$$

Кардинальные числа орбиты и стабилизатора точки ζ_i связаны следующим соотношением [93]:

$$\|G\zeta_i\| \cdot \|\zeta_i^G\| = \|G\|, \quad (2.42)$$

где через $\|G\|$ обозначена мощность группы. Это соотношение позволяет находить длины орбиты, или может служить одной из проверок найденных значений, показывая, что кардинальные числа орбит являются делителями мощности группы.

Квадратурный функционал вида (2.40) позволяет интегрировать только функции $f(\zeta)$ на сфере, которые инвариантны относительно группы G . Очевидно, для этого класса функций функционал этого вида оказывается существенно более эффективен по сравнению с сетками, которые не учитывают симметрию подынтегрального выражения.

В контексте задачи метода наименьших квадратов (2.36), нам необходимы квадратурные сетки, инвариантные относительно групп T и C_i . Введем следующие обозначения для квадратурных сеток, составленных из генераторов:

$$Q_{\mathbb{S}^2}^{(T;l)} = \left\{ \{w_i\}_{i=1}^{N_{\text{gen}}}, \{\zeta_i^{BF}\}_{i=1}^{N_{\text{gen}}} \right\}, \quad (2.43)$$

$$Q_{\mathbb{S}^2}^{(C_i;l_B)} = \left\{ \{\tau_j\}_{j=1}^{M_{\text{gen}}}, \{\zeta_{j,B}^{BF}\}_{j=1}^{M_{\text{gen}}} \right\}. \quad (2.44)$$

Максимальные степени точно интегрируемых сферических гармоник, называемые (алгебраическими) порядками точности, обозначены через l и l_B , соответственно. Квадратуру над $m^{BF} = \mathbb{S}^2 \otimes \mathbb{S}^2$ будем строить как прямое произведение двух квадратур над сферами $\mathbb{S}^2$.

В работе [94] была предложена общая схема, использующая оптимизацию на основе метода сопряженных градиентов Крыловского типа и быстрого преобразования Фурье на неравномерных сетках для построения квадратурных сеток Соболевского типа. При помощи этой схемы были построены квадратурные функционалы, инвариантные относительно групп T и C_i , с порядками точности, равными $l^{\max} = 2, 8, 20, 26, 32, 38$ и $l_B^{\max} = 1, 13, 19, 25$, соответственно (см. электронный ресурс Венского университета [95]). Для того, чтобы найти коэффициенты разложения для значений угловых моментов $(L_A^{\max}, L_B^{\max}, L^{\max})$ и $(L_A^{\max}, L_B^{\max}, L^{\max}, \lambda^{\max})$ путем точного интегрирования, необходимо использовать квадратуру $Q_{\mathbb{S}^2}^{(T;l)} \otimes Q_{\mathbb{S}^2}^{(C_i;l_B)}$, заданную алгебраическими порядками точности $l \geq 2L^{\max}, 2\lambda^{\max}$ и $l_B \geq 2L_B^{\max}$. На основе известных в литературе подгонок поверхностей энергии межмолекулярного взаимодействия комплексов с участием мономера метана [61] было предположено, что необходимо учесть коэффициенты разложения для функций с угловыми моментами вплоть до $L^{\max} = \lambda^{\max} = 13$ и $l_B^{\max} = 12$, т.е., была выбрана квадратурная сетка $Q_{\mathbb{S}^2}^{(T;26)}$ и

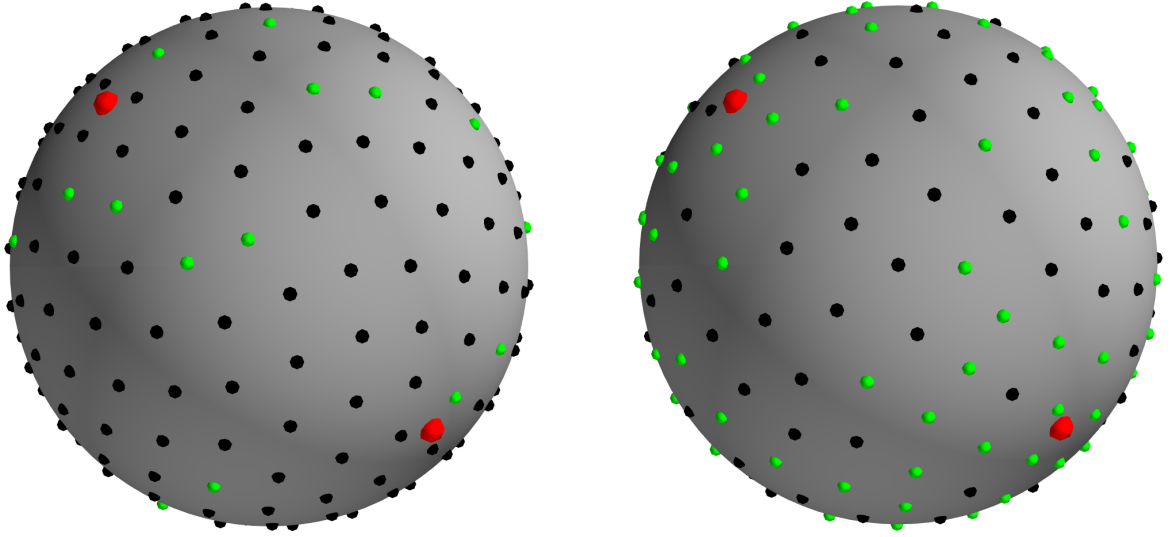


Рисунок 2.3: Узлы квадратур Соболевского типа, инвариантных относительно групп T (слева) и C_i (справа), соответственно. Генераторы обозначены зеленым цветом. Положения атомов водорода молекулы метана обозначены красным цветом.

$Q_{S^2}^{(C_i; 25)}$. Иллюстрации распределения узлов для выбранных квадратур приведены на рис. 2.3. Квадратуры для групп T и C_i состоят из $N = 244$ и $M = 220$ узлов, соответственно, а множества генераторов имеют $N^{\text{gen}} = 21$ и $M^{\text{gen}} = 110$ элементов. Таким образом, за счет учета симметрии (при переходе от полной квадратуры к набору генераторов) количество узлов квадратуры уменьшается примерно в 23 раза. Квадратура позволяет точно интегрировать 422 скалярных и 1218 векторных функций вида (2.31).

Как правило, разложение (1.22) не может обеспечить точную подгонку в широком диапазоне межмолекулярных расстояний R , поскольку анизотропия тензора значительно увеличивается при уменьшении R . Естественной приемлемой точностью может быть достигнута за счет увеличения углового базиса. Однако нахождение большего числа коэффициентов потребует более частой угловой сетки. Одновременно с ростом затрат на квантовохимические расчеты, будет увеличиваться вычислительная сложность получаемой подгонки, что затруднит ее использование в физико-химических расчетах. Альтернативный подход, примененный, например, в работах [96] и [97], заключается во введении дополнительных весов в процедуру подгонки методом наименьших квадратов (2.36). Дополнительные веса вводятся таким образом, чтобы подгонка имела большую точность для конфигураций в интересующем диапазоне энергий, и имела возможность сильнее ошибаться в конфигурациях, которые находятся

вне интересующего диапазона энергий. Такой подход позволяет сохранить относительно небольшую длину углового разложения. Однако, такой подход также не лишен недостатков. Так, присвоение разных весов в зависимости от межмолекулярного расстояния для одной относительной ориентации мономеров приводит к тому, что радиальные коэффициенты $B_{\{\Lambda(L)\}}^{(q;J)}$ могут иметь нерегулярную R -зависимость. Следовательно, для подгонки нерегулярного поведения радиальных коэффициентов необходимо применять более сложную функциональную форму подгоночной функции. По этой причине редко используются глобальные интерполирующие функции для радиальных коэффициентов, вместо этого отдается предпочтение методам локальной интерполяции, например, с помощью кубических сплайнов. Нерегулярное поведение радиальных коэффициентов также означает, что подгонка может иметь значительное отклонение для конфигураций, находящихся между узлами, для которых рассчитаны радиальные коэффициенты.

Применяя квадратуру вида $Q_{S^2}^{(T;26)} \otimes Q_{S^2}^{(C_i;25)}$ и описанные базисы угловых функций, состоящие из 422 скалярных и 1 218 векторных функций, матрицы перекрывания S_M^J , согласно выражениям (2.34-2.35), являются единичными. Поэтому правая часть уравнения (2.36) сводится к одному слагаемому:

$$B_{\Lambda(L)}^{(q;J)} = {}^{(q;J;\Gamma)} \langle \Lambda(L) | Q^{(J;\Gamma)} \rangle. \quad (2.45)$$

Естественно, если мы изменим скалярное произведение на сетке, введя дополнительные веса Больцмановского типа $\xi(V) = \exp(-V/k_B T_{\text{fit}})$, недиагональные элементы матрицы перекрывания S_M^J перестают быть нулевыми, и задача наименьших квадратов (2.36) перестает быть тривиальной. Величина весов $\xi(V)$ задается эффективной температурой T_{fit} . При таком подходе к разложению, матрица перекрывания S_M^J должна быть оценена на сетке в соответствии со следующим выражением:

$$\begin{aligned} S_M^J(q, \Lambda(L); q', \Lambda'(L)) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{N^{\text{gen}}} \sum_{j=1}^{M^{\text{gen}}} \tilde{w}_i \tilde{\tau}_j \exp \left(-\frac{V(R, \zeta_i^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF})}{k_B T_{\text{fit}}} \right) \times \\ &\times \sum_{\{\Lambda(K)\}} \sum_{\{\Lambda'(K)\}} \mathcal{W}^{(q;J;\Gamma)}(\Lambda(L); \Lambda(K)) \mathcal{W}^{(q';J;\Gamma)}(\Lambda'(L); \Lambda'(K)) \times \\ &\times \sum_{m=-J}^J T_{\{\Lambda\}m}^{(BF,J)}(\zeta_i^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}) T_{\{\Lambda'\}m}^{(BF,J)}(\zeta_i^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Аналогично, скалярное произведение между базисной функцией и тензором $Q^{(J;\Gamma)}$ оценивается на сетке в соответствии с выражением

$$\begin{aligned} {}^{(q;J;\Gamma)} \left\langle \Lambda(L) \middle| Q^{(J;\Gamma)} \right\rangle_M &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{i=1}^{N^{\text{gen}}} \tilde{w}_i \sum_{j=1}^{M^{\text{gen}}} \tilde{\tau}_j \sum_{\{\Lambda(K)\}} \mathcal{W}^{(q;J;\Gamma)}(\Lambda(L); \Lambda(K)) \times \\ &\times \sum_{m=-J}^J T_{\{\Lambda\}m}^{(BF,J)}(\zeta_i^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}) Q_m^J(R, \zeta_i^{BF}, \zeta_{j,B}^{BF}). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Полученные скалярные произведения подставляются в задачу метода наименьших квадратов (2.36) для нахождения радиальных коэффициентов. В пределе $V \ll k_B T_{\text{fit}}$, когда веса равны единице, подгонка по методу наименьших квадратов дает коэффициенты разложения, равные скалярному произведению тензора $Q^{(J;\Gamma)}$ с соответствующей базисной функцией. В случае же, когда некоторые энергии становятся больше $V \gtrsim k_B T_{\text{fit}}$, подгонка, полученная методом наименьших квадратов, проходит так, чтобы в меньшей степени ошибаться в конфигурациях с более низкой энергией.

На рисунке 2.4 показаны относительные ошибки подгонки ППЭ при $R = 5 a_0$ и $R = 6 a_0$, полученные методом наименьших квадратов с применением и без применения весов Больцмановского типа. Веса были построены с эффективной температурой $T_{\text{fit}} = 2000$ К. При интерпретации рисунков 2.4 и 2.5 следует помнить, что только значения энергии ниже примерно 3000 см^{-1} вносят вклад в теплофизические и спектроскопические свойства для температур до нескольких сотен К. При $R = 6 a_0$, когда диапазон энергий ограничен 10000 см^{-1} , разница между подгонками незначительна. Однако, с уменьшением R и увеличением анизотропии тензоров, процедура, использующая Больцмановские веса, производит подгонку, находящуюся в лучшем соответствии с *ab initio* энергиями ниже 10000 см^{-1} , чем процедура, не привлекающая веса. Использование весов при построении подгонки позволяет примерно на порядок уменьшить относительную ошибку при $R = 5 a_0$. Как говорилось выше, внедрение весов в процедуру МНК приводит к смещению ошибок в сторону более высоких энергий, что можно видеть на рис. 2.4 для энергий выше 20000 см^{-1} . В случае поверхности индуцированного диполя оценка качества подгонки проводилась с использованием ошибок, нормированных на разность максимальной и минимальной длин диполя при данном расстоянии. Как и в случае подгонки ППЭ, при $R = 5 a_0$, использование Больцмановских весов позволяет на порядок

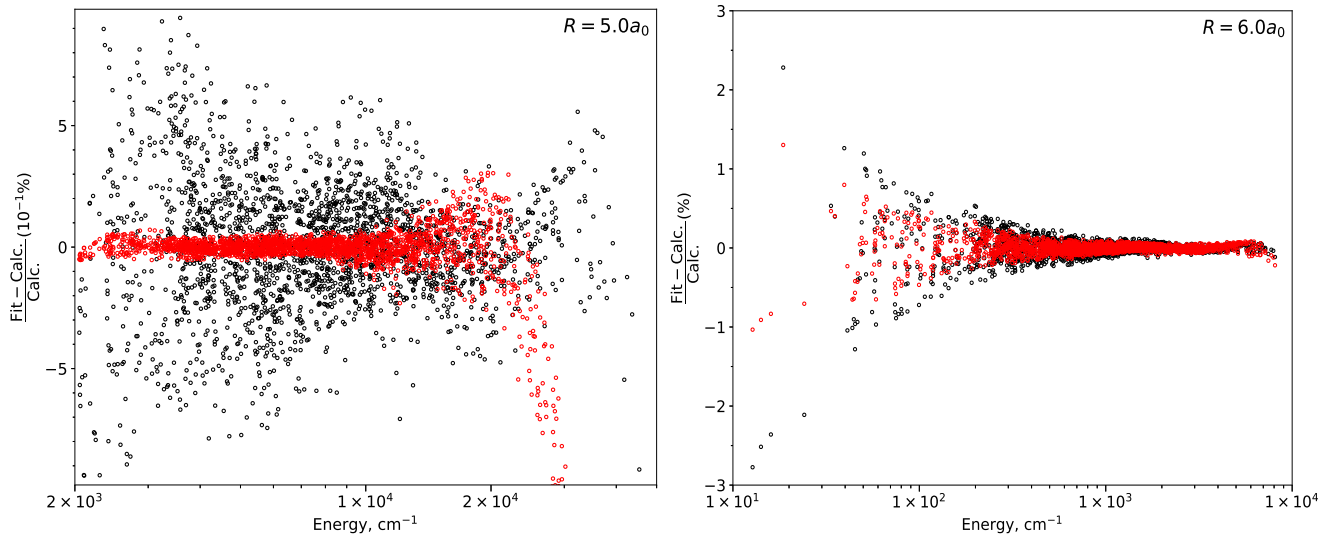


Рисунок 2.4: Относительные ошибки подгонки ППЭ $\text{CH}_4\text{--N}_2$ при $R = 5a_0$ (левая панель) и $R = 6a_0$ (правая панель), полученные методом наименьших квадратов по формуле (2.36) с использованием и без использования весов Больцмановского типа, обозначены черным и красным цветом, соответственно. Эффективная температура в весах была взята равной $T_{\text{fit}} = 2000$ К.

уменьшить разброс ошибок при энергиях ниже примерно $10\,000\text{ cm}^{-1}$. После вычисления радиальных коэффициентов методом наименьших квадратов был произведен отбор функций по величине их вклада в подгонку. Естественно, чем меньше угловых функций включить в процедуру подгонки ППЭ и ПИДМ, тем более производительны они будут. Для каждого межмолекулярного расстояния R были созданы локальные базисы путем выбора функций, радиальный коэффициент для которых превышает $0,05\%$ от максимального коэффициента для текущего расстояния. Объединив локальные базы, мы получили наборы из 74 скалярных и 143 векторных функций. Поскольку в результате введения Больцмановских весов угловые базисы перестают быть ортогональными для малых R , подгонка была повторена с использованием усеченных базисов.

Рисунок 2.6 демонстрирует высокую точность построенных подгонок ППЭ и ПИДМ. Мы сравнили нашу подгонку с ППЭ, опубликованной в работе [71], которая была выполнена на квантово-химических значениях, полученных на уровне CCSD(T)/CBS. Рисунок 2.6 показывает, что ошибки для нашей подгонки ППЭ примерно на четыре порядка ниже средних значений энергий при данном межмолекулярном расстоянии, тогда как отклонения для подгонки [71] на несколько порядков выше. Однако, следует отметить, что наша подгонка была выполне-

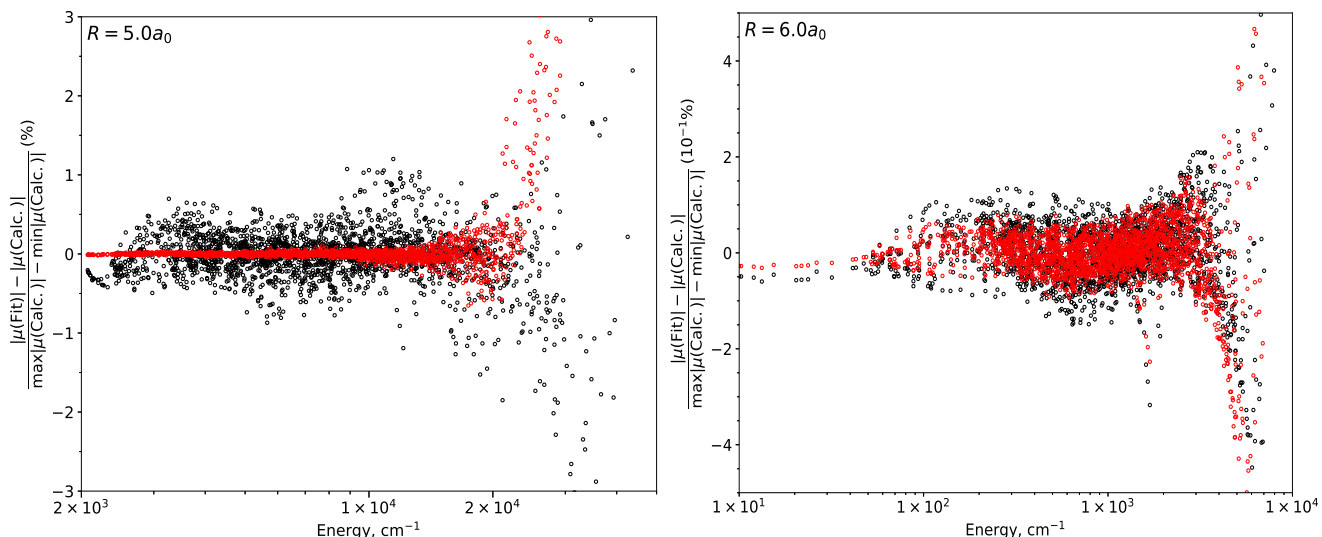


Рисунок 2.5: Нормированные относительные ошибки подгонки ПИДМ $\text{CH}_4\text{--N}_2$ при $R = 5.0a_0$ (левая панель) и $R = 6.0a_0$ (правая панель), полученные методом наименьших квадратов по формуле 2.36 с использованием и без использования весов Больцмановского типа, обозначены черным и красным цветом, соответственно. Эффективная температура в весах была взята равной $T_{\text{fit}} = 2000$ К.

на основании значений, рассчитанных для 71 610 различных конфигураций, тогда как в работе [71] было использовано лишь 774 конфигурации комплекса.

2.3 Квантовохимические расчеты

Расчеты энергии взаимодействия и индуцированного дипольного момента проводились с использованием квантово-химического пакета MOLPRO 2010 [37]. Для исключения ошибки суперпозиции базиса в расчетах использовалась компенсационная поправка Бойса-Бернарди (по формулам (1.5) и (1.6)).

Значения длин связей C–H и N–N были взяты равными $2.067 a_0$ [98] и $2.078 a_0$ [39], соответственно. Геометрические параметры получены из экспериментально определенных вращательных постоянных B_0 , соответствующих основным колебательным состояниям. На рис. 2.7 показана серия радиальных сечений энергии межмолекулярного взаимодействия, рассчитанная методом CCSD(T) с несколькими расширенными корреляционно-согласованными базисными наборами [8], а также их экстраполяция к бесконечному базисному набору по схеме Петерсона [11] (формула (1.3)). Результаты расчетов при помощи явнокоррелированных

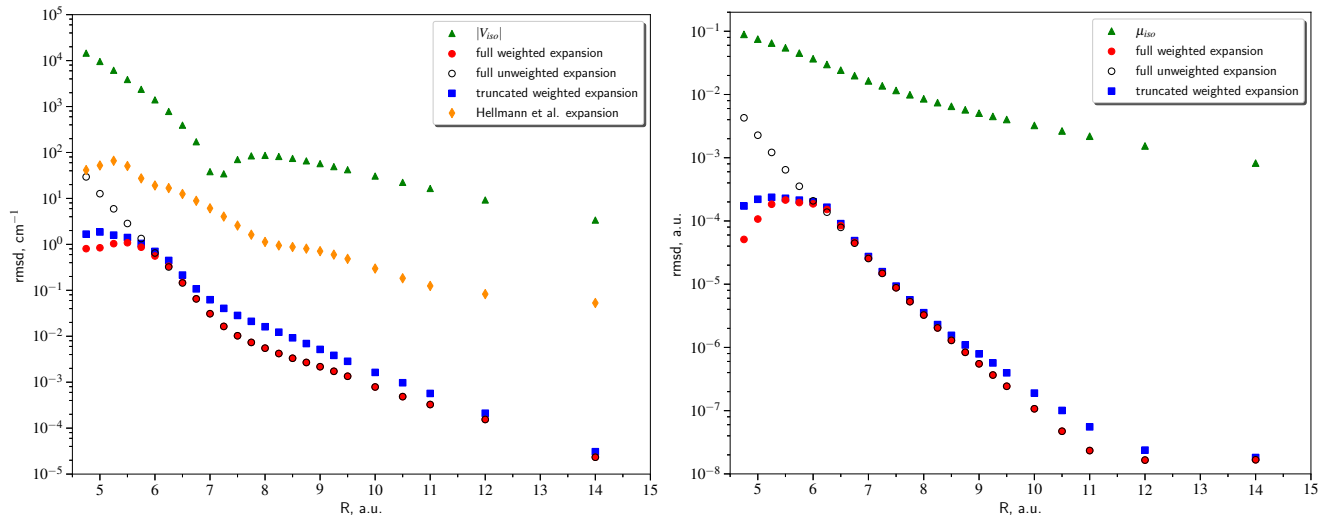


Рисунок 2.6: Среднеквадратические отклонения между рассчитанными энергиями межмолекулярного взаимодействия для $\text{CH}_4\text{—N}_2$ до 5000 см^{-1} и их подгонкой (левая панель) и величиной индуцированных диполей и их подгонкой (правая панель) для серии рассмотренных межмолекулярных расстояний. Отклонения для подгонки, полученной методом наименьших квадратов без весов, обозначены пустыми черными кружками. Красные кружки и синие квадраты относятся к отклонениям полного и усеченного разложений, полученных методом наименьших квадратов с привлечением Больцмановских весов. Ошибки ППЭ из работы [71] обозначены оранжевыми ромбами. Зелеными треугольниками изображены модули значений изотропного потенциала и изотропного дипольного момента, соответственно.

методов CCSD(T)-F12a/b также представлены на рис. 2.7. Экспоненциальный геминальный параметр β был взят равным 1.3, и использовался стандартный вспомогательный дополняющий базис (CABS) [99; 100], построенный для атомного базиса aug-cc-pVTZ. Энергии, полученные явнокоррелированными методами CCSD(T)-F12a/b, содержат вклад, не зависящий от ориентации мономеров, который не исчезает при увеличении межмолекулярного расстояния. При $R = 1000 a_0$ его величина составляет 7.3678 см^{-1} , и, по-видимому, этот вклад возникает в связи с масштабированием вклада трехкратных возмущений при помощи соответствующего значения, полученного методом теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка. Величина этого вклада была вычтена из значений энергии межмолекулярного взаимодействия для всех конфигураций. Как видно из рис. 2.7, метод CCSD(T)-F12a в расширенном трехэкспонентном базисе aug-cc-pVTZ позволяет получать энергии взаимодействия,

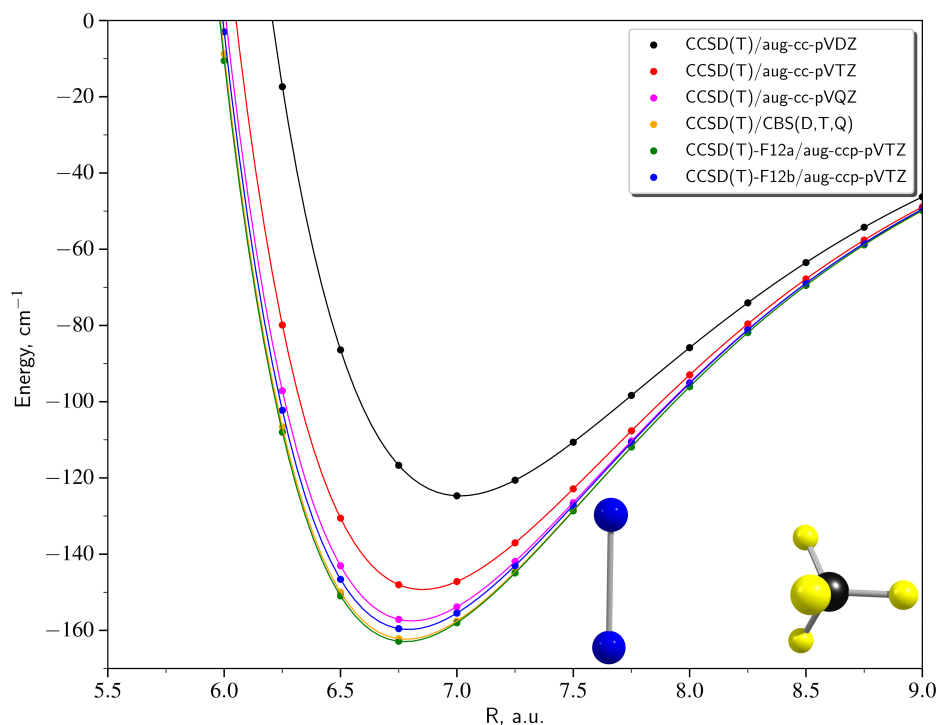


Рисунок 2.7: Радиальные сечения энергии межмолекулярного взаимодействия для $\text{CH}_4\text{--N}_2$, полученные методами CCSD(T) и CCSD(T)-F12a/b в расширенных корреляционно-согласованных базисах aug-cc-pVXZ ($X = \text{D, T, Q}$). Сечения построены для ориентации, при которой достигается глобальный минимум поверхности по межмолекулярным координатам.

сопоставимые с результатами CCSD(T)/CBS, при значительно меньших вычислительных затратах.

Поверхность потенциальной энергии $\text{CH}_4\text{--N}_2$ характеризуется одним симметрично-неэквивалентным минимумом с глубиной 162.90 cm^{-1} при следующих межмолекулярных параметрах: $R_0 = 6.775 a_0$, $\zeta_0^{BF} = (47.912^\circ, 56.167^\circ)$, $\zeta_{B,0}^{BF} = (0.0^\circ, 135.0^\circ)$. На самом деле, существует 48 эквивалентных по симметрии минимумов по числу операций в группе молекулярной симметрии G_{48} . Геометрические параметры минимума находятся в близком согласии с данными, полученными в работе [71]. Взаимная ориентация мономеров в минимуме схематично представлена на рис. 2.7. Двумерные сечения ППЭ по угловым переменным при $R = R_0$ показаны на рис. 2.8.

Индукированный дипольный момент рассчитывался при помощи конечно-разностной оценки производной энергии по величине приложенного электрического поля. Величина напряженности поля была взята равной $|F_\alpha| = 0,001 \text{ а.е.}$, при которой эффекты гиперполяризации пренебрежимо малы. Расчеты индуцированного дипольного момента по описанной Соболевской сетке и

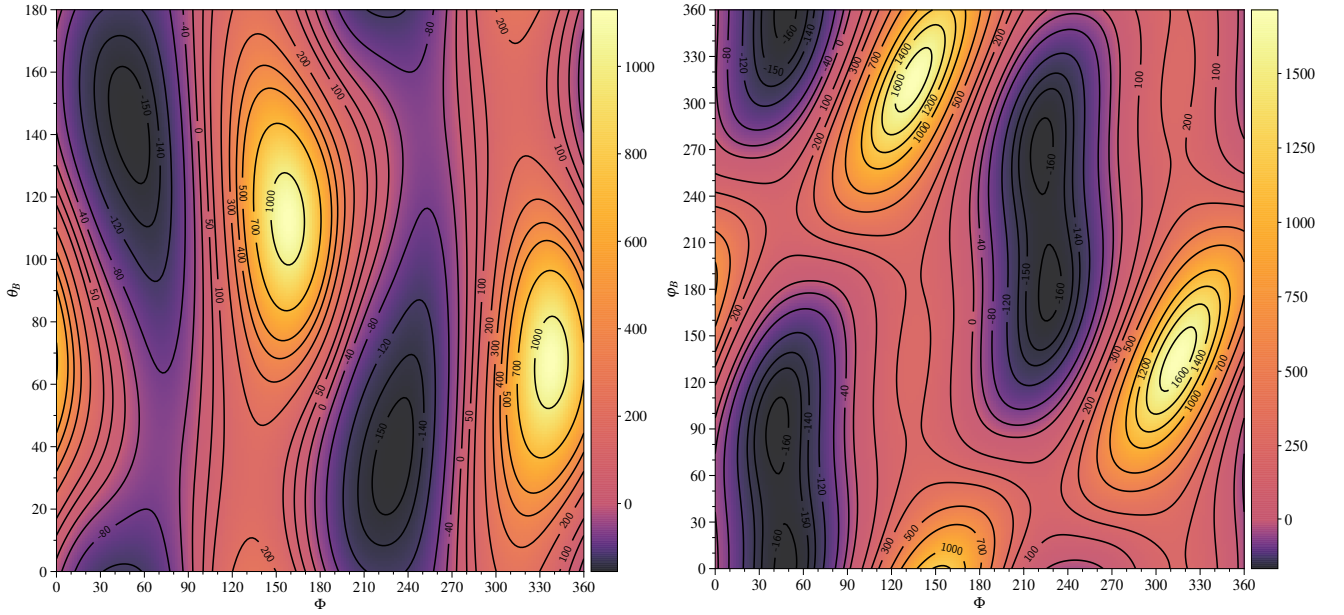


Рисунок 2.8: Двумерные сечения ППЭ $\text{CH}_4\text{--N}_2$ по (Φ, θ_B) при фиксированных $R_0 = 6.775 a_0$, $\Theta_0 = 56.167^\circ$, $\varphi_{B,0} = 0.0^\circ$ (слева) и по Φ, φ_B при фиксированных $R_0 = 6.775 a_0$, $\Theta_0 = 56.167^\circ$, $\theta_{B,0} = 135.0^\circ$ (справа).

радиальной сетке из 31 межмолекулярного расстояния были проведены методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

2.4 Дальнодействующее поведение

В дальнодействующем приближении [101], энергия межмолекулярного взаимодействия комплекса может быть представлена как сумма электростатического, индукционного и дисперсионного вкладов ($E = E_{\text{elec}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}}$), тогда как индуцированный диполь может быть представлен как сумма индукционного и дисперсионного вкладов ($\mu_\alpha = \mu_\alpha^{\text{ind}} + \mu_\alpha^{\text{disp}}$). Учитывая симметрию взаимодей-

ствующих мономеров, энергия вплоть до слагаемых порядка R^{-8} имеет вид:

$$\begin{aligned}
E_{\text{elec}} &= -\frac{1}{45}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}\Theta_{\alpha\beta}^B\Omega_{\gamma\delta\epsilon}^A + \frac{1}{315}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\nu}\Theta_{\alpha\beta}^B\Phi_{\gamma\delta\epsilon\nu}^A - \frac{1}{1575}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\nu\varphi}\Omega_{\alpha\beta\gamma}^A\Phi_{\delta\epsilon\nu\varphi}^B, \\
E_{\text{ind}} &= -\frac{1}{18}T_{\alpha\gamma\delta}T_{\beta\epsilon\nu}\alpha_{\alpha\beta}^A\Theta_{\gamma\delta}^B\Theta_{\epsilon\nu}^B, \\
E_{\text{disp}} &= -\frac{C_6^0}{6\alpha^A\alpha^B}\left[T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\gamma}^A\alpha_{\beta\delta}^B - \frac{2}{3}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\epsilon}\alpha_{\alpha\gamma}^B A_{\beta,\delta\epsilon}^A + \frac{1}{3}T_{\alpha\beta\gamma}T_{\delta\epsilon\nu}\times\right. \\
&\quad \left.\times(\alpha_{\alpha\delta}^A C_{\beta\gamma,\epsilon\nu}^B + \alpha_{\alpha\delta}^B C_{\beta\gamma,\epsilon\nu}^A) + \frac{2}{15}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\epsilon\nu}(\alpha_{\alpha\gamma}^A E_{\beta,\delta\epsilon\nu}^B + \alpha_{\alpha\gamma}^B E_{\beta,\delta\epsilon\nu}^A)\right], \tag{2.48}
\end{aligned}$$

а индуцированный дипольный момент вплоть до слагаемых порядка R^{-7} имеет вид [74]:

$$\begin{aligned}
\mu_{\alpha}^{\text{ind}} &= \frac{1}{3}\alpha_{\alpha\beta}^A\Theta_{\gamma\delta}^B T_{\beta\gamma\delta} - \frac{1}{9}A_{\alpha\beta\gamma}^A\Theta_{\delta\epsilon}^B T_{\beta\gamma\delta\epsilon} + \frac{1}{15}\alpha_{\alpha\beta}^A\Omega_{\gamma\delta\epsilon}^A T_{\beta\gamma\delta\epsilon} \\
&\quad + \frac{1}{105}\alpha_{\alpha\beta}^A\Phi_{\gamma\delta\epsilon\varphi}^B T_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} + \frac{1}{45}E_{\alpha,\beta\gamma\delta}^A\Theta_{\epsilon\varphi}^B T_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} \\
&\quad - \frac{1}{105}\alpha_{\alpha\beta}^B\Phi_{\gamma\delta\epsilon\varphi}^A T_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} + \frac{1}{225}E_{\alpha,\beta\gamma\delta}^B\Omega_{\epsilon\varphi\nu}^A T_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi\nu} \\
&\quad - \frac{1}{315}A_{\alpha,\beta\gamma}^A\Phi_{\delta\epsilon\varphi\nu}^B T_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi\nu} - \frac{1}{315}D_{\alpha,\beta\gamma\delta\epsilon}^A\Theta_{\varphi\nu}^B T_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi\nu} \\
&\quad + \frac{1}{3}\alpha_{\alpha\beta}^B\Theta_{\gamma\delta}^B\alpha_{\epsilon\varphi}^A T_{\beta\epsilon} T_{\varphi\gamma\delta}, \\
\mu_{\alpha}^{\text{disp}} &= -\frac{5C_6^0}{36\alpha^A\alpha^B}\beta_{\alpha\beta\gamma}^A\alpha_{\delta\epsilon}^B T_{\beta\delta} T_{\gamma\epsilon} \\
&\quad + \frac{5C_6^0}{54\alpha^A\alpha^B}(B_{\alpha\beta,\gamma\delta}^A\alpha_{\epsilon\varphi}^B - B_{\alpha\beta,\gamma\delta}^B\alpha_{\epsilon\varphi}^A) T_{\beta\epsilon} T_{\varphi\gamma\delta}. \tag{2.49}
\end{aligned}$$

В выражениях (2.48),(2.49) через $T_{\alpha\dots\nu}$ обозначен тензор следующей структуры $\nabla_{\alpha}\cdots\nabla_{\nu}R^{-1}$, который симметричен относительно перестановки индексов и равен нулю в случае, если любые два индекса повторяются. Тензор ранга n , то есть, содержащий n различных индексов, пропорционален $R^{-(n+1)}$. Величина $\alpha^i = (\alpha_{xx}^i + \alpha_{yy}^i + \alpha_{zz}^i)/3$ является средней поляризуемостью для мономеров $i = A, B$. Оценка дисперсионного вклада в энергию и индуцированный диполь были сделаны с использованием приближения CRA (cosntant ratio approximation) [102; 103]. Мультипольные моменты и высшие поляризуемости мономеров CH_4 и N_2 , обозначенные индексами A и B , соответственно, приведены в таблице 12. Электрические свойства были рассчитаны методом CCSD(T)/aug-cc-pV5Z с использованием конечно-разностной схемы, описанной в работе [19]. Изотропный дисперсионный коэффициент C_6^0 был взят равным

экспериментальному значению 96.94 а.е. [104]. Расчет электрических свойств мономеров был выполнен Ю. Н. Калугиной (университет г. Шербрук).

Дальнодействующие поверхности были построены в виде процедур, и затем рассчитаны на Соболевской сетке, использованной для *ab initio* расчетов. Полученные значения были использованы для нахождения коэффициентов разложения по угловому базису по уравнениям (2.36) и (2.46). При создании итоговых ППЭ и ПИДМ была реализована гладкая сшивка коэффициентов разложения между значениями, полученным из *ab initio* величин энергии и диполя, и значениями, полученным по дальнодействующим поверхностям. Сшивка была выполнена для $R = 20$ а.е. и $R = 25$ а.е. для ППЭ и ПИДМ, соответственно.

2.5 Приложения

На рисунке 2.9 показаны расчетные значения вириального коэффициента и отклонения между расчетными и экспериментальными значениями [49; 110–116]. Расчет вириального коэффициента производился по формуле 1.10 вариацией VEGAS адаптивного метода Монте Карло [50]. Поскольку первая квантовая поправка к вириальному коэффициенту строго неотрицательна [51], классическое значение B_{12}^{class} является нижней границей для его величины, получаемой в квантовомеханическом формализме. На основании этого можно предположить, что учет квантовых поправок не улучшит согласия с экспериментальными данными. Таким образом, расхождение между расчетными и экспериментальными значениями может быть связано с тем, что внутренние степени метана являются замороженными в нашей модели, а именно, колебательная зависимость поляризуемости [117; 118] может оказать значительное влияние на величину межмолекулярного взаимодействия. Так, в работе [71] была сделана полуэмпирическая поправка к дисперсионному вкладу, которая позволила улучшить согласие с экспериментальными данными. Также вероятно, что учет внутренних степеней свободы необходимо производить в квантовомеханическом рассмотрении, так как поправка на величину нулевого колебательного уровня может быть велика. В Главе 3 в рамках классического формализма рассмотрен колебательный вклад, благодаря построению полномерной модели ППЭ, учитывающей внутренние степени свободы мономеров.

Таблица 12: Мультипольные моменты и высшие поляризуемости, использованные при построении действующих поверхностей для $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Расчеты произведены методом CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Значения приведены в атомной системе единиц.

Обозначение	Свойство	CH_4		N_2	
		Расчет	Литература	Расчет	Литература
Θ_{zz}	Квадрупольный момент	0	0	-1.1112	-1.1258 ^a , -1.08 ^b
Ω_{xyz}	Октупольный момент	2.6521	2.4095 ^c , 2.65 ^b	0	0
Φ_{zzzz}	Гексадекапольный момент	-7.9547	-7.69 ^c , -7.93 ^b	-6.7326	-6.75 ^a , -6.81 ^b
α_{zz}	Поляризуемость	16.60	16.39 ^c , 16.61 ^b	14.8363	14.8425 ^a , 15.14 ^b
α_{xx}		16.60	16.39 ^c , 16.61 ^b	10.2192	10.2351 ^a , 10.33 ^b
β_{xyz}	Первая гиперполяризуемость	-9.0184	-8.31 ^c	0	0
$A_{x,yz}$	Диполь-квадрупольная поляризуемость	9.3368	9.01 ^d , 9.32 ^b	0	0
$E_{z,zzz}$	Диполь-октупольная поляризуемость	-19.1093	-18.9 ^d , -18.97 ^b	37.3763	39.59 ^a , 38.25 ^b
$E_{x,xxx}$		-19.1093	-18.9 ^d , -18.97 ^b	-22.6922	-23.42 ^a , -23.01 ^b
$D_{x,yzzz}$	Диполь-гексадекапольная поляризуемость	-59.9636	-52.64 ^e	0	0
$D_{x,xyz}$		112.1830	105.65 ^e	0	0
$C_{xx,xx}$	Квадруполь-квадрупольная поляризуемость	37.2383	36.77 ^c	19.9488	20.51 ^a
$C_{zz,zz}$		37.2383	36.77 ^c	34.2862	34.64 ^a
$C_{xz,xz}$	Диполь-диполь-квадрупольная поляризуемость	32.70748	31.99 ^c	27.0667	27.20 ^a
$B_{zz,zz}$		-291.7052	-256 ^c	-208.5392	-216 ^a
$B_{xz,xz}$	Диполь-диполь-квадрупольная поляризуемость	-241.1232	-219 ^c	-122.3213	-124 ^a
$B_{xx,zz}$		145.8526 ^f	128 ^c	56.5891	65 ^a
$B_{xx,xx}$		-291.7052	-256 ^c	-121.2855	-126 ^a

^a [105], ^b [106], ^c [107], ^d [108], ^e [109], ^f $B_{xx,zz} = -B_{zz,zz}/2$ для CH_4

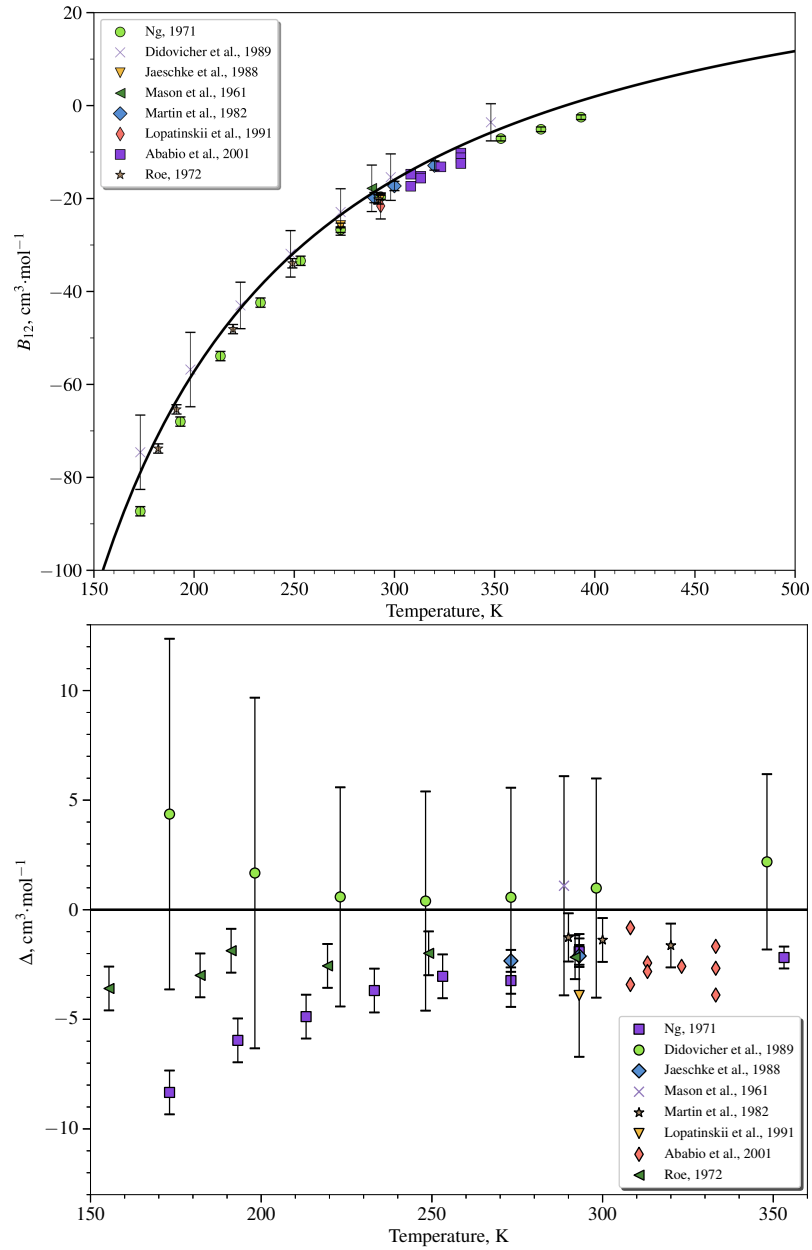


Рисунок 2.9: Температурная зависимость второго вириального коэффициента для $\text{CH}_4\text{--N}_2$ (сверху) и отклонения, $\Delta = B_{12}^{\text{exp}} - B_{12}^{\text{class}}$, между экспериментальными и расчетными значениями (снизу).

Спектральные моменты представляют собой интегральные величины, широко используемые при описании спектров СИП [119;120]. Использование этих величин оправдано возможностью представить их как в виде интегралов по экспериментально измеренным спектральным профилям, так и в виде усредненных по ансамблю функций индуцированного диполя. Расчет спектральных моментов может выполняться как роль проверки для *ab initio* ППЭ и ПИДМ, так и для оценки согласованности лабораторно измеренных спектров.

В классическом формализме первые спектральные моменты могут быть представлены в виде следующих средних по фазовому пространству (см. Главу 4)

$$\begin{aligned} M_0^{\text{class}} &= \frac{(2\pi)^4 N_L^2}{3h} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi c} \langle \mu^2 \rangle, \\ M_2^{\text{class}} &= \frac{(2\pi)^4 N_L^2}{3h} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi c)^3} \langle \dot{\mu}^2 \rangle, \end{aligned} \quad (2.50)$$

где через V , c , h , N_L и ϵ_0 обозначены объем газа, скорость света, постоянные Планка и Лошмидта, проницаемость вакуума, а угловые скобки означают усреднение по ансамблю. Ограничивая область интегрирования частью фазового пространства, соответствующей истинным связанным состояниям в процедуре интегрирования методом Монте-Карло, мы получаем соответствующие спектральные моменты. С другой стороны, классические спектральные моменты могут быть получены из классического бинарного коэффициента поглощения α_{class} согласно следующему выражению:

$$M_n^{\text{class}} = 2 \int_0^{+\infty} \nu^{n-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \alpha_{\text{class}}(\nu) d\nu, \quad (2.51)$$

где ν – волновое число, выраженное в обратных сантиметрах. Как будет подробнее изложено в Главе 4, экспериментально измеренный бинарный коэффициент поглощения может быть приведен в соответствие с классическим принципом детального баланса путем применения процедуры симметризации. В данном случае мы воспользуемся обращением схемы Шефилда [121], уравнение (4.51), так как для многих бимолекулярных систем [122–126] она с удовлетворительной точностью устанавливает соответствие между расчетными классическими и экспериментальными спектрами. По бинарному коэффициенту поглощению $\alpha_{\text{class}}(\nu)$, удовлетворяющему классическому детальному балансу, спектральные

моменты вычисляются согласно выражениям (2.51). На рис. 2.10 классические спектральные моменты, полученные путем интегрирования по фазовому пространству, сравниваются со значениями, полученными по экспериментально измеренным спектрам [127; 128] и полуэмпирическим спектральным профилям [129]. Отметим, что Борисова и соавторы [129] выполнили подгонку параметров потенциальной и дипольной поверхностей для достижения согласия с экспериментальными данными из работы [128]. Спектральные профили по модели Борисовой и соавторов были рассчитаны с помощью программы на FORTRAN, доступной на интернет-портале [130]. Также, спектральные профили [129] были использованы в качестве модели дальнего крыла для экспериментальных спектров [127], обладающих артефактами в этой спектральной области. Хотя расчетные значения, полученные по *ab initio* ППЭ и ПИДМ и полуэмпирическим спектрам из работы [129], находятся в согласии с экспериментальными данными, наблюдается отличие в качественном поведении теоретических температурных зависимостей при низких температурах. Рассчитанный нами спектральный момент M_2 обладает минимумом при температуре около 100 К, тогда как M_2 , полученный по спектрам [129], вплоть до 70 К не показывает изменений тренда. Основываясь на температурном поведении спектральных моментов, мы можем утверждать, что интенсивность теоретических спектров СИП, полученных с помощью построенных в этой Главе ППЭ и ПИДМ, будет выше, чем у спектральных профилей [129]. Это обстоятельство согласуется с анализом моделей радиационного переноса в тропосфере Титана [67; 131] (см. обсуждение в Главе 5). Моделирование спектров СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и их применение в модели радиационного переноса в атмосфере Титана рассматривается в Главе 5.

Вклады связанных состояний в спектральные моменты, полученные в нашем расчете и в работе [129], существенно отличаются. В работе [129] интегральная интенсивность связанных состояний составляет от 20 до 30% от общей интенсивности в области температур 160-300 К. Наш расчет показывает, что вклад связанных состояний, величина которого показана красной штрихованной областью на рис. 2.10, пренебрежимо мал для температур выше 120 К.

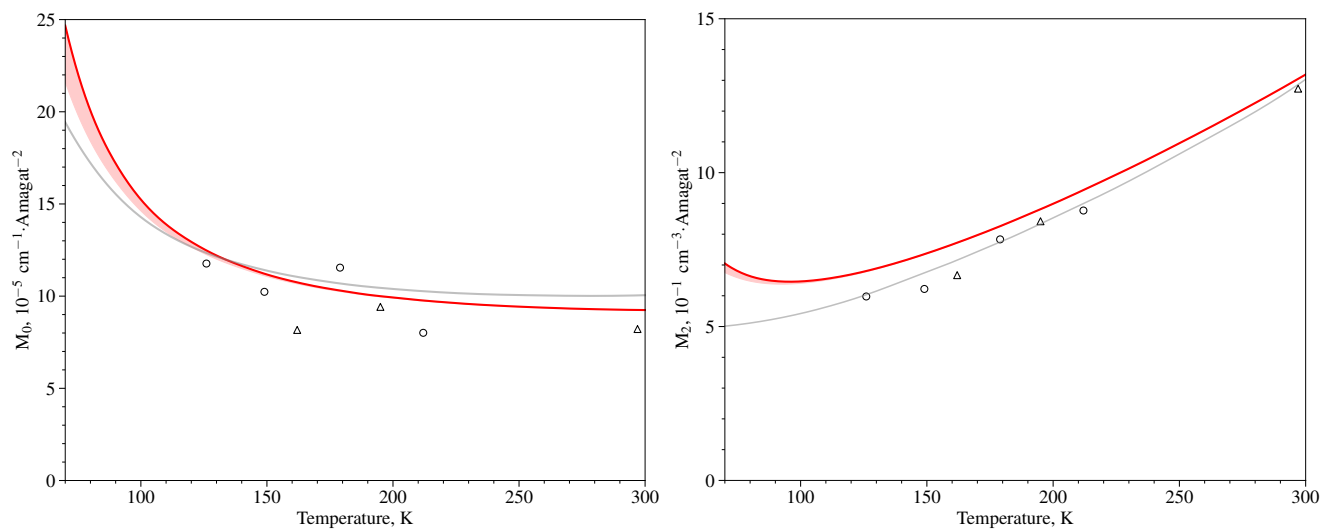


Рисунок 2.10: Рассчитанные и экспериментальные значения нулевого (левая панель) и второго (правая панель) спектральных моментов. Расчетные температурные зависимости обозначены красной сплошной линией. Заштрихованная область обозначает вклад связанных димеров. Серыми линиями показаны моменты, полученные путем интегрирования полуэмпирических коэффициентов поглощения [129]. Спектральные моменты, полученные по экспериментальным спектрам [127;128], обозначены кружками и треугольниками, соответственно.

Глава 3. Нейросетевые модели поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента

Результаты данной главы опубликованы в работе [1]¹.

Создание гибких и производительных представлений для описания многомерных поверхностей потенциальной энергии для молекулярных систем на основании массива *ab initio* точек является сложной задачей. Различные подходы, среди которых можно выделить модифицированную интерполяцию Шеппарда [132], метод интерполирующих скользящих наименьших квадратов [133], метод воспроизводящих ядер в гильбертовых пространствах [134] и регрессию в базисе перестановочно-инвариантных многочленов (для которых в англоязычной литературе принято сокращение PIP, *permutationally invariant polynomials*) [135; 136], были развиты и успешно применялись для построения глобальных ППЭ, учитывающих все внутренние степени свободы. В последние годы модели машинного обучения, и в особенности нейросетевые модели, показали свою перспективность как гибкого и вычислительно эффективного инструмента для построения ППЭ для разнообразных молекулярных систем [137–140]. Гармоничное слияние ранних методов с подходами машинного обучения показало свою эффективность в таких моделях, как PIP-IMLS [141] и PIP-NN [142; 143].

Машинно-обучаемые потенциалы, как правило, построены из двух компонентов: молекулярного дескриптора и модели машинного обучения. Дескриптор представляет собой отображение, связывающее атомную конфигурацию, которая представляет собой координаты и символы атомов, с точкой в пространстве признаков (см. примеры дескрипторов, например, в [137]). Хотя декартовы координаты атомов кодируют всю информацию о структуре молекулярной системы, они оказываются нелучшим представлением для использования в качестве входных данных для модели машинного обучения. Поверхность потенциальной

¹При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [1] Fitting potential energy and induced dipole surfaces of the van der Waals complex CH₄–N₂ 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

энергии инвариантна относительно трансляций и вращения как целого, а также относительно перестановок идентичных атомов. Модели, учитывающие симметрию либо внутри дескриптора, либо при помощи структурных особенностей архитектуры модели, как правило, являются более эффективными и точными. Мы воспользуемся набором перестановочно-инвариантных многочленов в качестве дескриптора, позволяющего нам учесть трансляционную, вращательную и перестановочную симметрию поверхности потенциальной энергии.

3.1 Структура модели

Полносвязные или линейные слои являются одним из важнейших и наиболее часто применяемых компонентов нейронных сетей. Слой этого вида представляет собой набор нейронов, каждый из которых принимает все значения предыдущего слоя и реализует линейное преобразование полученных значений со своими весами. Было показано, что произвольные непрерывные функциональные соотношения могут быть смоделированы при помощи линейных слоев и одноаргументных нелинейных функций [144]. Полносвязная нейронная сеть с одним скрытым слоем представляет собой отображение

$$y_k = \sum_{n=0}^{n_{\text{hidden}}} w_{n,k}^{(2)} \sigma \left(\sum_{j=1}^{d_{\text{in}}} w_{j,n}^{(1)} x_j + b_n^{(1)} \right) + b_k^{(2)}, \quad k = 1 \dots d_{\text{out}}, \quad (3.1)$$

где через σ обозначена функция активации нейрона, d_{in} и d_{out} обозначают размерность входных и выходных данных, а n_{hidden} — количество нейронов в промежуточном или скрытом слое. Аргументом функции активации σ является линейная комбинация входных данных $\mathbf{x}$ с вектором весов $\mathbf{w}$ и смещением b , которые подгоняются для воспроизведения набора обучающих данных. Многослойная полносвязная нейронная сеть получается путем последовательной передачи данных с одного слоя нейронов на другой. Архитектура полносвязной сети может быть описана вектором $(d_{\text{in}} - \dots - d_{\text{out}})$, содержащим число нейронов в каждом из слоев. За исключением выходного слоя, в котором обычно используется линейная функция активации, обычно одна и та же функция активации используется между слоями.

Полносвязная нейронная сеть с одним скрытым слоем, представленная выражением (3.1), может аппроксимировать любое непрерывное отображение между входными и выходными данными с заданной точностью при условии использования достаточного числа нейронов и определенного выбора функции активации [145], что делает эту модель так называемым универсальным аппроксиматором [146]. На практике выбор функции активации может не быть обусловленным критериями, выдвигаемыми аппроксимационной теоремой, а определяется возможностями обучения предполагаемой архитектуры модели, для чего необходимы достаточные значения градиентов предсказаний модели по параметрам модели. Так, например, выбирают $\tanh(x)$, $\max(0, x)$ [147] или следующую функцию

$$\sigma(x) = x \cdot \text{sigmoid}(x) = \frac{x}{1 + e^{-x}}, \quad (3.2)$$

(в англоязычной литературе [148] называемую Swish), которую мы и будем использовать при построении нашей модели.

Полносвязные нейронные сети не обладают симметрией относительно входных данных на уровне архитектуры, а могут лишь аппроксимировать симметричные свойства в результате соответствующей подгонки параметров. Естественным, для того, чтобы симметричное свойство было приближенно учтено в ходе подгонки параметров, входные данные должны явно демонстрировать эту симметрию. То есть, для достижения перестановочной симметрии для модели поверхности потенциальной энергии, необходимо использовать обучающий набор данных, содержащий всевозможные конфигурации, эквивалентные с точки зрения симметрии. Очевидно, это усложняет процесс подгонки параметров с вычислительной точки зрения, и полученная модель будет обладать определенными симметриями лишь приближенно, что для определенных приложений может иметь решающее значение. Альтернативно, симметричные свойства могут быть заложены в дескриптор, передаваемый полносвязной нейронной сети. Такой подход позволяет сузить рассматриваемое функциональное пространство, так как любая модель, принадлежащая ему, обладает необходимыми симметричными свойствами при любом выборе параметров. В данной главе мы будем пользоваться перестановочно-инвариантными многочленами, построенными в терминах межъядерных расстояний [149], что будет гарантировать инвариантность модели относительно трансляций и вращений молекулярной системы как целого, а также относительно перестановок идентичных атомов.

Заметим, что использование перестановочно-инвариантных многочленов, как входных данных для машинно-обучаемой модели, было ранее предложено Гуо и соавторами [142; 150] для построения поверхностей потенциальной энергии реакций.

Для N -атомной системы набор PIP формально может быть записан как результат действия симметризатора, $\mathcal{S}$, на функции межъядерных расстояний τ

$$p_k^F = \mathcal{S} \left[\prod_{i < j}^N \tau_{ij}^{b_{ij}} \right], \quad m = \sum_{i < j}^N b_{ij}, \quad \tau_{ij} = \tau(r_{ij}), \quad (3.3)$$

где b_{ij} и m – степени одночлена и симметризованного многочлена, соответственно, а через r_{ij} обозначено расстояние между атомами с номерами i и j . В качестве τ обычно выбирается функция гиперболического типа $\tau(r) = \lambda/r$ или типа Морзе $\tau(r) = e^{-\lambda r}$, т.е. значения функции стремятся к нулю при увеличении межъядерного расстояния. Симметризатор $\mathcal{S}$ представляет собой сумму операторов перестановок идентичных ядер в системе.

Боуман и соавторы разработали два подхода к построению базисов симметричных многочленов. Более сложный подход предполагает разложение многочленов в виде произведений первичных и вторичных инвариантов [149], получаемых с помощью системы компьютерной алгебры. Второй подход реализует прямую симметризацию одночленов, т.е. последовательное применение всех операторов перестановки одинаковых атомов для получения симметричного многочлена [151]. Из-за простоты подхода и легкости модификации получаемого базисного набора мы выбрали подход прямой симметризации. Однако отметим, что метод факторизации теории инвариантных многочленов является предпочтительным для больших групп, так как приводит к более эффективной вычислительной схеме вычисления значений базисного набора. В отличие от «очищенных» базисов, которые мы будем строить далее, базис, представленный выражением (3.3), мы будем называть полным.

Одно из качественных естественных свойств потенциала взаимодействия двух мономеров V_{2b} состоит в том, что он асимптотически стремится к нулю в пределе больших межмономерных расстояний. Так как не все многочлены, входящие в полный базис (3.3), стремятся к нулю в этом пределе, правильное асимптотическое поведение может быть достигнуто лишь численно в результате подгонки параметров модели. Трулар и соавторы [152] предложили исключить

из инвариантного базиса такие многочлены, называемые несвязанными слагаемыми, которые не зануляются в пределе бесконечного расстояния между мономерами. Полученный базис обычно называют «очищенным». С практической точки зрения «очистка» базиса производится следующим путем: выбирают набор конфигураций димера и зануляют функции межъядерных расстояний τ , соответствующих межмономерным степеням свободы, что эквивалентно разделению мономеров на бесконечное расстояние. Для таких наборов функций межъядерных расстояний вычисляют значения многочленов полного базиса и исключают многочлены, принимающие ненулевые значения.

Базис многочленов может быть дополнительно сокращен до таких симметричных многочленов, которые зависят исключительно от межъядерных расстояний, принадлежащих разным мономерам. Естественно, такой набор многочленов зануляется в пределе бесконечного межмономерного расстояния. Он получил название «сокращенного очищенного» [153] (pruned purified, PP, в англоязычной литературе). Как правило, «сокращенный очищенный» базис значительно компактнее «очищенного» базиса, что приводит к более вычислительно эффективной, но менее гибкой, модели. Для формирования «сокращенного очищенного» базиса на практике переменные τ , соответствующие внутримолекулярным расстояниям, зануляют, а остальным переменным присваивают ненулевые значения. Многочлены полного базиса, которые имеют ненулевые значения на построенных переменных τ , включают в базис PP.

«Очистка» базисного набора позволяет не только получить базисный набор, качественно удовлетворяющий асимптотике, но и количественно улучшить точность модели при больших межмономерных расстояниях. В большинстве моделей, использующих симметричные многочлены, используются переменные типа Морзе, $\tau(r) = e^{-\lambda r}$, для преобразования межъядерных расстояний. Вследствие экспоненциальной зависимости переменных τ , регрессионные модели, построенные с использованием таких переменных, спадают с увеличением межмономерного расстояния быстрее истинной величины энергии взаимодействия [154], что имеет ключевое значение для таких приложений, как моделирование рассеяния при низких трансляционных энергиях или моделирование столкновительно-индуцированного поглощения. Предлагаемое в литературе решение [135;154;155] заключается в построении двухкомпонентной модели в виде суммы короткодействующего и дальнодействующего вкладов. Увеличение параметра переменных Морзе, λ , позволяет увеличить дальнодействие базиса многочленов

и количественно воспроизвести асимптотическое поведение. Однако это делает модель более вычислительно сложной вследствие увеличения числа параметров.

При построении модели потенциальной энергии мы изменим функциональный вид τ с целью улучшения подгонки при больших межмономерных расстояниях. Отметим, что в работе [156] была исследована возможность использования двухпараметрической экспоненциально-гауссовой функции $\tau(r)$ для построения ППЭ системы N_2-N_2 , допускающую разрыв или образование связей. Теория возмущений, примененная к межмолекулярному взаимодействию, позволяет определить радиальную зависимость ведущих слагаемых в разложении энергии взаимодействия. На этом основании мы рассмотрим следующую смешанную Морзе-полиномиальную функцию для преобразования межъядерных расстояний, соединяющих ядра разных мономеров:

$$\tau(r) = (1 - s(r)) \cdot e^{-r/\lambda} + s(r) \cdot \frac{a}{r^{n_{LR}}}, \quad (3.4)$$

где λ и a – действительные, положительные параметры, n_{LR} – натуральный параметр, и $s(r)$ – функция межъядерного расстояния, реализующая переход между экспоненциальным и полиномиальным режимами. Параметр λ , обычно выбирается равным 2 а. е., а для параметра a выберем такое значение, чтобы оба слагаемых переменной (3.4) были одного порядка в области перехода между режимами (чтобы избежать резкого изменения радиальной зависимости модели). Для межъядерных расстояний, соединяющих атомы внутри каждого из мономеров, будем использовать переменные типа Морзе. Используем следующую форму для функции $s(r)$:

$$s = \begin{cases} 0 & \text{for } r < r_i, \\ 10t^3 - 15t^4 + 6t^5 & \text{for } r_i < r < r_f, \quad t = (r - r_i)/(r_f - r_i), \\ 1 & \text{for } r > r_f, \end{cases} \quad (3.5)$$

где r_i и r_f – границы области интерполяции.

Для построения многочленов полного базиса мы используем программу MSA [151]. Подход, реализованный в этом программном обеспечении, заключается в последовательном применении операций перестановок одинаковых атомов к выбранным одночленам. Перестановка атомов приводит к соответствующей перестановке межъядерных расстояний и, следовательно, позволяет установить преобразование одночлена к другому одночлену того же порядка.

Сумма полученных преобразованных одночленов дает симметричный относительно перестановок многочлен. Программа MSA реализует следующие шаги: принимает группу перестановок и максимальный порядок многочленов m (см. формулу (3.3)), методом прямого применения перестановок строит базис симметричных многочленов, затем для многочленов высшего порядка находит факторизацию в виде произведения многочленов низшего порядка и остатка. Наши тесты показали, что, по крайней мере, для базисов порядка $m = 3, 4$, рекурсивное вычисление многочленов оказывается сравнимым по скорости с прямым вычислением многочленов для систем, рассматриваемых в этой главе. По этой причине мы выбрали нерекурсивный подход для вычисления «очищенных» и «сокращенных очищенных» базисных наборов, прежде всего, для упрощения расчета градиентов, обсуждаемых далее.

В методе PIP-NN значения многочленов базисного набора используются в качестве входного вектора полносвязной нейронной сети. Предсказание величины энергии дается выходным нейроном с линейной функцией активации. Перед началом подгонки мы производим инициализацию параметров нейронной сети по схеме Хе [157]. Ко входным данным и предсказываемым величинам энергий применяется масштабирование путем вычитания средних значений по обучающей выборке и делением на величину среднеквадратичного отклонения. Это делается по двум причинам: во-первых, чтобы согласовать диапазон значений используемых входных/выходных данных с диапазоном инициализируемых параметров модели; во-вторых, чтобы упростить процесс оптимизации параметров модели. После этого при помощи квазиньютоновской оптимизации алгоритмом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [158] происходит поиск параметров модели, минимизирующих функцию потерь. Для выборок, содержащих только величины энергии, функция потерь задана в виде

$$\mathcal{L} = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} w_i^{(E)} \left(\hat{E}_i - E_i \right)^2, \quad (3.6)$$

где через N_c обозначено число конфигураций, E_i и $\hat{E}_i$ – эталонные и модельные значения энергии. Было показано, что наличие градиентов в обучающей выборке позволяет существенно повысить эффективность использования данных, что приводит к достижению той же целевой точности при использовании меньшего количества точек при обучении на энергиях и градиентах по сравнению с обучением только на энергиях [159]. Естественно, необходимо помнить о

том, что расчет градиентов методами квантовой химии влечет за собой дополнительные вычислительные затраты. Высокоточные квантовохимические методы, такие как метод связанных кластеров, примерно в два-три раза более затратны в случае расчета градиентов по сравнению с расчетом энергий, в то время как стандартные реализации метода функционала плотности реализуют расчет градиентов лишь с незначительными дополнительными затратами. Функция потерь для выборок, содержащих как энергии так и градиенты, задана в виде

$$\mathcal{L} = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} w_i^{(E)} \left(\hat{E}_i - E_i \right)^2 + \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{w_i^{(F)}}{3N} \sum_{\alpha=1}^N \left(\hat{\mathbf{F}}_{i,\alpha} - \mathbf{F}_{i,\alpha} \right)^\top \left(\hat{\mathbf{F}}_{i,\alpha} - \mathbf{F}_{i,\alpha} \right), \quad (3.7)$$

где $\mathbf{F}_{i,\alpha}$ и $\hat{\mathbf{F}}_{i,\alpha}$ – эталонное и модельное значения декартовой компоненты градиента по координате атома α для i -ой конфигурации. Веса $w(E)$ и $w(F)$ определяют величину вклада каждого из слагаемых в функции потерь (3.6) и (3.7), соответственно. Так как данные в рассматриваемых нами выборках охватывают широкий диапазон энергий, разумно ввести весовую функцию для достижения большей точности модели в наиболее релевантной области (см. также обсуждение в Главе 2). Наши тесты показали, что выбор функции вида

$$w(E) = w(F) = \frac{\Delta}{\Delta + E_i - E_{\min}} \quad (3.8)$$

позволяет достичь наилучшей точности в значимой области энергий. Здесь $E_{\min}$ обозначает наименьшую энергию в обучающей выборке, а гиперпараметр Δ позволяет управлять шириной окна весовой функции. После проведения обучения моделей с разными величинами гиперпараметра Δ , было выбрано значение $\Delta = 1000 \text{ см}^{-1}$. В наших тестах были также использованы функции следующего вида:

$$w(E) = \exp \left(-\frac{E}{E_{\text{ref}}} \right), \quad (3.9)$$

$$w(E) = \frac{1}{E^w} \frac{\tanh \left(-6 \cdot 10^{-4} (E^w - E_{\max}) \right) + 1}{2}, \quad E^w = \max(E_{\max}, E), \quad (3.10)$$

где $E_{\max}$ обозначает максимальную энергию в обучающей выборке. Графики энергетической зависимости использованных весовых функций приведены на рис. 3.1. Функция (3.9), часто применяемая при построении поверхностей потенциальной энергии, дает веса Больцмановского типа (см. Главу 2). Функциональная форма выражения (3.10) была предложена Г. Патриджем и Д.

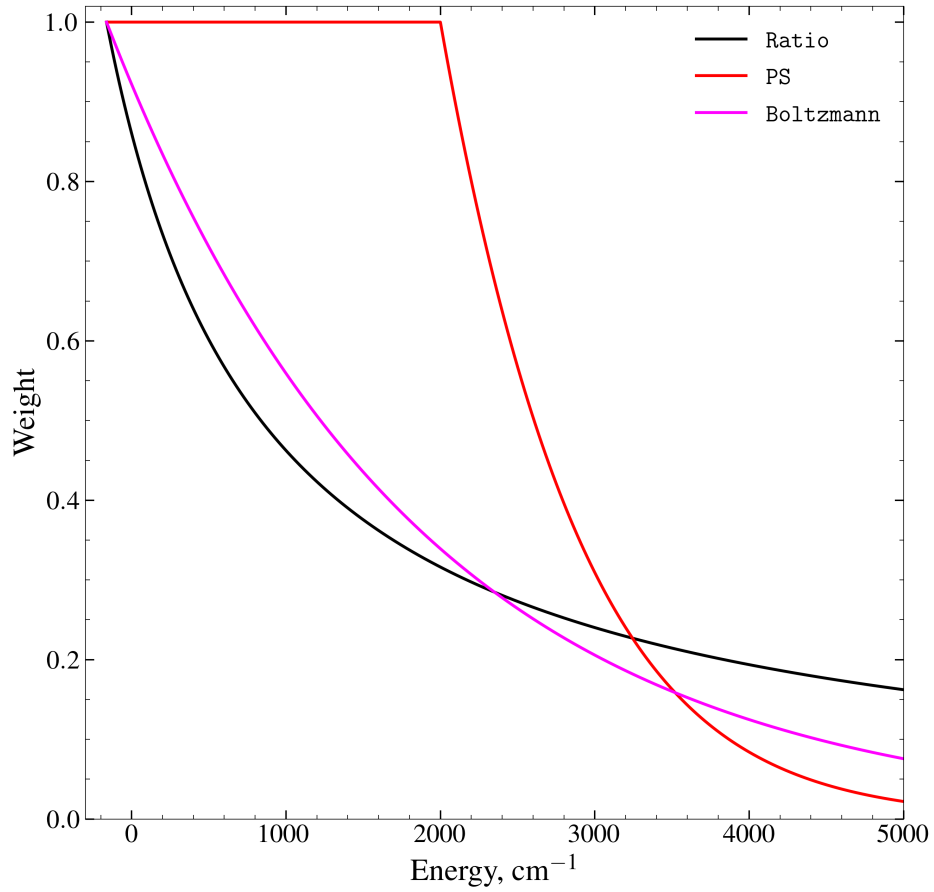


Рисунок 3.1: Графики энергетической зависимости весовых функций. Были использованы следующие значения параметров для функции Больцмановского типа $E_{\text{ref}} = 2,000 \text{ cm}^{-1}$, для функции гиперболического типа $\Delta = 1,000 \text{ cm}^{-1}$ и для функции Партриджа-Швенке $E_{\text{max}} = 2,000 \text{ cm}^{-1}$.

Швенке [160] в задаче построения ППЭ молекулы воды. При помощи значения параметра E_{max} может быть выделен наиболее важный энергетический интервал, на котором веса принимают единичное значение, экспоненциально спадая за его пределами.

Разделение набора данных – конфигураций, энергий и градиентов – на обучающую, валидационную и тестовую выборки производится случайным образом с равномерной плотностью вероятности, и величину ошибки модели на тестовой выборке мы рассматриваем как оценку точности модели. Машинно-обучаемые модели склонны к переобучению, т.е., к достижению такого состояния параметров модели, которое приводит к меньшей ошибке на обучающей выборке за счет увеличения ошибки для других точек, не используемых для подгонки параметров. Для того, чтобы уменьшить вероятность переобучения используется валидационная выборка, для которой ошибка модели вычисляется

ся после каждого шага алгоритма оптимизации. Однако вычисленная ошибка не используется для расчета градиента параметров модели, а используется в качестве критерия, оценивающего «переобученность» модели. Когда величина ошибки на валидационной выборке перестает уменьшаться на протяжении последних k шагов оптимизации ($k = 100 \div 300$ в наших моделях), считается, что параметры модели достигли оптимума, и дальнейшее движение по ландшафту параметров будет приводить к переобучению модели. Такой подход называют методом ранней остановки [161]. После каждого шага оптимизации состояние модели сохраняется, что позволяет нам выбрать модель с наилучшей величиной функции потерь на валидационной выборке после завершения обучения. Также мы используем стандартную схему уменьшения величины шага алгоритма оптимизации для ускорения сходимости вблизи оптимума (схема `ReduceLROnPlateau`). В ходе предварительных тестов мы заметили, что число слоев нейронной сети не оказывается важным гиперпараметром модели, так как не изменяет точности модели при сохранении общего числа параметров.

Модели PIP-NN были построены и обучены в фреймворке для глубокого обучения PyTorch [162] на графических процессорах NVIDIA QuADro GV100 в числах двойной точности (float32). После завершения обучения состояние модели экспортируется в виде архива и загружается для исполнения в рамках программы, написанной на C++11, реализующей архитектуру модели PIP-NN с помощью библиотеки линейной алгебры Eigen [163].

3.2 Расчет аналитических градиентов модели

Рассмотрим алгоритм расчета градиентов модели PIP-NN. Вычислительный план расчета энергии состоит из следующих шагов. Начиная с декартовых координат атомов, $\mathbf{x}$, вычисляются межъядерные расстояния, $\mathbf{r}$, затем рассчитываются преобразованные переменные, $\boldsymbol{\tau}$, типа Морзе или смешанного Морзе-полиномиального типа и используются в качестве переменных для симметричных многочленов, $\boldsymbol{p}$, значения которых в конечном итоге передаются в полносвязную нейронную сеть для получения оценки, $\hat{E}$. Воспользуемся цеп-

ным правилом для вычисления градиентов описанного вычислительного плана:

$$\frac{\partial \hat{E}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial \hat{E}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \boldsymbol{\tau}} \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{x}}. \quad (3.11)$$

Начнем с первого множителя в уравнении (3.11) и рассмотрим производные выходных значений первого скрытого слоя по отношению ко входным значениям. Затем, выражая результат последующего слоя в терминах предыдущего, мы получаем рекурсивное выражение для дифференцирования выходных значений на данной итерации относительно i -го элемента базисного набора $\mathbf{p}$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mathbf{H}^{(k)}}{\partial p_i} \right|_{q=1 \dots n_k} &= \left[\frac{\partial \sigma \left(\mathbf{W}_q^{(k)} \cdot \mathbf{H}^{(k-1)} + b_q^{(k)} \right)}{\partial p_i} \right]_{q=1 \dots n_k} = \\ &= \left(\mathbf{W}_q^{(k)} \cdot \frac{\partial \mathbf{H}^{(k-1)}}{\partial p_i} \right) \frac{\partial \sigma}{\partial p_i} \left(\mathbf{W}_q^{(k)} \cdot \mathbf{H}^{(k-1)} + b_q^{(k)} \right) \Big|_{q=1 \dots n_k}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

где $\mathbf{W}^{(k)}$, $\mathbf{b}^{(k)}$ и $\mathbf{H}^{(k)}$ обозначают матрицу весов, вектор смещения и выходной вектор k -го скрытого слоя длины n_k . Производная выходного значения нейронной сети относительно входных значений получается путем рекуррентной подстановки результатов обратно в формулу (3.12).

Второй множитель, $\partial \mathbf{p} / \partial \boldsymbol{\tau}$, представляет собой матрицу Якоби для векторной функции, которая связывает преобразованные расстояния с элементами базисного набора симметричных многочленов. Используя комбинацию алгебраического и текстового манипулирования выражениями, можно получить символьные выражения для элементов матрицы Якоби, на основе которых может быть произведена генерация процедурного кода для их вычисления. Поскольку мы избегаем рекуррентной факторизации элементов базиса и вычисляем каждый из них по отдельности, техника символьного дифференцирования для элементов матрицы Якоби оказывается достаточно простой, так как не требует рекуррентной схемы. Описанная техника была реализована на языке Python и включена в программу MSA. Для всех типов базисных наборов – полного, «очищенного» и «сокращенного очищенного» – заданных в специальном формате, предложенном в [151], производится генерация кода на языке C для вычисления матрицы Якоби в дополнение к коду на C для расчета элементов базисного набора. Естественно, для каждого типа базисного набора и группы перестановочной симметрии программа должна быть запущена отдельно с целью получения соответствующих процедур расчета базиса и его градиентов.

Третий и четвертый множители уравнения (3.11) вычисляются по выражениям, полученным аналитическим дифференцированием. В результате умножения всех описанных частных производных, что является наиболее затратным этапом с точки зрения компьютерного времени, получаем необходимые градиенты энергии по декартовым координатам.

3.3 Построение моделей энергии межмолекулярного взаимодействия

В этом разделе мы опишем построение моделей PIP-NN для потенциальных поверхностей систем N_2-Ar и N_2-CH_4 . На примере N_2-CH_4 мы продемонстрируем, что модель, использующая многочлены «сокращенного очищенного» базиса, является эффективной в приближении жестких мономеров, превосходя в точности линейную регрессионную модель, описанную в Главе 2. Мы показываем, что использование переменных смешанного Морзе-полиномиального типа для случая гибких мономеров улучшает точность модели при больших межмономерных расстояниях. Построенные модели PIP-NN затем используются для получения температурной зависимости второго вириального коэффициента для систем N_2-Ar и N_2-CH_4 .

3.3.1 Система N_2-Ar

«Очищенный» базисный набор, состоящий из 18 полиномов не выше 4-го порядка, инвариантных относительно группы перестановочной симметрии «21», был получен путем исключения несвязанных слагаемых из полного базиса. Поскольку дисперсионный вклад является ведущим в разложении энергии, мы выбрали показатель степени n_{LR} равным 6 для смешанных переменных (см. формулу (3.4)). Многочлены «очищенного» базиса передаются на входной слой полносвязной нейронной сети с архитектурой (18-32-1). Для обучения модели мы воспользовались датасетом энергий межмолекулярного взаимодействия для 4557 конфигураций, описанным в Разделе 1.5. Датасет энергий взаимодействий

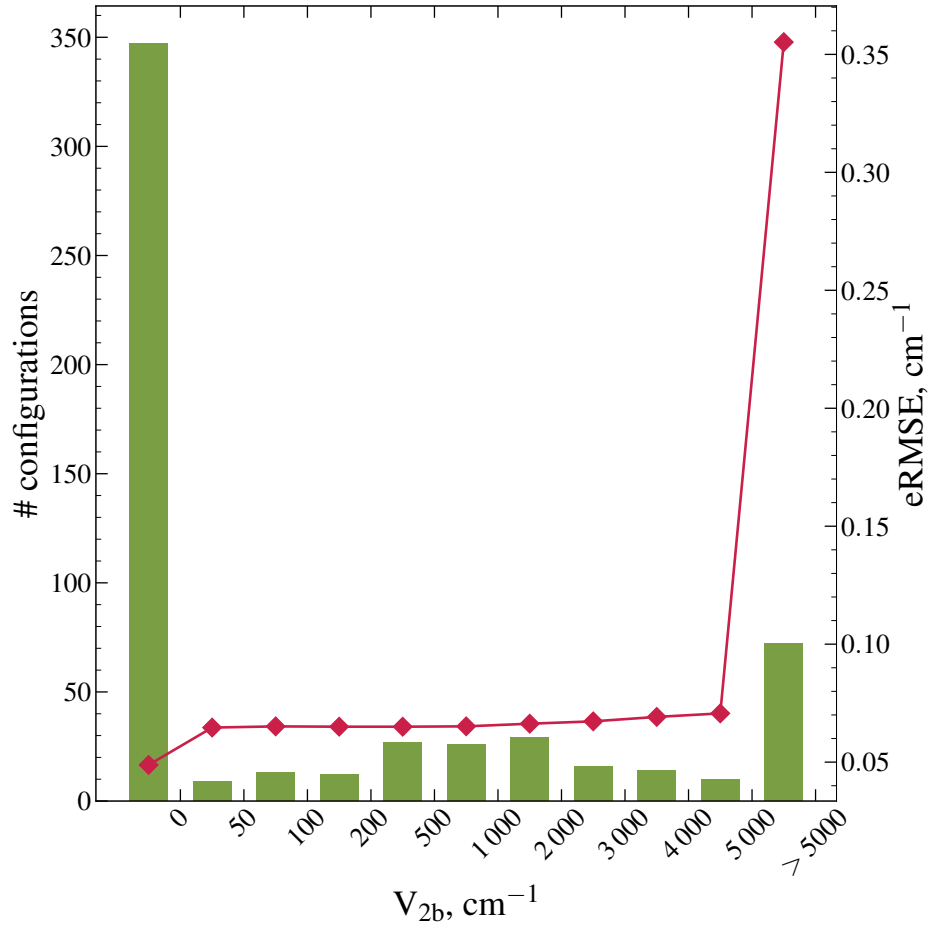


Рисунок 3.2: Столбчатая диаграмма распределения энергий $\text{N}_2\text{—Ar}$ в датасете и величины кумулятивной среднеквадратической (eRMSE) ошибки построенной модели PIP-NN.

был разделен на обучающую, валидационную и тестовую выборки в пропорции 80-10-10%. Распределение энергий и кумулятивной среднеквадратической ошибки (eRMSE) полученной модели PIP-NN показаны на рисунке 3.2. В диапазоне энергий до $40\,000\text{ cm}^{-1}$ величина среднеквадратической ошибки модели составляет $\text{eRMSE} = 0.35\text{ cm}^{-1}$ (оценка сделана по тестовой выборке, не использованной для подгонки параметров модели). Полученная модель с высокой степенью точности воспроизводит разложение по угловым функциям, описанное в Разделе 1.5.

3.3.2 Система CH₄–N₂

Рассмотрим построение модели PIP-NN для поверхности потенциальной энергии CH₄–N₂ в приближении жестких мономеров. Для этой цели будем передавать в качестве входных данных нейронной сети элементы «сокращенного очищенного» базисного набора, инвариантного относительно группы симметрии «421». После «очистки» базис состоит из 524 многочленов порядка не выше 4. Затем, исключая многочлены, зависящие от внутримолекулярных координат, приходим к набору из 78 многочленов. Как мы видим, для данной группы «сокращенный» базис примерно на порядок меньше «очищенного». Естественно, если этот базис оказывается достаточно гибким для получения модели желаемой точности, то его использование предпочтительно с точки зрения вычислительной эффективности. Для системы CH₄–N₂ ведущим членом дальнедействующей поверхности является электростатическая компонента, имеющая асимптотику R^{-6} (см. Главу 2), поэтому в смешанной переменной (3.4) выберем показатель степени n_{LR} равным 6. Выберем архитектуру полносвязной нейронной сети (78-32-1). На рис. 3.3 показано, что обученная модель PIP-NN достигает более низких отклонений от *ab initio* значений для энергий до 10 000 см⁻¹, чем линейная регрессионная модель в симметрично-адаптированном угловом базисе, описанная в Главе 2.

Далее построим полномерную модель для поверхности потенциальной энергии CH₄–N₂, учитывающую внутримолекулярные степени свободы. Для этого были проведены дополнительные квантовохимические расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия для 26 658 конфигураций, в которых геометрии обоих мономеров отличаются от равновесных. Выбор конфигураций димера производился с плотностью вероятности

$$\rho \sim \exp\left(-\beta_{\text{eff}}^{\text{CH}_4} V_{\text{CH}_4}\right) \cdot \exp\left(-\beta_{\text{eff}}^{\text{N}_2} V_{\text{N}_2}\right), \quad (3.13)$$

с эффективными обратными термодинамическими температурами $\beta_{\text{eff}}^{\text{CH}_4}$ и $\beta_{\text{eff}}^{\text{N}_2}$, равными 500 K, и потенциалами изолированных мономеров V_{CH_4} и V_{N_2} . Генерация конфигураций с плотностью вероятности (3.13) производилась согласно двухэтапной схеме. Сначала выбирались декартовы координаты каждого из мономеров исходя плотности вероятности, обусловленной соответствующим

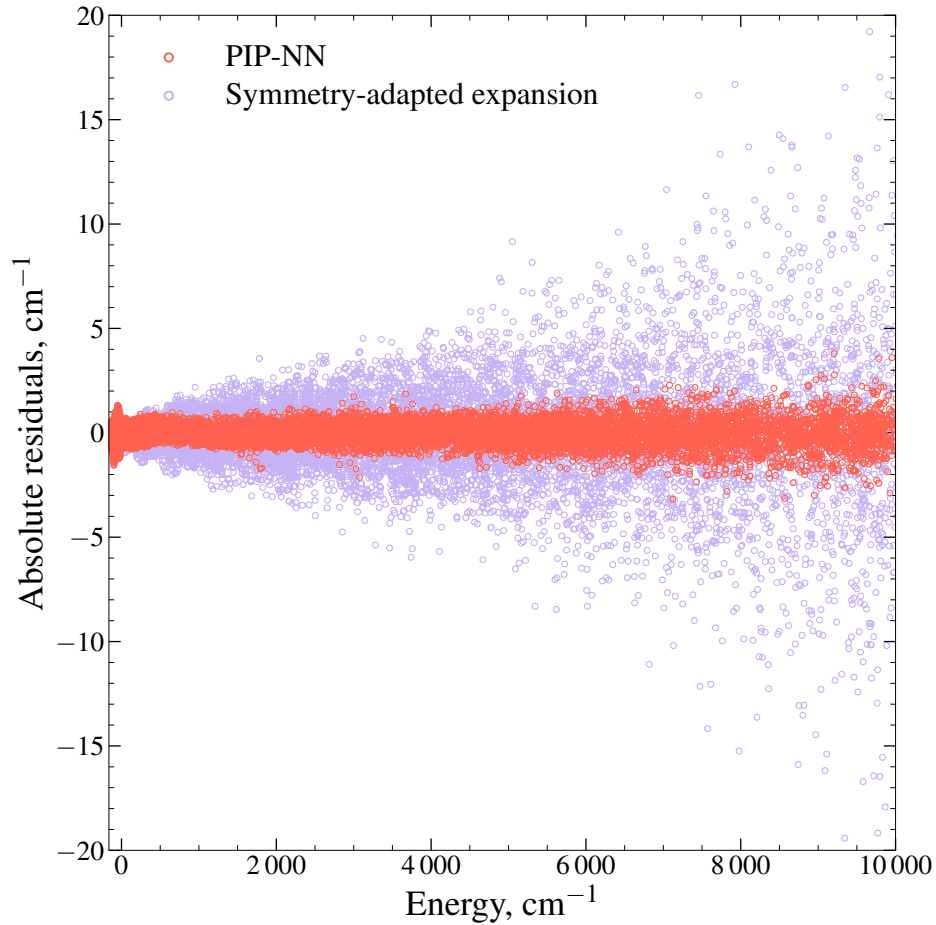


Рисунок 3.3: Абсолютные отклонения модельных от *ab initio* значений для энергии межмолекулярного взаимодействия $\text{N}_2\text{—CH}_4$ в приближении жестких мономеров. Красным и фиолетовым, соответственно, показаны отклонения для модели PIP-NN и для линейной регрессионной модели в симметрично-адаптированном базисе (см. Главу 2).

потенциалом изолированного мономера; затем мономеры располагались в лабораторной системе координат таким образом, чтобы центр масс CH_4 совпадал с началом отсчета, а центр масс N_2 имел следующие координаты:

$$\mathbf{R} = R \begin{bmatrix} \cos \Phi \sin \Theta \\ \sin \Phi \sin \Theta \\ \cos \Theta \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

где Φ и $\cos \Theta$ распределены равномерно в интервале $[0, 2\pi]$ и $[0, 1]$, соответственно, а расстояние между центрами масс R имеет плотность вероятности R^3 в интервале от 4.5 до 30 а.е. Получаемые таким образом конфигурации имеют плотности вероятности (3.13).

Мы обратились к классу алгоритмов Монте Карло, основанных на цепях Маркова (МСМС в англоязычной литературе), для сэмплирования декартовых

координат изолированных мономеров. Для эффективного сэмплирования при помощи методов МСМС обычно требуется тщательная настройка параметров алгоритма под каждое конкретное распределение. В работе [164] было предложено семейство ансамблевых алгоритмов МСМС, обладающих свойством аффинной инвариантности, что позволяет алгоритму сохранять эффективность в сильно анизотропных распределениях. Идея формулирования алгоритма, инвариантного относительно аффинных преобразований, мотивирована успешностью алгоритма Нелдера-Меда [165] в задаче безградиентной оптимизации. Ансамбль, $\mathbf{X} = \{X_1, \dots, X_L\}$, состоит из L цепей, одновременно эволюционирующих в конфигурационном пространстве. В рассматриваемой реализации алгоритма ансамбль эволюционирует путем продвижения по одной цепи: один шаг ансамбля $\mathbf{X}(t) \rightarrow \mathbf{X}(t+1)$ состоит из цикла по всем L цепям в ансамбле и эволюции каждой из них. Эволюция цепи состоит из двух этапов: шага предложения смещения и шага подтверждения/отказа. В нашей реализации мы использовали шаг, направление которого определяется положением вспомогательной цепи X_j , $j \in [1, \dots, k-1, k+1, \dots, L]$:

$$X_k(t) \rightarrow Y = X_j + Z(X_k(t) - X_j), \quad (3.15)$$

где случайная величина Z имеет плотность вероятности [166]

$$g(z) \propto \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{z}}, & \text{если } z \in \left[\frac{1}{a}, a\right], \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (3.16)$$

Параметр $a > 1$ подбирается для достижения оптимального соотношения между принятыми и отвергнутыми пробными шагами. Было показано [164], что использование такой условной плотности вероятности позволяет алгоритму достигнуть целевой плотности вероятности. Графическая иллюстрация шага (3.15) представлена на рис. 3.4. Предложение смещения принимается, $X_k(t+1) = Y$ с вероятностью

$$\min \left\{ 1, p_{\text{acc}} = Z^{n-1} \frac{\rho(Y)}{\rho(X_k(t))} \right\} \quad (3.17)$$

для удовлетворения условия детального баланса Марковской цепи. В формуле (3.17) через n обозначена размерность конфигурационного пространства. В случае отказа от смещения положение цепи остается на месте, $X_k(t+1) =$

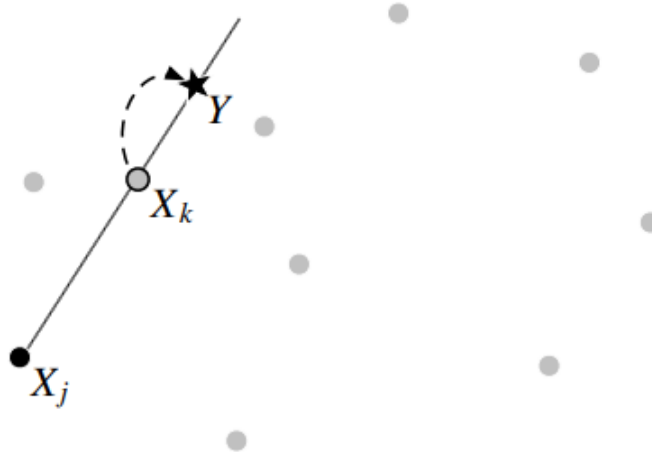


Рисунок 3.4: Иллюстрация шага ансамблевого алгоритма. Серые точки обозначают текущие состояния цепей, не участвующих на данном шаге. Предлагаемое смещение, Y , получается путем растяжения вдоль прямой линии, соединяющей положения текущей цепи, X_k , и вспомогательной цепи, X_j .

$X_k(t)$. Принятие смещения с вероятностью (3.17) реализуется традиционным способом: выбирается число u на интервале $[0, 1]$ с равномерной плотностью вероятности и сравнивается с величиной вероятности p_{acc} . В случае, если $u < p_{\text{acc}}$, то предложение подтверждается, в противном случае, $u > p_{\text{acc}}$, – отвергается.

Для CH_4 мы использовали 9-мерную поверхность потенциальной энергии спектроскопической точности, построенную Теннисоном и соавторами [167], а поверхность для N_2 была представлена в виде функции Морзе (1.63). Энергии изолированных мономеров были ограничены $1\,000\text{ см}^{-1}$ и $3\,000\text{ см}^{-1}$ для N_2 и CH_4 , соответственно. Расчеты электронной структуры были выполнены с использованием вариации метода CCSD(T)-F12a и базисного набора aug-cc-pVTZ в программном пакете MOLPRO 2010, как и расчеты с равновесными геометриями мономеров, описанными в Главе 2.

Датасет энергий межмолекулярного взаимодействия для $\text{CH}_4\text{--N}_2$ был построен путем объединения набора из 10 000 конфигураций, соответствующих равновесным геометриям мономеров, и 26 658 конфигураций с неравновесными конфигурациями мономеров. Распределение геометрических параметров метана в полученном датасете представлено на рис. (3.5). Такой подход к составлению датасета был избран, чтобы избежать дисбаланса в сторону конфигураций с равновесными геометриями мономеров, что может привести к переоценке их статистической важности и нестабильности эволюции оптими-

зационного алгоритма. Для того, чтобы учесть взаимодействие между меж- и внутримолекулярными переменными, мы воспользовались многочленами «очищенного» базиса в качестве входных данных для полносвязной нейронной сети. Как было отмечено выше, «очищенный» базис многочленов не выше 4-го порядка для данной группы перестановочной симметрии состоит из 524 элементов. Мы воспользовались теми же преобразованными межъядерными расстояниями, что и в модели в приближении жестких мономеров. Была избрана архитектура нейронной сети (524-32-1). Абсолютные отклонения между модельными и *ab initio* значениями энергии взаимодействия для обученной полномерной PIP-NN модели показаны на рис. 3.6.

Как показывает распределение отклонений, мы видим естественное снижение точности модели по мере увеличения энергии CH_4 . Тем не менее, модель остается достаточно точной в случае энергий возбуждения метана выше 1000 см^{-1} . Суммарное значение среднеквадратического отклонения eRMSE по тестовой выборке составляет 0.85 см^{-1} .

Далее рассмотрим точность модели PIP-NN для радиальных сечений поверхности (см. рис. 3.7). Зафиксируем оба мономера в равновесных геометриях и ориентируем их таким образом, чтобы получить сечение, имеющее глобальный минимум по межмолекулярным координатам. Мы оптимизировали параметры двух моделей PIP-NN с архитектурой (524-32-1), используя один и тот же «очищенный» базис, но с разными преобразованными переменными. В первой модели используются Морзе-полиномиальные переменные и переменные Морзе для меж- и внутримолекулярных степеней свободы, соответственно, а во второй – переменные Морзе для обоих типов степеней свободы. В дальнедействующем пределе модель PIP-NN, использующая переменные Морзе для межмолекулярных степеней свободы, затухает слишком быстро, как показывает рис. 3.7. Использование смешанных переменных для межмолекулярных степеней свободы позволяет решить эту проблему и построить модель, находящуюся в близком соответствии с квантовохимическими данными как в области минимума, так и в дальнедействующем пределе.

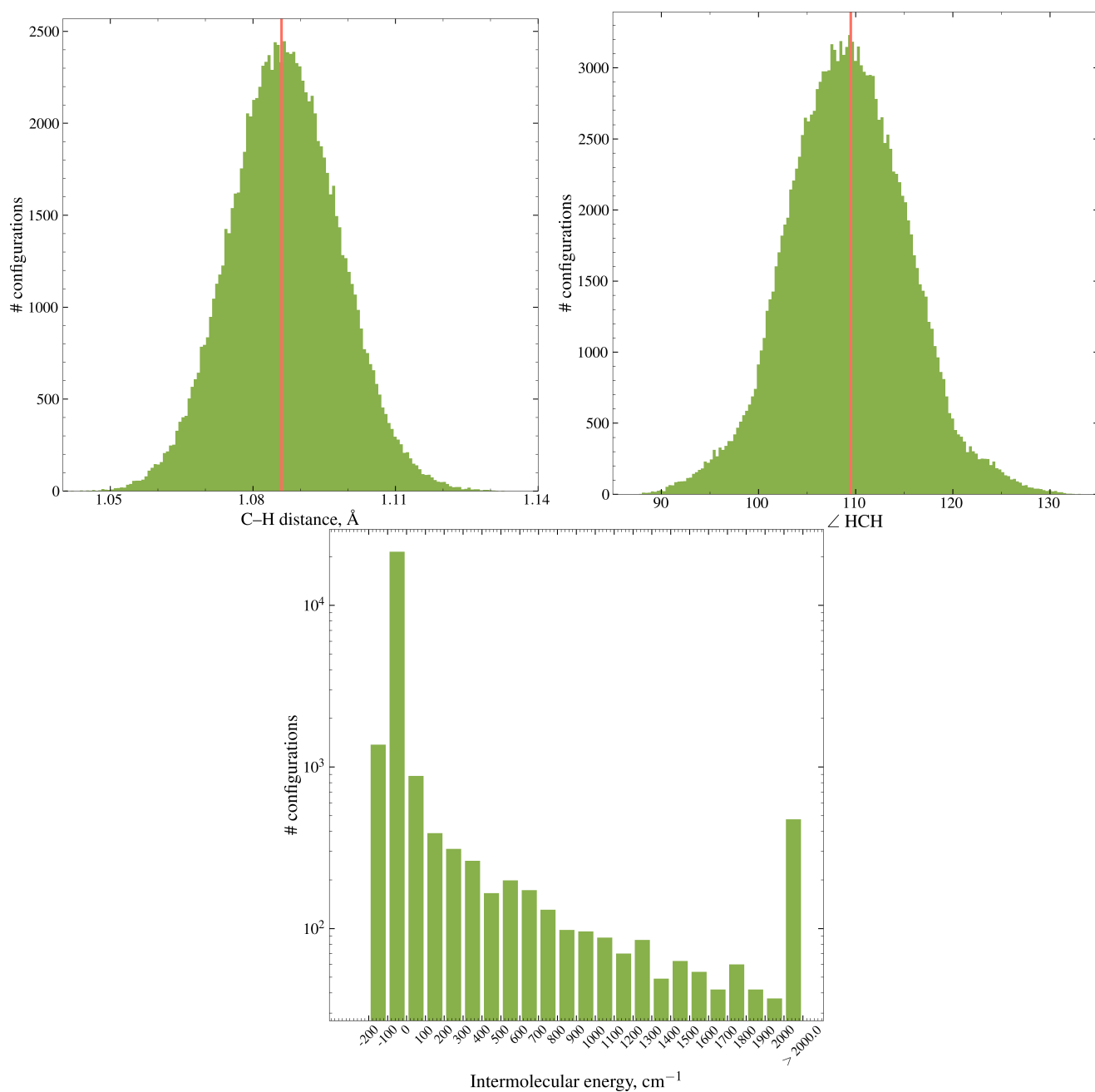


Рисунок 3.5: Распределение длин С-Н связи (левая панель), углов $\angle\text{HCH}$ (правая панель) и величины энергии межмолекулярного взаимодействия (нижняя панель) в построенном датасете конфигураций $\text{CH}_4\text{--N}_2$.

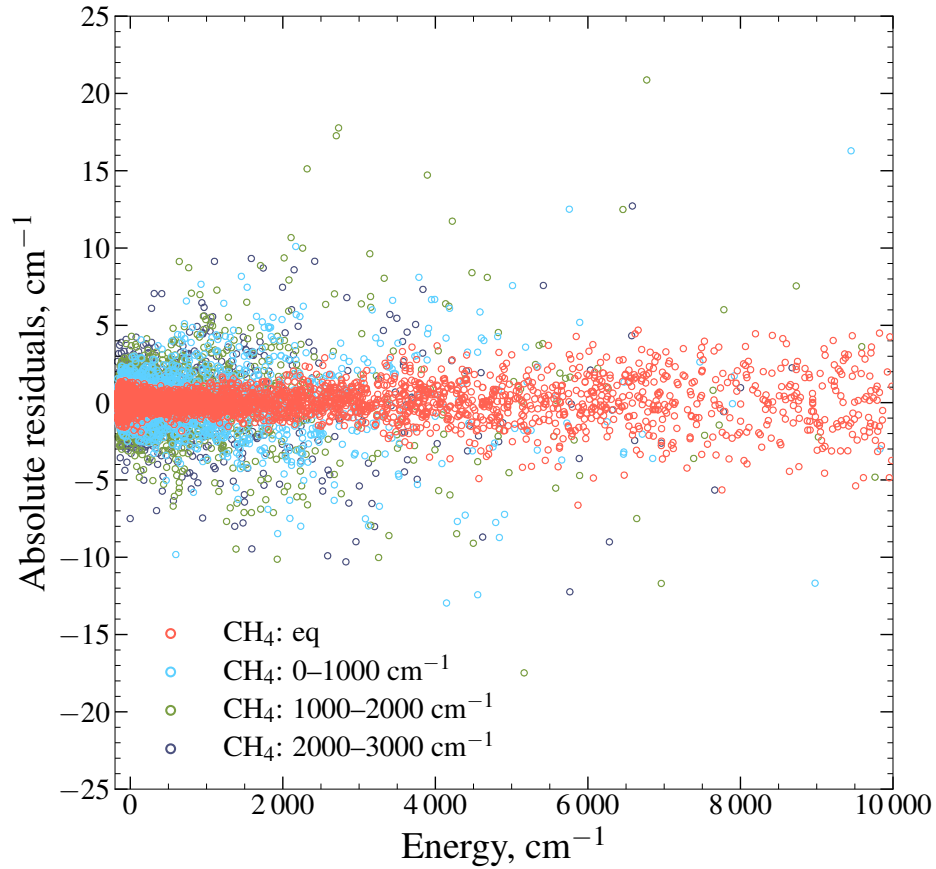


Рисунок 3.6: Абсолютные отклонения модельных от *ab initio* значений энергии межмолекулярного взаимодействия CH₄–N₂, полученные для полномерной модели RIP-NN. Конфигурации разбиты на четыре диапазона в зависимости от энергии изолированного CH₄: равновесная конфигурация (eq), 0 – 1000, 1000 – 2000 и 2000 – 3000 см⁻¹.

3.4 Верификация моделей

Для интегрирования выражения (1.9) воспользуемся методом Монте Карло и подходом выборки по значимости для уменьшения дисперсии оценки. В качестве весовой функции ρ метода выборки по значимости выберем произведение

$$\rho \sim \exp(-\beta V_1) \cdot \exp(-\beta V_2), \quad (3.18)$$

находящееся в знаменателе выражения (1.9). В разделе (3.3.2) был описан подход ансамблевого МСМС для генерации конфигураций димера с плотностью вероятности ρ . Среднее значение функции Майера по выборке, генерируемой ансамблевым МСМС, дает несмещенную оценку Монте Карло вириального коэффициента. Хотя расчет при одной температуре достаточно дешев с

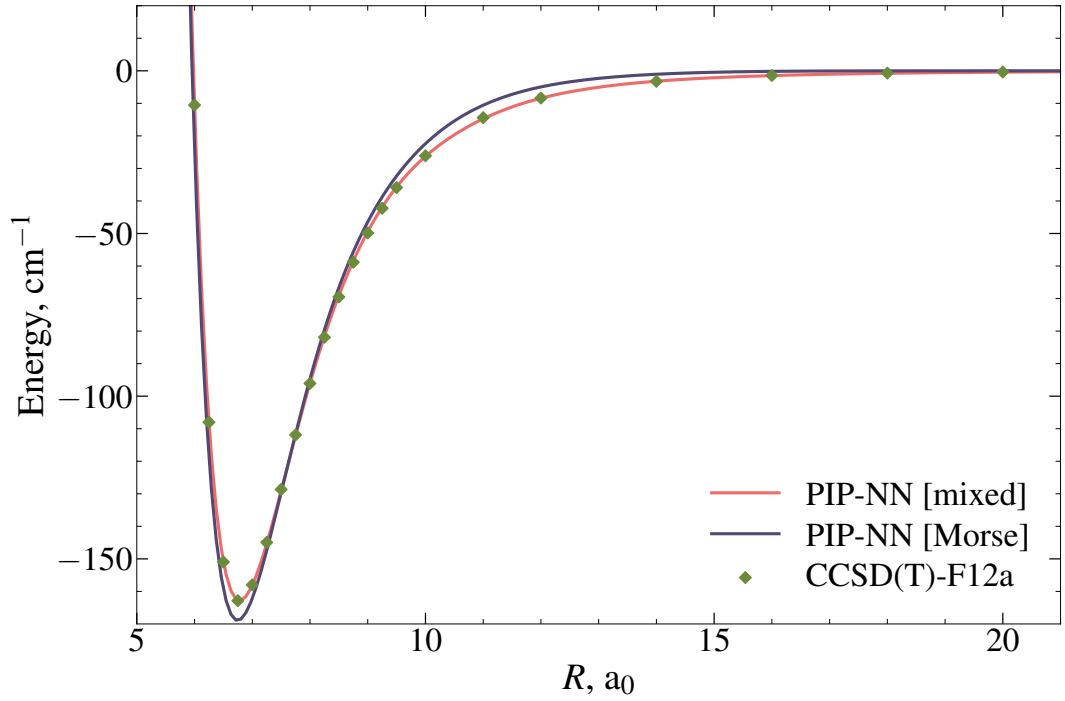


Рисунок 3.7: Сечение поверхности потенциальной энергии $\text{CH}_4\text{—N}_2$ по межмолекулярному расстоянию. Оба мономера взяты в соответствующих равновесных геометриях и ориентированы так, что одномерное сечение содержит глобальный минимум поверхности по межмолекулярным переменным. Представлены сечения полномерных моделей PIP-NN, использующих одинаковый «очищенный» базисный набор, но с разными преобразованными расстояниями. Для меж- и внутримолекулярных степеней свободы в первой модели (обозначенной «PIP-NN mixed») используются смешанные Морзе-полиномиальные переменные и переменные Морзе, тогда как в другой (обозначенной «PIP-NN Morse») для всех степеней свободы используются переменные Морзе.

вычислительной точки зрения, его многократное повторение для серии температур требует значительных затрат. Узким местом схемы является генерация конфигураций на основании Марковской цепи. Использование выборки, сгенерированной при эталонной температуре, для получения оценок для других температур, отличающихся от эталонной, позволяет существенно сэкономить расчетное время. Воспользуемся весовыми коэффициентами для получения несмещенной оценки, учитывающей изменение плотности вероятности вспомогательного распределения:

$$w_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{target}}}(\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2) = \frac{\rho(\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2; T_{\text{target}})}{\rho(\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2; T_{\text{ref}})}, \quad (3.19)$$

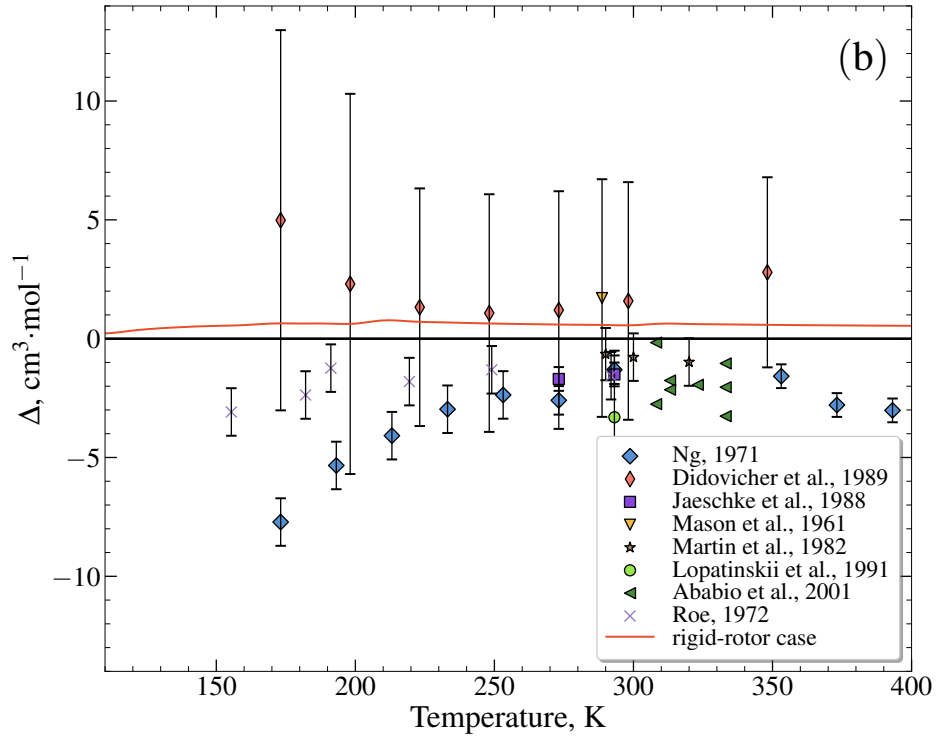


Рисунок 3.8: Разность между экспериментальными и расчетными значениями, $\Delta = B_{12}^{\text{exp}} - B_{12}$, второго вириального коэффициента $\text{N}_2\text{--CH}_4$. Оранжевой линией представлена разность между значениями, полученными в рамках приближения жестких мономеров, и значениями, полученными с помощью полномерной ППЭ.

где через T_{ref} и T_{target} обозначены эталонная и целевая температуры, соответственно. Сумма весовых коэффициентов $w_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{target}}}$ является эффективным размером выборки при целевой температуре, и используется в качественной нормировочного коэффициента для получения несмещенной оценки. Используя описанную технику, мы рассчитали температурные зависимости второго вириального коэффициента для пар $\text{N}_2\text{--Ar}$ и $\text{CH}_4\text{--N}_2$ в диапазонах 100–500 К и 150–400 К, соответственно. На рис. 3.8 показаны отклонения между расчетными значениями для $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и экспериментальными данными [49; 110–116]. Также показаны значения вириального коэффициента, полученные в рамках приближения жестких мономеров (формула 1.10). Значения, полученные в этом приближении, совпадают с точностью до величины погрешности оценок Монте Карло со значениями, приведенными в Главе 2 для $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Результаты расчета с моделью PIP-NN для $\text{N}_2\text{--Ar}$ воспроизводят величины, полученные в Главе 1, с моделью в виде разложения по угловым функциям, поэтому здесь дополнительно не приводятся.

3.5 Контрольный пример: этанол

Датасет MD17 [168] энергий и градиентов для небольших органических молекул используется в качестве тестовой платформы для многих машинно-обучаемых потенциалов. Конфигурации, собранные в этом датасете, были отобраны в ходе эволюции молекулярно-динамических траекторий при температуре 500 К. Для расчета электронной структуры была использована теория функционала плотности с функционалом PBE и полуэмпирической поправкой для дисперсионных сил (vdW-TS) [169; 170].

Для того, чтобы сравнить эффективность нашей реализации метода PIP-NN с другими машинно-обучаемыми методами, мы выбрали датасет для C_2H_5OH из базы MD17, доступный на веб-портале [171]. Энергии датасета были недавно улучшены [172], и распределение конфигураций улучшено [136] для областей конфигурационного пространства этанола с недостаточной или отсутствующей плотностью точек. Однако мы воспользуемся оригинальным датасетом, так как именно для него в литературе доступны кривые обучения и оценки точности для многих моделей.

Воспользуемся протоколом анализа кривых обучения, предложенным в работе [159], для сравнения моделей, а именно, рассмотрим величины средне-квадратической ошибки для энергий (eRMSE) и градиентов (fRMSE) для серии моделей, обученных на наборах данных возрастающих размеров, в первом случае состоящих только из энергий и во втором случае состоящих как из энергий, так и из градиентов. На рис. 3.9 приведены величины ошибок eRMSE и fRMSE для различных методов в зависимости от размера бюджета на тренировочную и валидационную выборку, который включает энергии и градиенты.

Для построения модели ППЭ были рассмотрены два базиса симметричных многочленов не выше 3-го и 4-го порядка, инвариантных относительно группы перестановочной симметрии «321111». Базисы, состоящие из 1 898 и 14 752 элементов, были использованы в своей полноте без исключения каких-либо элементов. Сначала были построены линейные регрессионные модели (обозначенные как «PIP» соответствующего максимального порядка многочленов на рис. 3.9 и 3.10) в базисе симметричных многочленов, с коэффициентами подогнанными для минимизации функции потерь либо в форме выражения (3.6), либо (3.7) в зависимости от того, были ли включены в тренировочную выборку.

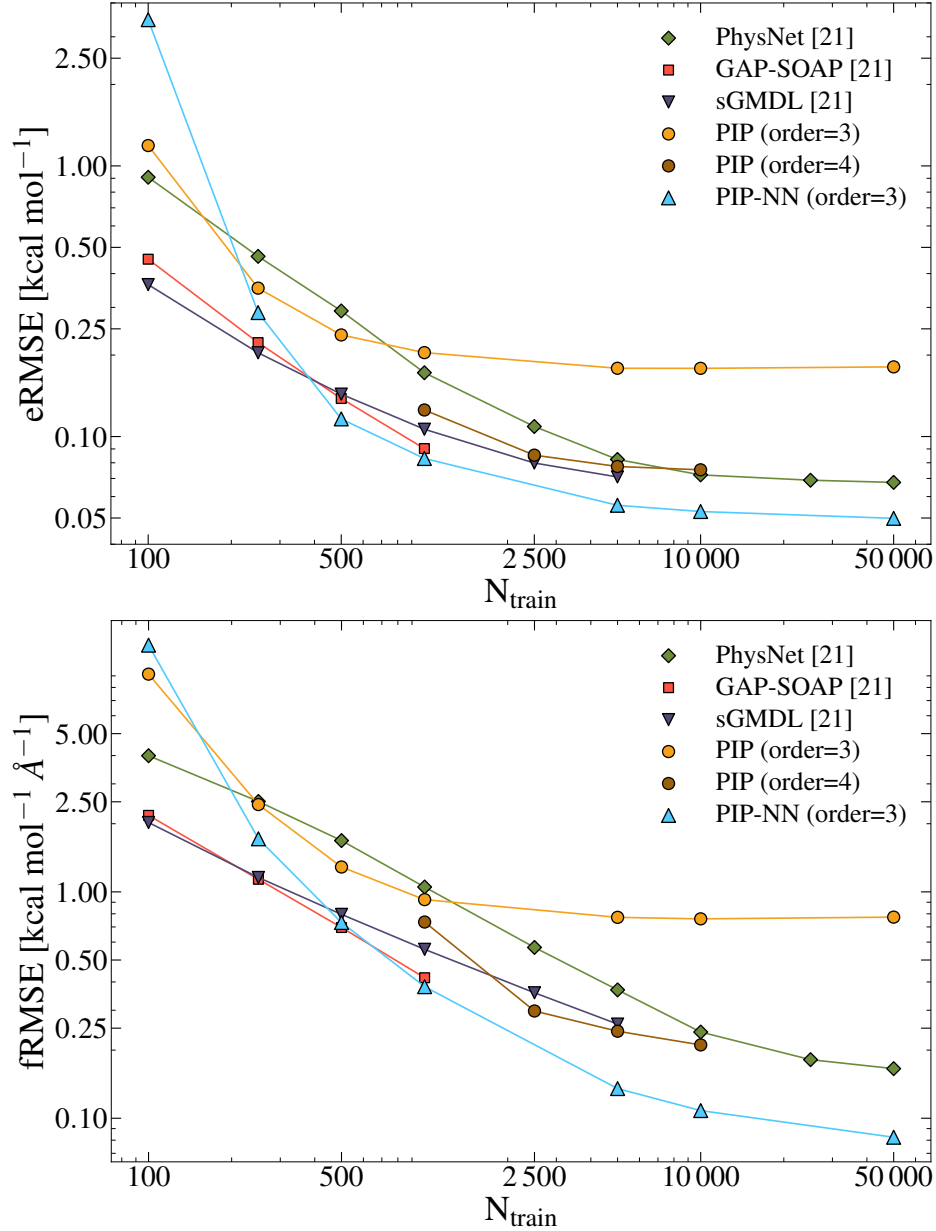


Рисунок 3.9: Среднеквадратические ошибки для энергий (верхняя панель) и градиентов (нижняя панель) в зависимости от размера бюджета тренировочной и валидационной выборок для моделей, обученных на наборе данных MD17 для этанола. За исключением метода sGMDL, который задействовал исключительно градиенты, указанные методы использовались для обучения моделей на наборах данных, содержащих как энергии, так и градиенты. Кривые обучения, соответствующие методам PhysNet, GAP-SOAP и sGMDL, взяты из работы [159]. Значения eRMSE/fRMSE для моделей PIP и PIP-NN (см. текст) были рассчитаны для тестовой выборки, содержащей 100 000 конфигураций вне тренировочной и валидационной выборок.

Заметим, что метод PIP-NN формально может быть использован для построения линейной регрессионной модели, если полносвязную нейронную сеть свести к единственному выходному нейрону с линейной функцией активации. Этот прием и был использован для получения результатов, представленных на рис. 3.9 и 3.10. Полученные значения ошибок eRMSE/fRMSE для линейных регрессионных моделей соответствуют с результатами, полученными в работе [136].

Как показывают рис. 3.9 и 3.10, модель PIP-NN, использующая достаточно компактный набор симметричных многочленов, достигает значительно более высокой точности по сравнению с линейной регрессионной моделью, использующей тот же базис. Так, мы воспользовались базисом многочленов не выше 3-го порядка в качестве входного вектора нейронной сети с одним скрытым слоем из 32 нейронов (обозначена как «PIP-NN (order=3)»); эта архитектура имеет в общей сложности 60 000 параметров. Для больших тренировочных выборок энергий и градиентов модель PIP-NN достигает в 5 и 10 раз меньших значений eRMSE и fRMSE, соответственно, по сравнению с линейной регрессионной моделью, использующей тот же набор базисов, и в 1.5 и 2 раза меньших значений eRMSE и fRMSE, соответственно, по сравнению с регрессионной моделью, использующей базисный набор многочленов не выше 4-го порядка.

Кривые обучения для всех указанных методов быстро сходятся с увеличением размера обучающей выборки, достигая точности намного ниже порогового значения, 1 ккал/моль, часто называемого «химической точностью». Во всем исследованном диапазоне размеров выборок и среди рассмотренных методов кривые обучения PIP-NN достигают насыщения при наиболее низких значениях eRMSE и fRMSE, равных примерно 0.05 ккал/моль и 0.1 ккал/моль/Å, соответственно.

Аналогичные кривые обучения, показанные на рис. 3.10, получены при подгонке только к энергиям. Сравнение рис. 3.9 и 3.10 ясно показывает, что включение градиентов в тренировочную выборку существенно повышает точность машинно-обучаемой модели, получаемой при помощи любого из рассматриваемых методов, при одном и том же числе используемых конфигураций. Архитектура модели PIP-NN используется такая же, как и в предыдущем случае. Однако в некоторых сценариях дополнительные затраты на вычисление градиентов слишком высоки, как например, при расчете энергий межмолекулярного взаимодействия, поэтому при подгонке параметров модели остается

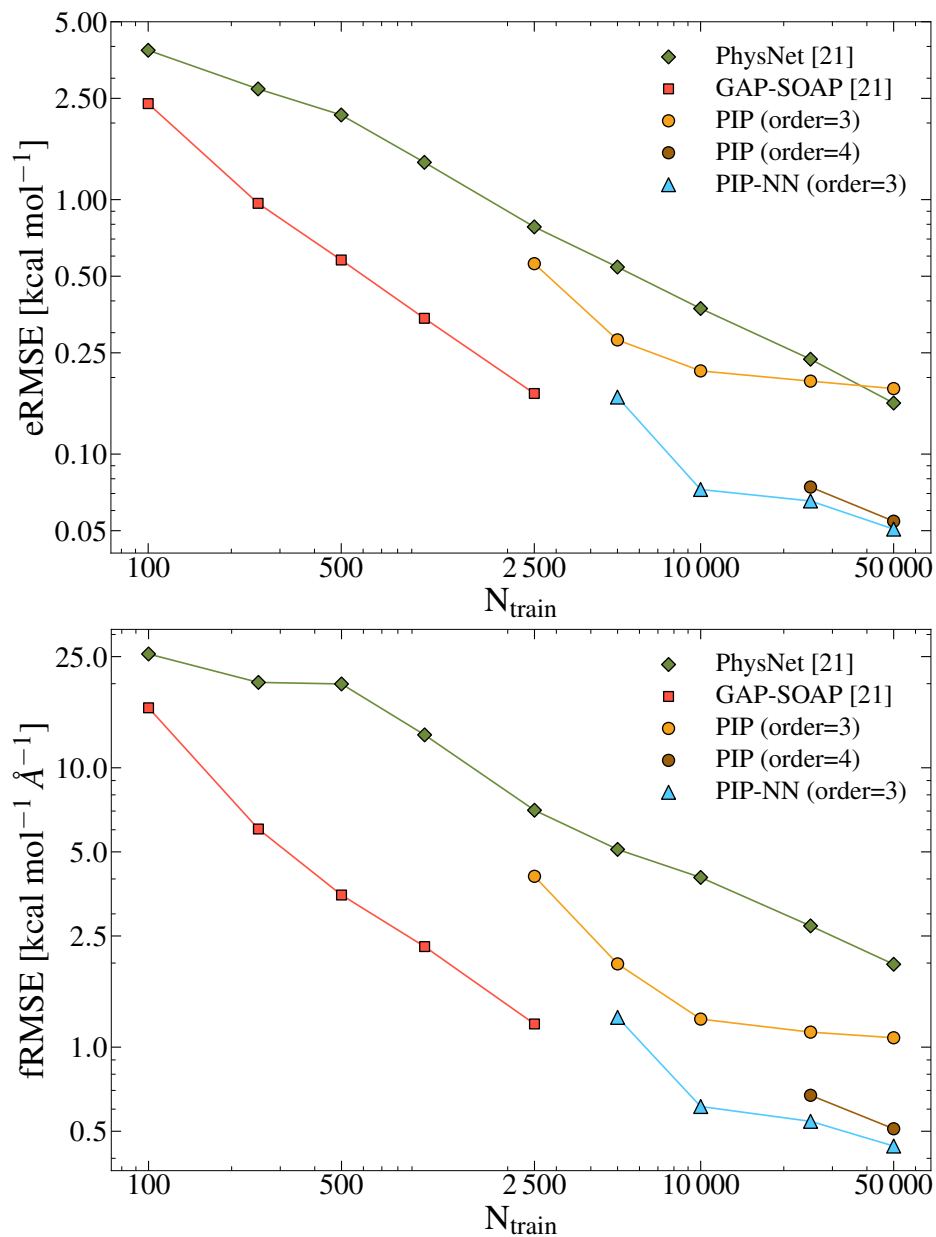


Рисунок 3.10: Среднеквадратические ошибки для энергий (верхняя панель) и градиентов (нижняя панель) в зависимости от размера бюджета тренировочной и валидационной выборок для моделей, обученных только на энергиях из набора данных MD17 для этанола. Кривые обучения, соответствующие методам PhysNet и GAP-SOAP, были взяты из работы [159]. Значения eRMSE/fRMSE для моделей PIP и PIP-NN (см. текст) были рассчитаны для тестовой выборки, содержащей 100 000 конфигураций вне тренировочной и валидационной выборок.

использовать только энергии в обучающей выборке. В таком случае необходимо следить за потенциальным переобучением модели. По этой причине оценки для линейных моделей PIP и моделей PIP-NN на рис. 3.10 показаны только для достаточно больших размеров датасета. Модель PIP-NN, построенная на базисе многочленов не выше 3-го порядка, демонстрирует значения $eRMSE$ и $fRMSE$, сравнимые с линейной моделью, использующей многочлены не выше 4-го порядка.

Поскольку в модели PIP-NN мы используем нейронную сеть с одним скрытым слоем, которая привносит лишь небольшие вычислительные затраты по сравнению с вычислением элементов полиномиального базиса, естественно сравнить производительность моделей PIP и PIP-NN, использующих один и тот же базис. В этом контексте методы PIP и PIP-NN можно рассматривать как примеры моделей, построенных с одним и тем же молекулярным дескриптором, но различающихся в выборе алгоритма машинного обучения. Как показывают примеры, приведенные в этом разделе, однослойная нейронная сеть позволяет извлечь нелинейные корреляции между описываемыми энергиями и симметричными многочленами, которые не могут быть описаны линейной моделью, что позволяет нейросетевой модели показывать существенно большую точность. Продемонстрируем производительность нашей реализации метода PIP-NN, сравнив с временами исполнения разных моделей из работы [136]. Для этого была сделана серия расчетов энергии и градиентов для набора из 20 000 конфигураций при помощи обученной модели PIP-NN. Замеры, приведенные в работе [136], были сделаны на системе на базе процессора Intel Xeon Gold 6240, в то время как мы проводили наши тесты на системе на базе процессора Intel Xeon Gold 6148, который имеет немного большее количество ядер (20 против 18), однако несколько меньшую производительность одного ядра, что дает основания предполагать достаточно близкую производительность обоих процессоров в многопоточных задачах (что также следует из результатов открытых бенчмарков). Реализации линейных моделей PIP [136] с базисными наборами многочленов не выше 3-го и 4-го порядков предсказывают энергии и градиенты тестового набора за 0.23 и 2.3 секунды, соответственно. В свою очередь, наша реализация модели PIP-NN, использующая базис многочленов не выше 3-го порядка, производит расчет за 0.35 с. То есть, доля однослойной нейронной сети в общем времени исполнения модели составляет приблизительно 30%, а 70% времени приходится на вычисление значений многочленов базиса и матрицы Якоби

по преобразованным координатам. В абсолютном выражении время расчета элементов базиса и его производных в рамках нашей реализации модели PIP-NN соответствует оценке, приведенной в работе [136], хотя значения, полученные на разных системах, можно сравнить лишь приблизительно. Модель PhysNet предсказывает энергии и градиенты для целевого набора за 214 с, что почти на три порядка выше, чем у моделей PIP и PIP-NN. Времена обучения и исполнения ядерных методов, таких как sGDML и GAP-SOAP, резко становятся неподъемными с увеличением размера датасета. Модели sGDML и GAP-SOAP позволяют получить оценки энергий и градиентов за 195 и 1 100 с при использовании тренировочных выборок, состоящих из 5 000 и 1 000 конфигураций, соответственно, что на много порядков медленнее моделей PIP и PIP-NN.

3.6 Построение модели дипольной поверхности

В последние годы были разработаны различные архитектуры машинно-обучаемых моделей для точного описания характеристик молекулярных систем, учитывающие их тензорные и симметричные свойства. Так, в 2008 году был предложен тип нейронных сетей, получивших название графовых нейронных сетей (GNN), которые работают с данными, которые могут быть представлены в виде набора вершин $\mathcal{V}$ и ребер $\mathcal{E}$, то есть, обладают структурой графа $\mathcal{G} = \{\mathcal{V}, \mathcal{E}\}$ [173]. Идея GNN состоит в комбинировании механизма распространения информации вдоль графа и нейронных сетей, которые описывают состояние вершин графа. Механизм распространения состоит в обновлении состояний вершин путем передачи «сообщений» между соседями до тех пор, пока не будет достигнуто состояние устойчивого равновесия. В моделях этой архитектуры атомы представляются вершинами молекулярного графа. Ребра молекулярного графа соединяют между собой все атомы в пределах сферы выбранного радиуса. Каждая вершина имеет скрытый вектор состояния $\mathbf{h}_i^l$, определяющий состояние i -го атома на l -ом уровне архитектуры, а каждое ребро имеет векторное представление $\mathbf{e}_{ij}$. Характеристики ребер, как правило, описывают в виде функций межатомных расстояний r_{ij} . Нейронные сети передачи сообщений (MPNN) [174] являются одним из наиболее широко используемых механизмов для обучения графовых сетей. Во время фазы обмена

сообщениями скрытые состояния в каждом узле графа $\mathbf{h}_i^l$ обновляются на основе сообщений $\mathbf{m}_i^{l+1}$ в соответствии с уравнениями

$$\begin{aligned}\mathbf{m}_i^{l+1} &= \sum_{j \in N(i)} \mathcal{M}^l(\mathbf{h}_i^l, \mathbf{h}_j^l, \mathbf{e}_{ij}), \\ \mathbf{h}_i^{l+1} &= \mathcal{U}^l(\mathbf{h}_i^l, \mathbf{m}_i^{l+1}),\end{aligned}\tag{3.20}$$

где через $N(i)$ обозначены соседи i -ой вершины, а $\mathcal{M}^l$ и $\mathcal{U}^l$ – произвольные функция сообщения и функция обновления состояния вершины. Сообщения от вершин, находящихся внутри рецептивного поля передаются на центральную вершину $\mathbf{h}_i^L$ конечного слоя сети. Во время фазы чтения вычисляется предсказание модели $\hat{y}$ на основе скрытых состояний вершин графа при помощи функции чтения $\mathcal{R}$, инвариантной относительно перестановок одинаковых атомов:

$$\hat{y} = \mathcal{R}(\mathbf{h}_i^L | i \in \mathcal{G}).\tag{3.21}$$

Основываясь на этом механизме были разработаны многие модели, такие как глубокие тензорные нейронные сети [175], закрытые сети нейронных графов [176] и эквивариантные нейронные сети [177].

Мы избрали подход, который позволит использовать базисы симметричных многочленов, использованные для построения моделей потенциальной энергии. Примем следующее представление для поверхности дипольного момента [149]:

$$\mu(\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}) = \sum_{i=1}^N q_i(\mathbf{R}) \mathbf{r}_i,\tag{3.22}$$

где q_i представляет собой эффективный заряд на i -ом ядре, а через $\mathbf{R}$ обозначен совокупный набор декартовых координат атомов. В данном контексте заряд q_i не имеет никакого физического смысла за пределами разложения (3.22). Найдем условия, при которых представление (3.22) обладает теми же свойствами, что и дипольный момент под действием трансляции на вектор $\mathbf{t}$ и вращения матрицей $\mathbf{D}$:

$$\mu(\mathbf{R} + \mathbf{t}) = \mu(\mathbf{R}) + \mathbf{t}Z,\tag{3.23}$$

$$\mu(\mathbf{D}\mathbf{R}) = \mathbf{D}\mu(\mathbf{R}),\tag{3.24}$$

где через Z обозначен полный заряд системы. Рассмотрим действие трансляции и вращения на диполь в представлении (3.22):

$$\begin{aligned}\mu(\mathbf{R} + \mathbf{t}) &= \sum_{i=1}^N q_i(\mathbf{r}_1 + \mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{t}) [\mathbf{r}_i + \mathbf{t}] = \\ &= \sum_{i=1}^N q_i(\mathbf{r}_1 + \mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{t}) \mathbf{r}_i + \mathbf{t} \sum_{i=1}^N q_i(\mathbf{r}_1 + \mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{t}), \quad (3.25) \\ \mu(\hat{D}\mathbf{R}) &= \sum_{i=1}^N q_i(\mathbf{D}\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{D}\mathbf{r}_N) \cdot (\mathbf{D}\mathbf{r}_i).\end{aligned}$$

Итак, для выполнения свойств (3.24) эффективные заряды должны удовлетворять следующим соотношениям:

$$q_i(\mathbf{r}_1 + \mathbf{t}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{t}) = q_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad \forall i \in 1, \dots, N, \quad (3.26)$$

$$q_i(\mathbf{D}\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{D}\mathbf{r}_N) = q_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad \forall i \in 1, \dots, N, \quad (3.27)$$

$$\sum_{i=1}^N q_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = Z. \quad (3.28)$$

Иными словами, необходимо, чтобы эффективные заряды q_i сохраняли инвариантность относительно трансляций и вращений системы как целого. Следовательно, эффективные заряды $\{q_i\}$ допускают разложение в базисе многочленов, зависящих от межъядерных расстояний.

Вектор дипольного момента, как и энергия, должен быть инвариантен относительно перестановок одинаковых атомов. Это приводит к определенным свойствам эффективных зарядов $\{q_i\}$ относительно операций симметрии, которые отличаются от свойств энергии, рассмотренных выше. Для иллюстрации этих свойств рассмотрим трехатомную систему A_2B , атомы которой обозначим $A(1), A(2), B(3)$. Нас будут интересовать операции перестановок атомов, поэтому сформируем группу симметрии в виде $\{E, P_{12}\}$, где через P_{12} обозначена транспозиция атомов A . Подействуем на дипольный момент, разложенный в виде (3.22), оператором транспозиции:

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}\mu &= \hat{P}_{12} \left(q_1(\mathbf{R})\mathbf{r}_1 + q_2(\mathbf{R})\mathbf{r}_2 + q_3(\mathbf{R})\mathbf{r}_3 \right) = \\ &= q_1(\hat{P}_{12}\mathbf{R})\mathbf{r}_2 + q_2(\hat{P}_{12}\mathbf{R})\mathbf{r}_1 + q_3(\hat{P}_{12}\mathbf{R})\mathbf{r}_3.\end{aligned} \quad (3.29)$$

Для того, чтобы представление было инвариантно относительно транспозиции при любой конфигурации атомов, необходимо, чтобы были выполнены соотношения:

$$\begin{aligned} q_1(\hat{P}_{12}\mathbf{R}) &= q_2(\mathbf{R}), \\ q_2(\hat{P}_{12}\mathbf{R}) &= q_1(\mathbf{R}), \\ q_3(\hat{P}_{12}\mathbf{R}) &= q_3(\mathbf{R}). \end{aligned} \tag{3.30}$$

То есть, заряды одинаковых атомов преобразуются ковариантным образом, в то время как заряд уникального атома является инвариантом транспозиции. Несложно видеть, что полученные свойства симметрии легко обобщаются на более сложные перестановочные группы. Так, заряды набора одинаковых атомов преобразуются ковариантно под действием операций симметрии, переставляющих их между собой, и остаются инвариантными относительно операций симметрии, не взаимодействующих с этим набором атомов. Рассмотрим систему общего вида A_mB_n , и пусть i -ый индекс относится к атому A . Тогда оказывается, что заряд q_i , преобразующийся ковариантным образом относительно перестановок атомов A , остается инвариантным относительно операций группы $S_{m-1} \times S_1 \times S_n$, то есть для группы симметрии системы $A_{m-1}B_nC$ [149]. Это замечание позволяет воспользоваться базисами инвариантных многочленов для подгонки эффективных зарядов и создания модели дипольного момента в представлении (3.22). Для каждой группы эквивалентных зарядов может быть собран свой базис многочленов, преобразующихся ковариантно, согласно данному выше описанию. Далее используем построенные базисы в качестве входных данных для полносвязных нейронных сетей, на выходе которых получаем эффективные заряды. Полная модель представляет собой набор нейронных сетей, предсказывающих эффективные заряды, на основе которых, согласно выражению (3.22), получается значение дипольного момента. Параметры модели, входящие в разные полносвязные нейронные сети, подгоняются с использованием *ab initio* значений дипольного момента. Схема архитектуры модели для системы $N_2\text{--}Ar$ представлена на рис. 3.11. При подгонке параметров необходимо, чтобы было соблюдено соотношение (3.28). Поскольку при таком построении модели соотношение (3.28) не может быть заложено в архитектуру таким образом, чтобы предсказываемые эффективные заряды автоматически ему удовлетворяли, то мы модифицируем функцию потерь при помощи метода

множителей Лагранжа:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} w_i^{(E)} (\hat{\mu}_i - \mu_i)^\top (\hat{\mu}_i - \mu_i) + \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \kappa \left(\sum_{j=1}^N q_j(\mathbf{R}_i) - Z \right)^2, \quad (3.31)$$

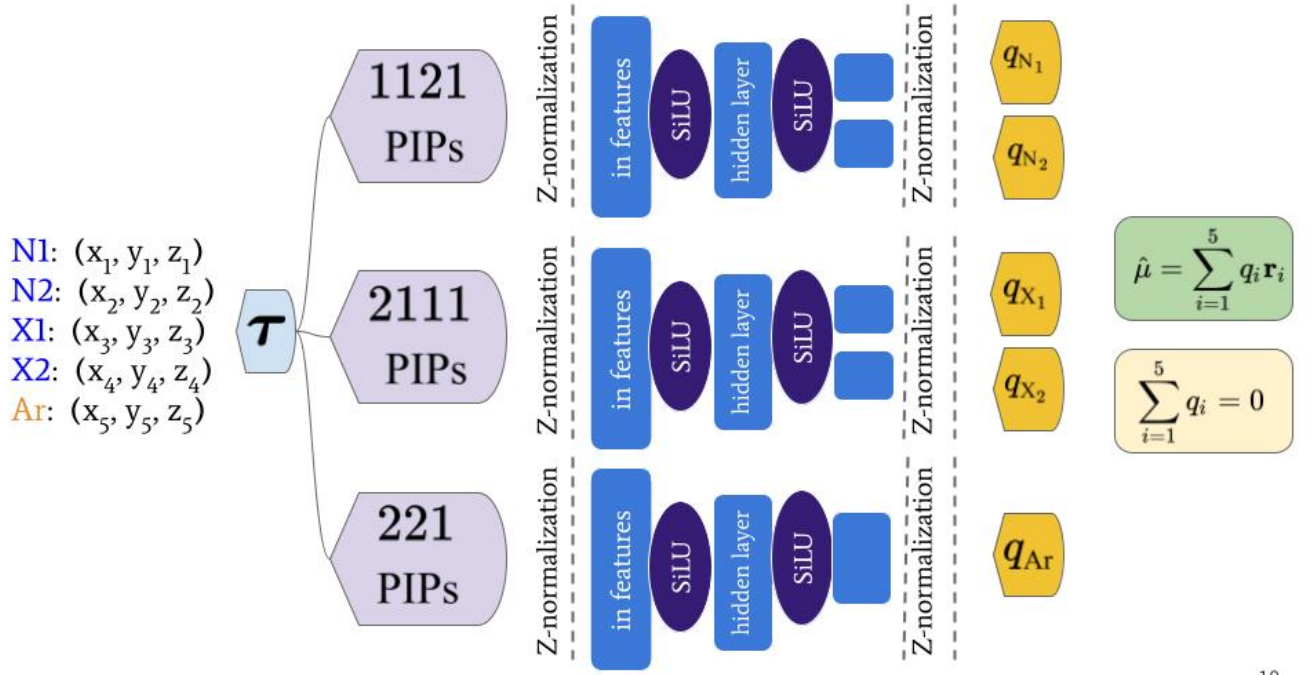
что позволит достичь приближенного равенства полного заряда системы сумме эффективных зарядов. Проведенные тесты показали, что оптимальное значение гиперпараметра κ лежит в диапазоне $10^3 \div 10^5$.

3.6.1 N₂—Ar

Для создания точной модели вида (3.22) разместим эффективные заряды не только на атомах, но также создадим дополнительные две вершины, обозначаемые через X , перпендикулярно связи N—N таким образом, чтобы четыре вершины N₂X₂ формировали квадрат в плоскости N—N—Ar (см. рис. 3.12). С точки зрения перестановочной симметрии дополнительные вершины X будем считать принадлежащими одному типу, поэтому воспользуемся группой симметрии «221» (при нумерации атомов N1, N2, X1, X2, Ar).

Набор вершин для размещения эффективных зарядов был расширен, так как в ходе предварительных тестов с размещением эффективных зарядов лишь на атомах не удалось достичь желаемого уровня точности при использовании базисов инвариантных многочленов не выше 4-го порядка. Теоретически, модель RIP-NN может быть уточнена за счет увеличения степени инвариантных многочленов и числа параметров полносвязной сети, однако увеличение максимального порядка многочленов всего на 1 приводит к катастрофическому росту базиса и, соответственно, времени обучения и исполнения модели.

Эффективные заряды атомов азота могут быть разложены в базисе многочленов симметрии «1121», дополнительные эффективные заряды – в базисе симметрии «2111», и эффективный заряд атома Ar – в базисе симметрии «21». Схема модели RIP-NN, состоящая из трех блоков, предсказывающих значения эффективных зарядов каждого из типа вершин, представлена на рис. 3.11. Все указанные базисные наборы были «очищены» путем исключения несвязанных слагаемых из полного базиса. Таким образом были получены следующие базисы многочленов не выше 3-го порядка: 119 многочленов симметрии «1121»



10

Рисунок 3.11: Схема модели PIP-NN индуцированного дипольного момента системы N_2 –Ar. Модель предполагает 5-центровую систему эффективных зарядов с 2 дополнительными вершинами X , располагающимися перпендикулярно молекуле N_2 (см. текст).

и «2111» (отличаются порядком переменных) и 70 многочленов симметрии «21». Для первых двух блоков были использованы полносвязные нейронные сети с архитектурой (119-16-2), а для последнего блока – архитектура (70-8-1). Суммарно модель охватывает 4485 параметров. В качестве преобразованных межъядерных расстояний были использованы переменные типа Морзе. Для более точного описания дальнедействующего поведения модели был избран подход с выделением двух подмоделей, одна из которых, $\hat{\mu}_{\text{short}}$, описывает область межмолекулярных расстояний до 20 а.е., а другая, $\hat{\mu}_{\text{long}}$, – от 20 а.е. Итоговая величина дипольного момента получается в результате гладкой интерполяции между двумя подмоделями:

$$\hat{\mu} = (1 - s(R)) \cdot \hat{\mu}_{\text{short}} + s(R) \cdot \hat{\mu}_{\text{long}}, \quad (3.32)$$

где функция $s(R)$ задана формулой (3.5) с границами области $R_i = 9.5$ а.е. и $R_f = 12.5$ а.е. Для первой подмодели был использован параметр переменных Морзе $\lambda = 2.0$ а.е. $^{-1}$, а для второй – $\lambda = 6.0$ а.е. $^{-1}$.



Рисунок 3.12: Схема размещения эффективных зарядов для создания PIP-NN модели дипольной поверхности системы N_2 —Ar. Символы X , обозначающие дополнительные вершины, размещенные таким образом, что атомы N_2X_2 формируют квадрат.

Построенные поверхности были использованы в Главе 5 для моделирования индуцированного поглощения в области рототрансляционной полосы и фундаментального перехода N_2 .

Глава 4. Траекторный подход к моделированию спектров столкновительно-индуцированного поглощения

Результаты данной главы опубликованы в работе [178]¹.

В рамках нестационарной теории возмущений первого порядка для описания взаимодействия излучения с молекулярной системой может быть получено следующее выражение для коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ [179]

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} \omega (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \sum_{j,k} \rho_j |\langle j|\boldsymbol{\mu}|k\rangle|^2 \delta(\omega_{j,k} - \omega), \quad (4.1)$$

где ρ_j – заселенность j -го состояния, $\omega_{j,k} = (E_j - E_k)/\hbar$ – частота Бора, n – показатель преломления, а сумма производится по всем состояниям невозмущенной системы. Для спектральной функции, определенной выражением

$$G(\omega) = \frac{3\hbar c n \alpha(\omega)}{4\pi^2 \omega (1 - e^{-\beta\hbar\omega})} = \sum_{j,k} \rho_j |\langle j|\boldsymbol{\mu}|k\rangle|^2 \delta(\omega_{j,k} - \omega), \quad (4.2)$$

традиционно используют альтернативную форму, получаемую в представлении Гейзенберга:

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_j \rho_j \langle j|\boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t)|j\rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (4.3)$$

где подынтегральное выражение является автокорреляционной функцией дипольного момента [180].

Бинарный коэффициент поглощения для газовых смесей определяется выражением [181]:

$$\alpha(\nu) = \frac{\tau(\nu)}{\rho_1 \rho_2} = \frac{(2\pi)^4 N_L^2}{3\hbar c} \nu (1 - e^{-\beta\hbar c \nu}) V G(\nu), \quad (4.4)$$

¹При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [178] Trajectory-based simulation of far-infrared collision-induced absorption profiles of CH₄–N₂ for modeling Titan’s atmosphere / Finenko A. A., Bézard B., Gordon I. E., Chistikov D. N., Lokshtanov S. E., Petrov S. V., Vigasin A. A. // Astrophysical Journal Supplement Series. – 2022. – Vol. 258, no. 2. – P. 33. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

где

$$\tau(\nu) = L^{-1} \ln(I_0/I) \quad (4.5)$$

и I_0, I – начальная и конечная интенсивности светового потока, ν – волновое число, N_L – число Лошмидта, и V – объем газовой смеси. В данном контексте в выражение для корреляционной функции традиционно включают объем [181]:

$$C(t) = \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle, \quad (4.6)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю, а множитель, содержащий диэлектрическую проницаемость вакуума, ϵ_0 , является необходимым при работе в международной системе единиц. Выражение (4.6) используется для перехода между квантовомеханической и классической картинами взаимодействия излучения с молекулярной системой. В классической картине, которой мы будем придерживаться в дальнейшем, корреляционная функция получается усреднением по фазовому пространству.

4.1 Теория временных функций корреляции и спектральных моментов

Рассмотрим автокорреляционную функцию оператора $\hat{A}$

$$C(t_1, t_2) = \frac{1}{2} \left[\langle \hat{A}(t_1) \hat{A}^\dagger(t_2) \rangle + \langle \hat{A}^\dagger(t_1) \hat{A}(t_2) \rangle \right], \quad (4.7)$$

где уравнение движения оператора задано в представлении Гейзенберга

$$\hat{A}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right). \quad (4.8)$$

В квантовомеханическом формализме среднее оператора $\hat{O}$ может быть вычислено при помощи матрицы плотности

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \hat{O} \right] / \text{tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \right]. \quad (4.9)$$

В классической картине автокорреляционная функция динамической переменной A , зависящей от координат $\mathbf{q}$ и импульсов $\mathbf{p}$, определяется как

$$C_{\text{cl}}(t_1, t_2) = \langle A(t_1) A(t_2) \rangle = \int A(\mathbf{q}(t_1), \mathbf{p}(t_1)) A(\mathbf{q}(t_2), \mathbf{p}(t_2)) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (4.10)$$

В условиях равновесного ансамбля, или в стационарном режиме, корреляционные функции обладают инвариантностью относительно сдвига по времени:

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \langle A(s)A(t+s) \rangle, \quad (4.11)$$

откуда следует, что функция корреляции есть функция разности времен:

$$\langle A(t_1)A(t_2) \rangle = \langle A(0)A(t) \rangle = \langle A(-t)A(0) \rangle, \quad t = t_2 - t_1. \quad (4.12)$$

При $t \rightarrow 0$ корреляционная функция $C(t)$ становится средним значением

$$C(0) = \langle A^2 \rangle. \quad (4.13)$$

Общая корреляционная функция в квантовомеханическом формализме имеет как действительную, так и мнимую части, однако, между ними может быть установлена следующая связь:

$$C(-t) = C(t)^* = C(t - i\beta\hbar). \quad (4.14)$$

Из первого соотношения следует, что Фурье-образ корреляционной функции – соответствующая спектральная функция – действительна (и, кроме того, всегда положительна). Из второго соотношения следует так называемое соотношение детального баланса [181]

$$G(-\omega) = G(\omega)e^{-\beta\hbar\omega}. \quad (4.15)$$

Корреляционная функция C_{cl} , полученная в классическом формализме, обратима во времени:

$$C_{\text{cl}}(-t) = C_{\text{cl}}(t), \quad (4.16)$$

откуда следует симметричность соответствующего Фурье-образа:

$$G_{\text{cl}}(-\omega) = G_{\text{cl}}(\omega). \quad (4.17)$$

К взаимосвязи между классической и квантовой корреляционными функциями мы вернемся в следующем Разделе. Отметим, что из симметричности корреляционной функции, соотношение (4.16), следует, что ее тейлоровское разложение в нуле содержит только слагаемые четной степени:

$$\begin{aligned} \langle A(0)A(t) \rangle &= \left\langle A(0) \left[A(0) + t\dot{A}(0) + \frac{t^2}{2}\ddot{A}(0) + \dots \right] \right\rangle = \\ &= \langle A^2 \rangle + t\langle A(0)\dot{A}(0) \rangle + \frac{t^2}{2}\langle A(0)\ddot{A}(0) \rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.18)$$

Несложно убедиться, что коэффициент перед линейным слагаемым по t зануляется, так как он может быть выражен в виде производной стационарного среднего

$$\langle A(0)\dot{A}(0) \rangle = \left. \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle A^2(t) \rangle \right|_{t=0} = 0. \quad (4.19)$$

Далее упростим коэффициент перед квадратичным слагаемым по t :

$$\begin{aligned} \langle A(0)\ddot{A}(0) \rangle &= \left[\frac{d}{dt^2} \langle A(0)A(t) \rangle \right] \Big|_{t=0} = \left[\frac{d}{dt} \langle A(0)\dot{A}(t) \rangle \right] \Big|_{t=0} = \\ &= \left[\frac{d}{dt} \langle A(-t)\dot{A}(0) \rangle \right] \Big|_{t=0} = -\langle \dot{A}^2(0) \rangle. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Аналогичные преобразования могут быть проделаны и для старших коэффициентов [181], однако в нашем рассмотрении не будут использоваться. Коэффициенты разложения перед степенями t^n в разложении (4.18) могут быть вычислены как средние по ансамблю без использования расчета динамики, применив скобку Пуассона:

$$\frac{dA}{dt} = [A, H] = \sum_k \left[\frac{\partial A}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial A}{\partial p_k} \right]. \quad (4.21)$$

Эти коэффициенты разложения имеют физический смысл моментов частотного спектра. Представим корреляционную функцию как обратный Фурье-образ спектральной функции и подставим тейлоровское разложение экспоненты в подынтегральном выражении

$$\begin{aligned} C(t) &= 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} VG(\omega) e^{i\omega t} d\omega = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} VG(\nu) e^{2\pi i \nu ct} d\nu = \\ &= 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\pi i ct)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} \nu^n VG(\nu) d\nu. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Классические и квантовые спектральные моменты n -го порядка определяются как следующие интегралы спектральных функций, удовлетворяющих класси-

ческому или квантовому детальному балансу, соответственно,

$$\mathcal{M}_n^{\text{cl}} = A \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{v}^n G^{\text{cl}}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (4.23)$$

$$\mathcal{M}_n^{\text{q}} = A \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{v}^n G^{\text{q}}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (4.24)$$

где постоянная A есть

$$A = \frac{(2\pi)^4 N_L^2}{3h}. \quad (4.25)$$

Теоретически знание всех спектральных моментов эквивалентно знанию спектральной функции, однако на практике моменты выше второго порядка находят редко. Сравнивая формулы (4.18) и (4.22), мы получаем, что спектральные моменты $\mathcal{M}_n^{\text{cl}}$ связаны с производными классической корреляционной функции:

$$\mathcal{M}_n^{\text{cl}} = Ai(2\pi ic)^{-n-1} \left. \frac{d^n C(t)}{dt^n} \right|_{t=0}. \quad (4.26)$$

Следовательно, нечетные спектральные моменты в классическом формализме зануляются, а для первых ненулевых спектральных моментов могут быть получены следующие выражения:

$$\mathcal{M}_0^{\text{cl}} = \frac{A}{2\pi c} C(0) = \frac{AV}{4\pi\epsilon_0 Q} \frac{1}{2\pi c} \int \dots \int \mu^2 e^{-\beta H} d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (4.27)$$

$$\mathcal{M}_2^{\text{cl}} = -A(2\pi c)^{-3} \left. \frac{d^2 C(t)}{dt^2} \right|_{t=0} = \frac{AV}{4\pi\epsilon_0 Q} \frac{1}{(2\pi c)^3} \int \dots \int \dot{\mu}^2 e^{-\beta H} d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (4.28)$$

где для преобразования второй производной корреляционной функции была использована формула (4.20), и через Q обозначена сумма по состояниям.

4.2 Процедуры десимметризации

Представим корреляционную функцию общего вида в виде суммы действительной и мнимой частей

$$C(t) = C_{\text{R}}(t) + iC_{\text{I}}(t) \quad (4.29)$$

и определим соответствующие Фурье-образы

$$G_S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_R(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (4.30)$$

$$G_A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_I(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (4.31)$$

Из соотношения (4.14) следует, что $C_R(t)$ и $C_I(t)$ являются четной и нечетной функциями, поэтому, согласно свойствам преобразования Фурье, вытекает, что $G_S(\omega)$ и $G_A(\omega)$ являются четной и нечетной функциями в частотном диапазоне, соответственно. Естественно, Фурье-образы $G_S(\omega)$ и $G_A(\omega)$, так же как действительная и мнимая компоненты корреляционной функции, не являются независимыми. Из соотношения детального баланса (4.15) несложно получить, что

$$G_A(\omega) = G_S(\omega) \tanh(\beta \hbar \omega / 2). \quad (4.32)$$

Суммарная спектральная функция $G(\omega)$ может быть получена по одной из компонент согласно следующим соотношениям

$$G(\omega) = \frac{2}{1 + \exp(-\beta \hbar \omega)} G_S(\omega), \quad (4.33)$$

$$G(\omega) = \frac{2}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} G_A(\omega). \quad (4.34)$$

Применив обратное преобразование Фурье к соотношению (4.32), можно установить следующее соотношение между компонентами корреляционной функции [182]

$$C_I(t) = \tanh\left(\frac{\beta \hbar}{2} \frac{d}{dt}\right) C_R(t) = \left[\frac{\beta \hbar}{2} \frac{d}{dt} + \frac{\beta^3 \hbar^3}{24} \frac{d^3}{dt^3} + \dots \right] C_R(t). \quad (4.35)$$

В классическом пределе, $\hbar \rightarrow 0$, мнимая составляющая корреляционной функции исчезает, и имеем $C_{cl}(t) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} C(t) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} C_R(t)$. Рассмотрим подходы к установлению приближенного соответствия между классической и квантовой корреляционными функциями при $\hbar \neq 0$. Первая схема, которую часто обозначают как D1 [181], предполагает, что и вне классического предела действительная составляющая корреляционной функции приближенно равна классической корреляционной функции

$$C_R(t) \approx C_{cl}(t). \quad (4.36)$$

Отсюда следует, что

$$G_S(\omega) \approx G_{cl}(\omega), \quad (4.37)$$

и квантовая спектральная функция в этом приближении может быть получена из классической согласно

$$G_{D1}(\omega) = \frac{2}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega)} G_{cl}(\omega). \quad (4.38)$$

Вторая схема, обозначаемая через D2, была предложена в работах Вилсона [183] и Берна [184]. В рамках этой схемы используется полуклассическое приближение первого порядка: производится аппроксимация мнимой части корреляционной функции линейным слагаемым по $\hbar$ в разложении (4.35), то время как действительная компонента корреляционной функции предполагается равной своему классическому пределу:

$$C_I(t) \approx \frac{\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt} C_R(t) \approx \frac{\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt} C_{cl}(t). \quad (4.39)$$

Применяя преобразование Фурье, получаем

$$G_A(\omega) \approx \frac{\beta\hbar\omega}{2} G_{cl}(\omega), \quad (4.40)$$

откуда следует следующая оценка для квантовой спектральной функции

$$G_{D2}(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} G_{cl}(\omega). \quad (4.41)$$

Было показано, что в случае когда классическая и квантовая системы характеризуются одним и тем же эффективным гармоническим гамильтонианом, и функция дипольного момента может быть представлена квадратичной формой, классическая и квантовая спектральные функции в точности связаны между собой соотношением (4.41) [184].

Следующая схема, обобщающая идею схемы D2, была предложена Шефилдом [121]. В рамках этой схемы предполагается следующее соотношение

$$C(t) \approx C_{D3}(t) = C_{cl}(t + i\beta\hbar/2), \quad (4.42)$$

которое дает точные члены полуклассического разложения с точностью до первого порядка по $\hbar$

$$C(t) = C_{D3}(t) = C_{cl}(t) + \frac{i\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt} C_{cl}(t) + O(\hbar^2). \quad (4.43)$$

Кроме того, корреляционная функция этого приближения удовлетворяет той же симметрии по времени, что и истинная корреляционная функция:

$$\begin{aligned} C_{D3}(-t) &= C_{cl}(-t) - \frac{i\beta\hbar}{2} \frac{d}{dt} C_{cl}(-t) = C_{cl}(t - i\beta\hbar) + O(\hbar^2) \\ &= C_{D3}(t - i\beta\hbar). \end{aligned} \quad (4.44)$$

В частотном диапазоне схема Шефилда имеет следующий вид

$$G_{D3}(\omega) = e^{\beta\hbar\omega/2} G_{cl}(\omega). \quad (4.45)$$

Схема Шефилда была использована при моделировании столкновительно-индуцированных полос поглощения для многих комплексов, и, как было показано, позволяет достичь отличного согласия с экспериментальными данными [122–126].

Наконец, рассмотрим схему Эгельстафа [185], тесно связанную с предыдущей схемой Шефилда. В рамках этой схемы предполагается следующая форма связи между квантовой и классической корреляционными функциями:

$$C(t) \approx C_{D4}(t) = C_{cl}(t(t + i\beta\hbar)^{1/2}). \quad (4.46)$$

Несложно видеть, что эта форма также воспроизводит точные члены полуклассического разложения с точностью первого порядка по $\hbar$ и обладает необходимой симметрией (4.14). В частотном диапазоне получаем

$$G_{D4}(\omega) = e^{\beta\hbar\omega/2} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{cl} \left(\sqrt{t^2 + (\beta\hbar/2)^2} \right) e^{i\omega t} dt. \quad (4.47)$$

В работе [186] показали, что симметризация квантового вращательного спектра свободно вращающихся линейных молекул с помощью преобразования Эгельстафа дает спектр, нулевой и второй спектральные моменты которого совпадают с соответствующими классическими моментами.

Фроммхольд [181] предложил вариант процедуры Эгельстафа, в котором к корреляционной функции применяется масштабирующий множитель:

$$F = \frac{C_{cl}(0)}{C_{cl}(\hbar/\sqrt{2k_B T})}, \quad (4.48)$$

величина которого превышает единицу на несколько процентов. Схема Эгельстафа (4.47) с поправочным коэффициентом (4.48) дает наилучшее

приближение к квантовой спектральной функции трансляционных спектров столкновительно-индуцированного поглощения [181]. Будем обозначать схему Фроммхольда через D4a.

Одна особенность, общая для первых трех схем, заключается в том, что $G(0) = G_{\text{cl}}(0)$. Схема Эгельстафа не приводит к этому равенству, которое выполняется не всегда, как например, для спектральных функций трансляционных столкновительно-индуцированных спектров [181]. Первые три схемы также все дают $G(\omega) > 0$, тогда как схема Эгельстафа не обладает этим удачным свойством и может привести к отрицательным значениям $G(\omega)$. Несложно убедиться, что все рассмотренные схемы приводят к спектральным функциям, удовлетворяющим квантовому детальному балансу (4.15).

Заметим, что приведенные приближенные схемы могут быть получены разными путями. Так, в работе [187] в рамках полуклассической теории, основанной на формулировке Вигнера-Мойала, получены схемы десимметризации D1 и D3.

4.3 Сравнение теоретических и экспериментальных спектральных моментов

Вследствие разных условий детального баланса для квантовой и классической спектральных функций, (4.15) и (4.17), выражения для спектральных моментов в терминах коэффициента поглощения оказываются различными. Принимая во внимание уравнения (4.4) и (4.15), получаем следующие выражения для спектральных моментов через коэффициент поглощения, удовлетворяющий квантовому детальному балансу

$$\mathcal{M}_n^{\text{q}} = \begin{cases} \int_0^{\infty} \nu^{n-1} \coth\left(\frac{h c \nu}{2 k_{\text{B}} T}\right) \alpha(\nu) d\nu, \\ \int_0^{\infty} \nu^{n-1} \alpha(\nu) d\nu, \end{cases} \quad (4.49)$$

где первая и вторая строчки относятся к моментам четного и нечетного порядка, соответственно. Для спектральных моментов для коэффициента поглощения,

удовлетворяющего классическому детальному балансу, получаем, соответственно,

$$\mathcal{M}_n^{\text{cl}} = \begin{cases} 2 \int_0^\infty \nu^{n-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{h c \nu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \alpha(\nu) d\nu, \\ 0. \end{cases} \quad (4.50)$$

Для сравнения с экспериментальными данными классически рассчитанные спектральные профили должны быть подвергнуты процедуре десимметризации. Любая из процедур десимметризации, естественно, изменяет значения спектральных моментов, вычисляемых как интегралы по спектральному профилю в частотной области. Для сравнения теоретических и экспериментальных спектральных моментов необходимо привести их к одному варианту детального баланса. Например, можно подвергнуть экспериментальный профиль действию обратной процедуры десимметризации (далее называемой симметризацией), что позволит получить профиль приблизительно удовлетворяющий классическому детальному балансу. Затем рассчитанные в частотном диапазоне спектральные моменты по формуле (4.50) могут быть сопоставлены с теоретическими моментами, рассчитанными усреднением по фазовому пространству, (4.27-4.28). Схемы десимметризации D1-D3 легко могут быть обращены, и мы будем пользоваться схемой, обратной к D3, для симметризации экспериментальных профилей $\alpha_{\text{exp}}(\nu)$:

$$\alpha_{\text{inv-D3}}(\nu) = \alpha_{\text{exp}}(\nu) \exp\left(-\frac{h c \nu}{2 k_B T}\right). \quad (4.51)$$

Другим подходом может быть десимметризация классически рассчитанного спектрального профиля и получение спектральных моментов по выражениям (4.49). Полученные значения спектральных моментов могут быть сопоставлены со значениями, извлеченными из экспериментальных спектров. Описанная иерархия спектральных характеристик схематично изображена на рис. 4.1.

4.4 Система динамических уравнений

Рассмотрим два произвольных мономера с замороженными внутренними степенями свободы. Воспользуемся угловыми координатами, описанными в Раз-

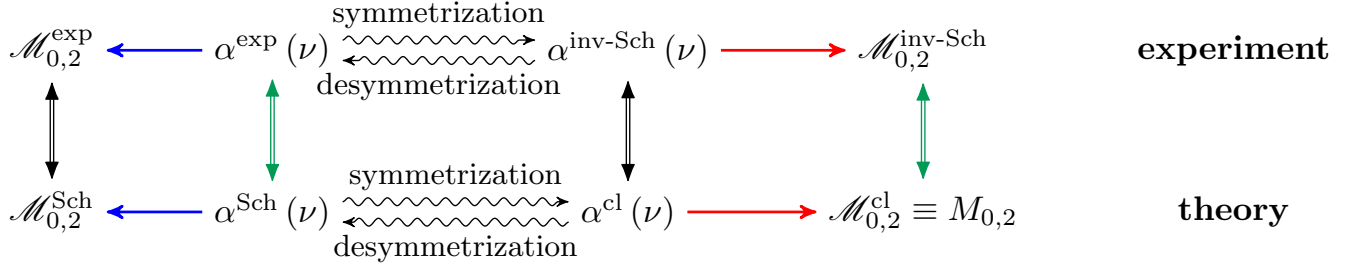


Рисунок 4.1: Схема сопоставления экспериментальных спектральных характеристик с теоретическими величинами, полученными в классическом формализме. Двойная стрелка обозначает возможность прямого сопоставления, и при помощи волнистой стрелки обозначены этапы симметризации и десимметризации при помощи схемы Шефилда.

деле 1.3. Рассмотрим радиус-векторы центров масс мономеров $\mathbf{r}_{\text{mon}_1}$ и $\mathbf{r}_{\text{mon}_2}$:

$$\mathbf{r}_{\text{mon}_1} = -\frac{m_{\text{mon}_2}}{M}\mathbf{R} = -\frac{m_{\text{mon}_2}}{M} \begin{bmatrix} R \sin \Theta \cos \Phi \\ R \sin \Theta \sin \Phi \\ R \cos \Theta \end{bmatrix}, \quad (4.52)$$

$$\mathbf{r}_{\text{mon}_2} = \frac{m_{\text{mon}_1}}{M}\mathbf{R} = \frac{m_{\text{mon}_1}}{M} \begin{bmatrix} R \sin \Theta \cos \Phi \\ R \sin \Theta \sin \Phi \\ R \cos \Theta \end{bmatrix}, \quad (4.53)$$

где $M = m_{\text{mon}_1} + m_{\text{mon}_2}$, и m_{mon_1} и m_{mon_2} – массы первого и второго мономеров, соответственно. Пусть второй мономер состоит из n материальных точек, радиус-векторы которых обозначим через $\{r_2^k\}_{k=1\dots n}$. Рассмотрим радиус-векторы материальных точек относительно центра масс мономеров $\{r_{\text{mon}_2}^k\}_{k=1\dots n}$:

$$\mathbf{r}_2^k = \mathbf{r}_{\text{mon}_2} + \mathbf{r}_{\text{mon}_2}^k. \quad (4.54)$$

Преобразуем функцию кинетической энергии второго мономера:

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n m_k (\dot{\mathbf{r}}_2^k)^2 = \frac{1}{2} m_{\text{mon}_2} \dot{\mathbf{r}}_{\text{mon}_2}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n m_k (\dot{\mathbf{r}}_{\text{mon}_2}^k)^2 = \\ &= \frac{1}{2} m_{\text{mon}_2} \frac{m_{\text{mon}_1}^2}{M^2} \left[\dot{R}^2 + R^2 \dot{\Theta}^2 + R^2 \dot{\Phi}^2 \sin^2 \Theta \right] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n m_k (\dot{\mathbf{r}}_{\text{mon}_2}^k)^2. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Будем описывать изменение ориентации мономера с течением времени при помощи матрицы ортогонального преобразования $\mathbb{S}_2$ [188]:

$$\mathbf{r}_{\text{mon}_2}^k(t) = \mathbb{S}_2(t) \mathbf{R}_{\text{mon}_2}^k, \quad (4.56)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_{\text{mon}_2}^k = \dot{\mathbb{S}}_2 \mathbf{R}_{\text{mon}_2}^k = \dot{\mathbb{S}}_2 \mathbb{S}_2^{-1} \mathbf{r}_{\text{mon}_2}^k = \mathbb{S}_2 [\boldsymbol{\Omega}_2 \times \mathbf{R}_{\text{mon}_2}^k], \quad (4.57)$$

где вектор угловой скорости $\mathbf{\Omega}_2$ связан с вектором эйлеровых скоростей $\dot{\mathbf{e}}_2$:

$$\mathbf{\Omega}_2 = \begin{bmatrix} \sin \theta_2 \sin \psi_2 & \cos \psi_2 & 0 \\ \sin \theta_2 \cos \psi_2 & -\sin \psi_2 & 0 \\ \cos \theta_2 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\phi}_2 \\ \dot{\theta}_2 \\ \dot{\psi}_2 \end{bmatrix} = \mathbb{V}_2 \mathbf{e}_2. \quad (4.58)$$

Таким образом, приходим к следующему выражению для функции кинетической энергии T_2 :

$$T_2 = \frac{1}{2} m_{\text{mon}_2} \frac{m_{\text{mon}_1}^2}{M^2} \left[\dot{R}^2 + R^2 \dot{\Theta}^2 + R^2 \dot{\Phi}^2 \sin^2 \Theta \right] + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{e}}_2^\top \mathbb{V}_2^\top \mathbb{I}_2 \mathbb{V}_2 \dot{\mathbf{e}}_2, \quad (4.59)$$

где $\mathbb{I}_2$ – матрица тензора инерции второго мономера. Проводя аналогичные рассуждения для первого мономера, получаем следующее выражение для функции кинетической энергии пары:

$$T = \frac{1}{2} m \left[\dot{R}^2 + R^2 \dot{\Theta}^2 + R^2 \dot{\Phi}^2 \sin^2 \Theta \right] + \frac{1}{2} \mathbf{e}_1^\top \mathbb{V}_1^\top \mathbb{I}_1 \mathbb{V}_1 \dot{\mathbf{e}}_1 + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{e}}_2^\top \mathbb{V}_2^\top \mathbb{I}_2 \mathbb{V}_2 \dot{\mathbf{e}}_2, \quad (4.60)$$

где $m = m_{\text{mon}_1} m_{\text{mon}_2} / (m_{\text{mon}_1} + m_{\text{mon}_2})$. Для перехода к гамильтоновой форме получим выражения для эйлеровых импульсов:

$$\mathbf{p}_2^e = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{e}}_2} = \mathbb{V}_2^\top \mathbb{I}_2 \mathbb{V}_2 \dot{\mathbf{e}}_2. \quad (4.61)$$

Обратив соотношение между импульсами и скоростями

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{e}}_2 &= \frac{1}{I_1^2 I_2^2 \sin^2 \theta_2} \times \\ &\times \begin{bmatrix} \alpha & \beta & -\alpha \cos \theta_2 \\ \beta & (I_1^2 \sin^2 \psi_2 + I_2^2 \cos^2 \psi_2) \sin^2 \theta_2 & -\beta \cos \theta_2 \\ -\alpha \cos \theta_2 & -\beta \cos \theta_2 & \frac{I_1^2 I_2^2}{I_3^2} \sin^2 \theta_2 + \alpha \cos^2 \theta_2 \end{bmatrix} \mathbf{p}_2^e, \\ \alpha &= I_1^2 \cos^2 \psi_2 + I_2^2 \sin^2 \psi_2, \quad \beta = (I_2^2 - I_1^2) \sin \theta_2 \sin \psi_2 \cos \psi_2, \end{aligned} \quad (4.62)$$

где I_1^2 , I_2^2 и I_3^2 – диагональные компоненты тензора инерции $\mathbb{I}_2$, приходим к следующему виду гамильтоновой формы кинетической энергии второго мономера

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{1}{2 I_1^2 \sin^2 \theta_2} \left[\left(p_2^\phi - p_2^\psi \cos \theta_2 \right) \sin \psi_2 + p_2^\theta \sin \theta_2 \cos \psi_2 \right]^2 + \\ &+ \frac{1}{2 I_2^2 \sin^2 \theta_2} \left[\left(p_2^\phi - p_2^\psi \cos \theta_2 \right) \cos \psi_2 - p_2^\theta \sin \theta_2 \sin \psi_2 \right]^2 + \frac{1}{2 I_3^2} \left(p_2^\psi \right)^2. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Проводя аналогичные рассуждения для первого мономера, получаем гамильтонову форму кинетической энергии для молекулярной пары:

$$\begin{aligned}
 T = & \frac{p_R^2}{2m} + \frac{p_\Theta^2}{2mR^2} + \frac{p_\Phi^2}{2mR^2 \sin^2 \Theta} + \\
 & + \frac{1}{2I_1^1 \sin^2 \theta_1} \left[\left(p_1^\varphi - p_1^\psi \cos \theta_1 \right) \sin \psi_1 + p_1^\theta \sin \theta_1 \cos \psi_1 \right]^2 + \\
 & + \frac{1}{2I_2^1 \sin^2 \theta_1} \left[\left(p_1^\varphi - p_1^\psi \cos \theta_1 \right) \cos \psi_1 - p_1^\theta \sin \theta_1 \sin \psi_1 \right]^2 + \frac{1}{2I_3^1} \left(p_1^\psi \right)^2 + \\
 & + \frac{1}{2I_1^2 \sin^2 \theta_2} \left[\left(p_2^\varphi - p_2^\psi \cos \theta_2 \right) \sin \psi_2 + p_2^\theta \sin \theta_2 \cos \psi_2 \right]^2 + \\
 & + \frac{1}{2I_2^2 \sin^2 \theta_2} \left[\left(p_2^\varphi - p_2^\psi \cos \theta_2 \right) \cos \psi_2 - p_2^\theta \sin \theta_2 \sin \psi_2 \right]^2 + \frac{1}{2I_3^2} \left(p_2^\psi \right)^2 .
 \end{aligned} \tag{4.64}$$

В качестве примера приведем функцию Гамильтона для системы $\text{CH}_4\text{--N}_2$

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{p_R^2}{2m} + \frac{p_\Theta^2}{2mR^2} + \frac{p_\Phi^2}{2mR^2 \sin^2 \Theta} + \frac{\left(p_1^\varphi - p_1^\psi \cos \theta_1 \right)^2}{2I_1 \sin^2 \theta_1} + \\
 & + \frac{\left(p_1^\psi \right)^2 + \left(p_1^\theta \right)^2}{2I_1} + \frac{1}{2I_2} \left(p_2^\varphi \right)^2 + \frac{1}{2I_2 \sin^2 \theta_2} \left(p_2^\theta \right)^2 + U
 \end{aligned} \tag{4.65}$$

и динамические уравнения

$$\begin{aligned}
\dot{R} &= \frac{p_R}{m}, \\
\dot{p}_R &= \frac{p_\Theta^2}{mR^3} + \frac{p_\Phi^2}{mR^3 \sin^2 \Theta} - \frac{\partial U}{\partial R}, \\
\dot{\Phi} &= \frac{p_\Phi}{mR^2 \sin^2 \Theta}, \\
\dot{p}_\Phi &= -\frac{\partial U}{\partial \Phi}, \\
\dot{\Theta} &= \frac{p_\Theta}{mR^2}, \\
\dot{p}_\Theta &= \frac{p_\Phi^2 \cos \Theta}{mR^2 \sin^3 \Theta} - \frac{\partial U}{\partial \Theta}, \\
\dot{\varphi}_1 &= \frac{p_1^\varphi - p_1^\psi \cos \vartheta_1}{I_1 \sin^2 \vartheta_1}, \\
\dot{p}_1^\varphi &= -\frac{\partial U}{\partial \varphi_1}, \\
\dot{\vartheta}_1 &= \frac{p_1^\vartheta}{I_1}, \\
\dot{p}_1^\vartheta &= \frac{(p_1^\varphi - p_1^\psi \cos \theta_1)(p_1^\varphi \cos \theta_1 - p_1^\psi)}{I_1 \sin^3 \theta_1} - \frac{\partial U}{\partial \theta_1}, \\
\dot{\psi}_1 &= \frac{p_1^\psi - p_1^\varphi \cos \theta_1}{I_1 \sin^2 \theta_1}, \\
\dot{p}_1^\psi &= -\frac{\partial U}{\partial \psi_1}, \\
\dot{\varphi}_2 &= \frac{p_2^\varphi}{I_2 \sin^2 \varphi_2}, \\
\dot{p}_2^\varphi &= -\frac{\partial U}{\partial \varphi_2}, \\
\dot{\theta}_2 &= \frac{p_2^\theta}{I_2}, \\
\dot{p}_2^\theta &= \frac{(p_2^\varphi)^2 \cos \theta_2}{I_2 \sin^3 \theta_2} - \frac{\partial U}{\partial \theta_2},
\end{aligned} \tag{4.66}$$

где наборы углов $\zeta_1 = \{\varphi_1, \theta_1, \psi_1\}$ и $\zeta_2 = \{\varphi_2, \theta_2\}$ относятся к CH_4 и N_2 , соответственно.

Системы динамических уравнений для молекулярных пар, рассматриваемых в Главе 5, численно интегрировались при помощи процедуры CVODE из пакета для решения дифференциальных уравнений SUNDIALS [189]. Использовался вариант процедуры, реализующий BDF формулы переменного

порядка. Для решения нелинейных уравнений, возникающих в результате применения BDF формул, применялся стандартный метод Ньютона. Вычисления производились с двойной точностью со значением параметра, определяющего относительную ошибку решения, равным $10^{-10} \div 10^{-12}$.

Так как поверхность потенциальной энергии U для N_2-Ar и CH_4-N_2 представлялась в виде разложения относительно функций, записанных в подвижной системе отсчета, то основной сложностью при решении динамических уравнений (4.66) является нахождение производных потенциальной энергии по углам, отсчитываемых в лабораторной системе координат. Схема вычисления производных описана в Приложении Б. Аналогично, так как поверхности дипольного момента для этих систем были также разложены в подвижной системе отсчета, то необходимо выполнить преобразование компонент вектора между системами отсчета согласно

$$\mu^{SF} = S\mu^{BF}. \quad (4.67)$$

Вычислительная схема для нахождения углов Эйлера, задающих матрицу ортогонального преобразования между система отсчета, описана в Приложении Б.

4.5 Вычислительные аспекты расчета корреляционных функций

В этом разделе мы обратимся к построению вычислительной схемы с использованием метода Монте-Карло для получения оценок корреляционных функций по уравнению (4.6). Для интегрирования выражения воспользуемся подходом выборки по значимости с распределением Больцмана в качестве весовой функции:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) \propto \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T}\right). \quad (4.68)$$

Рассмотрим схему генерации конфигураций с плотностью вероятности (4.68), которые затем используются в качестве начальных условий для ансамбля классических траекторий. Графическое представление схемы дано на рис. 4.2.

На первом этапе происходит выбор конфигурации по вспомогательному распределению $\rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, получающейся из Больцмановского распределения в предположении нулевого потенциала межмолекулярного взаимодействия:

$$\rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) \propto \exp\left(-\frac{K(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T}\right), \quad (4.69)$$

где $K(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ – функция кинетической энергии. Этот алгоритм, изображенный прямоугольником в центре схемы 4.2, использует возможность приведения функции Гамильтона к диагональному виду (см. обсуждение в работе [178]). Для получения конфигураций с плотностью вероятности $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ применим подход выборки с

отклонением. Для каждой конфигурации, полученной на первом этапе, мы вычисляем вес w и принимаем конфигурации – следуем по стрелке вниз на схеме, – если $uW < w$, где W – максимальный вес (см. уравнение (4.72)), а u – случайная величина с равномерной плотностью вероятности в интервале $[0, 1]$. В противном случае конфигурация не принимается, и происходит возврат на предыдущий этап алгоритма. Вес конфигурации определяется отношением целевой и вспомогательной плотностей вероятности в данной точке фазового пространства:

$$w = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) / \rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T). \quad (4.70)$$

Шаг подхода выборки с отклонением изображен на схеме кружком с весом w . Конфигурации, покидающие пунктирный прямоугольник, распределены согласно плотности ρ . Наконец, происходит шаг фильтрации конфигураций по величине полной энергии, т.е. выбираются такие конфигурации, которые лежат

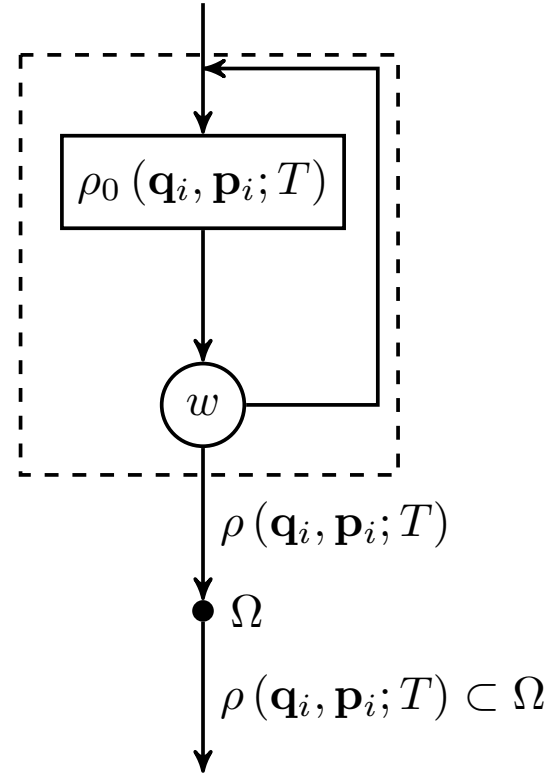


Рисунок 4.2: Схема генерации невзвешенных конфигураций с плотностью ρ в области фазового пространства Ω .

в целевой области $\Omega = \{E < 0\}$ или $\{E > 0\}$ фазового пространства. Получаемые конфигурации являются невзвешенными событиями с больцмановской плотностью вероятности в области фазового пространства Ω .

Для того, чтобы подход выборки с отклонением был выполним, необходимо, чтобы вспомогательное распределение было оценкой сверху для целевого распределения во всей области выборки

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) \leq W \rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T), \quad (4.71)$$

где W – известная постоянная. Так как потенциал межмолекулярного взаимодействия при условии замороженной структуры мономеров имеет глобальный минимум $U_{\min}$, то в качестве постоянной W , обеспечивающей выполнение соотношения (4.71), может быть выбрана величина

$$W = \exp \left(-\frac{U_{\min}}{k_B T} \right). \quad (4.72)$$

Естественно, величина (4.72) является максимальным значением весов, заданных выражением (4.70).

Для удобства дальнейшего изложения введем частичную сумму по состояниям, определенную выражением

$$Q_\Omega(R_1, R_2; T) = \int_{R_1}^{R_2} dR \int_{-\infty}^{+\infty} dp_R \int_{\Omega} \cdots \int \exp \left(-\frac{H}{k_B T} \right) d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^*, \quad (4.73)$$

где через $\mathbf{q}^*$ и $\mathbf{p}^*$ обозначены вектора обобщенных координат и сопряженных им импульсов, полученные путем исключения R и p_R , соответственно.

Имея выборку из N точек фазового пространства $\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$, распределенных с больцмановской плотностью, оценка корреляционной функции по области фазового пространства Ω может быть получена по следующему выражению

$$\begin{aligned} C_\Omega(t) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{V}{N} \frac{Q_\Omega(R_{\min}, R_{\max}; T)}{Q(T)} \times \\ & \times \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\mu(0; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \mu(t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) + \mu(0; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \mu(-t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)], \end{aligned} \quad (4.74)$$

где через $\mu(t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ обозначена величина дипольного момента в момент времени t при эволюции вдоль классической траектории из точки фазового пространства $\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$. Усреднение произведений дипольных моментов как при эволюции

в прямую, так и в обратную сторону по времени позволяет обеспечить обратимость во времени оценки корреляционной функции $C_\Omega(-t) = C_\Omega(t)$. Для проведения эволюции в обратную сторону по времени необходимо преобразовать динамические переменные:

$$\mathbf{q}_i(t) \rightarrow \mathbf{q}_i(-t), \quad \mathbf{p}_i(t) \rightarrow -\mathbf{p}_i(-t). \quad (4.75)$$

Вычисление корреляционной функции по уравнению (4.74) производится в интервале от 0 до $t_{\max}$ с одинаковым шагом t_{step} . Как правило, накопления корреляционных функций до $t_{\max} = 1.58$ нс оказывалось достаточным для извлечения предельного значения C_{inf} и подгонки параметров $C_{\text{tail}}(t)$. Для значения шага обычно использовалось значение $t_{\text{step}} = 4.8$ фс.

Аналогично расчету вириального коэффициента, изложенному в Разделе 3.3.2, для расчета корреляционной функции была сформулирована схема получения оценок для температур, отличных от температуры генерации выборки. Детали схемы изложены в работе [190].

4.6 Обработка и преобразование корреляционной функции

Спектральная и корреляционная функции связаны между собой преобразованием Фурье

$$G(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) e^{-2\pi i \nu t} dt. \quad (4.76)$$

Хотя, формально, интегрирование в (4.76) должно проводиться по всей оси времени, корреляционная функция, полученная в траекторном расчете, известна только на интервале $[0, t_{\max}]$. Кроме того, как для области $\Omega = \{E < 0\}$, так и для $\Omega = \{E > 0\}$, корреляционная функция стремится к положительной постоянной в пределе бесконечного времени. Это обстоятельство не позволяет применять стандартную процедуру численного преобразования Фурье. Мы представляем полную корреляционную в следующем виде:

$$C(t) = C_{\text{num}}(t) + C_{\text{tail}}(t) + C_{\text{inf}}, \quad (4.77)$$

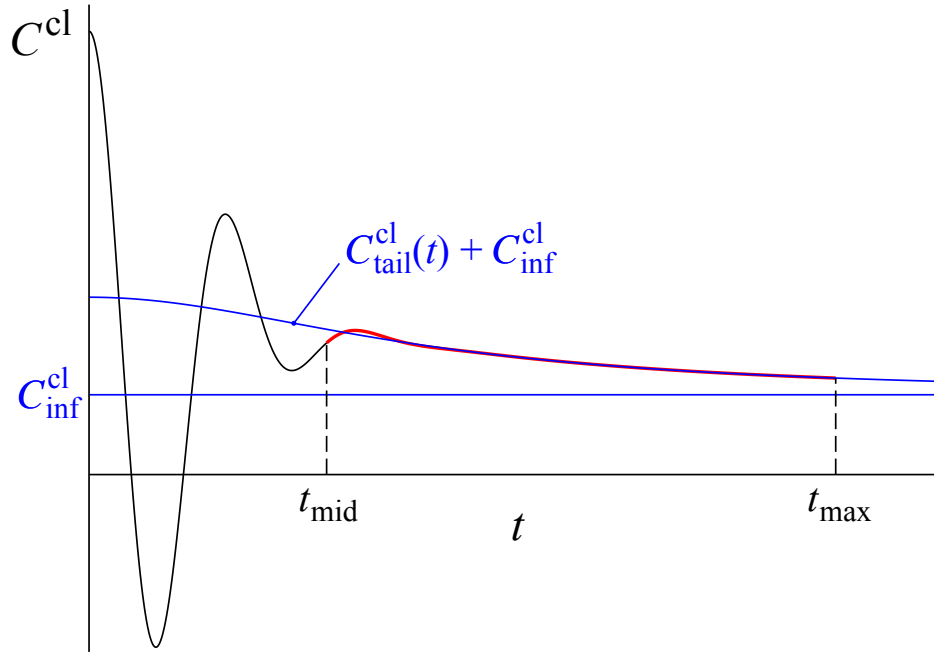


Рисунок 4.3: Разбиение и экстраполяция модельной корреляционной функции. Участок корреляционной функции, использованный для подгонки параметров $C_{\text{tail}}(t)$ и нахождения предельного значения C_{inf} , выделен красным.

где

$$C_{\text{inf}} = \lim_{t \rightarrow \infty} C(t). \quad (4.78)$$

Модельная корреляционная функция и компоненты модели для ее обработки показаны на рис. 4.3. Параметры функции $C_{\text{tail}}(t)$ следующей функциональной формы

$$C_{\text{tail}}(t) = \frac{a}{1 + b^2 t^2} \quad (4.79)$$

подбираются таким образом, чтобы воспроизвести убывание корреляционной функции на интервале $[t_{\text{mid}}, t_{\text{max}}]$, где $t_{\text{mid}} = t_{\text{max}}/2$. Численная часть корреляционной функции $C_{\text{num}}(t)$ определяется как

$$C_{\text{num}}(t) = \begin{cases} C(t) - C_{\text{tail}}(t) - C_{\text{inf}}, & t \in [0, t_{\text{max}}], \\ 0, & t \in (t_{\text{max}}, \infty), \end{cases} \quad (4.80)$$

и к ней может быть применено численное преобразование Фурье. Итак, спектральную функцию мы получаем в виде суммы трех компонент:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{v}) &= G_{\text{num}}(\mathbf{v}) + G_{\text{tail}}(\mathbf{v}) + G_{\text{inf}} = \\ &= G_{\text{num}}(\mathbf{v}) + \frac{a \exp(-2\pi c|\mathbf{v}|/b)}{2b} + \frac{C_{\text{inf}}}{2\pi c} \delta(\mathbf{v}), \end{aligned} \quad (4.81)$$

где численная часть спектральной функции получается в результате дискретного косинусного преобразования типа II (DCT-II) [191]

$$G_{\text{num}} = \text{DCT-II} [A(t)C_{\text{num}}(t)], \quad (4.82)$$

и для подавления побочных экстремумов используется аподизация Коннеса [192]

$$A(t) = (1 - t^2/t_{\text{max}}^2)^2. \quad (4.83)$$

К численной части спектральной функции G_{num} мы применили сглаживание для устранения остаточного численного шума. Наш алгоритм сглаживания является вариацией алгоритма LOWESS [193] с локально-квадратичной регрессионной моделью с весами и линейной по частоте оконной функцией. Точные параметры сглаживания подбирались в зависимости от общего числа траекторий, температуры и типа бимолекулярных состояний.

4.7 Альтернативная схема расчета спектральных функций для несвязанных состояний

Сходимость спектральной функции для несвязанных состояний, получаемой по рассчитанной корреляционной функции, с увеличением числа траекторий оказывается недостаточно быстрой в области крыла для получения достоверной оценки спектрального профиля для некоторых молекулярных систем. На основании работ [194; 195] было сделано предположение, что преобразование интегрального выражения к виду, при котором преобразование Фурье применяется к эволюции дипольного момента вдоль каждой отдельной траектории, позволит ускорить сходимость вычислительного алгоритма.

Преобразуем интегральное выражение (4.76) путем замены переменной R на время эволюции τ вдоль траектории путем формальной подстановки $dR = -p_R d\tau/m$, где через m обозначена приведенная масса бимолекулярной систе-

мы:

$$G^{\text{F+Q}}(\mathbf{v}) = \frac{1}{2\pi Q} \int_{-\infty}^0 \frac{-p_R}{m} dp_R \int_{\substack{H>0 \\ R=R_{\max}}} \cdots \int d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^* \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{K}(t) e^{-2\pi i \mathbf{v} \mathbf{c} t} dt, \quad (4.84)$$

и через $\mathcal{K}(t)$ обозначено

$$\mathcal{K}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(\tau) \mu(t + \tau) d\tau. \quad (4.85)$$

Применяя теорему Винера-Хинчина

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{K}(t) e^{-2\pi i \mathbf{v} \mathbf{c} t} dt = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t) e^{-2\pi i \mathbf{v} \mathbf{c} t} dt \right|^2, \quad (4.86)$$

приходим к следующей форме интегрального выражения для спектральной функции

$$G^{\text{F+Q}}(\mathbf{v}) = \frac{1}{2\pi Q} \int_{-\infty}^0 \frac{-p_R}{m} dp_R \int_{\substack{H>0 \\ R=R_{\max}}} \cdots \int d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^* \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \times \\ \times \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t) e^{-2\pi i \mathbf{v} \mathbf{c} t} dt \right|^2. \quad (4.87)$$

Интегральное представление (4.87) следует понимать следующим образом. Выбирается большое фиксированное значение межмолекулярного расстояния $R_{\max}$, которому соответствует гиперплоскость в фазовом пространстве. Вклад всех траекторий, проходящих через эту гиперплоскость, учитывается в спектральной функции. Очевидно, существует континуум пролетных траекторий, в ходе которых мономеры не сближаются ближе чем на величину $R_{\max}$, и их вклад не учитывается в выражении (4.87). Однако, если $R_{\max}$ выбран достаточно большим, так что величина индуцированного диполя на таких расстояниях исчезающе мала, то вкладом исключенных траекторий можно пренебречь. Прделанное преобразование переменных представляет собой операцию сдвига по времени. Рассмотрим траекторию, проходящую в начальный момент

времени t через точку с координатами $\{R, p_R, \mathbf{q}^*, \mathbf{p}^*\}$. Пусть в некоторый последующий момент времени $t + \tau$ траектория пересекает гиперплоскость $R = R_{\max}$, и координаты фигуративной точки в этот момент принимают значения $\{R_{\max}, p'_R, \mathbf{q}^{*'}, \mathbf{p}^{*'}\}$. Описанная трансляция $t \rightarrow t + \tau$ может быть рассмотрена как замена переменных с якобианом

$$\mathcal{J}_{\text{evol}} = \det \left| \frac{\partial [\tau, p'_R, \mathbf{q}^{*'}, \mathbf{p}^{*'}]}{\partial [R, p_R, \mathbf{q}^*, \mathbf{p}^*]} \right| = -\frac{p_R}{m}. \quad (4.88)$$

Вывод якобиана (4.88) мы привели в работе [122] для случая взаимодействия двух частиц сферической симметрии.

Вычислительная схема для получения оценки спектральной функции по выражению (4.87) была построена следующим образом. Как и в случае схемы расчет корреляционных функций, мы воспользовались методом выборки по значимости с больцмановской плотностью вероятности в качестве весовой функции:

$$G^{\text{F+Q}}(\mathbf{v}) = \frac{3}{4\pi R_{\max}} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{-p_{R,k}}{m} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t; \Gamma_k) e^{-2\pi i c v t} dt \right|^2, \quad (4.89)$$

где через Γ_k обозначена точка фазового пространства $\Gamma_k = \{R_{\max}, \mathbf{q}_k^*, p_{R,k}, \mathbf{p}_k^*\}$ из выборки начальных условий. Так как начальное расстояние $R_{\max}$ при этом подходе выбирается достаточно большим, то $U(R_{\max}, \cdot) \approx 0$, и следовательно

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) = \exp \left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T} \right) \approx \exp \left(-\frac{K(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T} \right). \quad (4.90)$$

Поэтому при генерации начальных условий можно обойтись только первым шагом алгоритма, описанного в Разделе 4.5.

Глава 5. Моделирование индуцированных полос в системах $\text{N}_2\text{--Ar}$, $\text{N}_2\text{--N}_2$ и $\text{CH}_4\text{--N}_2$

Результаты данной главы опубликованы в работе [178; 196; 197]¹.

К расчету спектров столкновительно-индуцированных спектров были разработаны подходы в рамках квантовомеханического и классического формализмов. Наиболее точные квантовомеханические результаты могут быть получены при решении стационарного уравнения Шредингера, представляемого в форме системы сильно связанных уравнений² на радиальные волновые функции рассеяния [198]. Для расчета матричных элементов оператора рассеяния было разработано множество программных пакетов, например, MOLSCAT [199] и HIBRIDON [200], позволяющих производить расчеты рассеяния в рамках приближений разного уровня. При полном учете анизотропии происходит сцепление трансляционных и вращательных состояний, поэтому моделирование спектров столкновительно-индуцированного поглощения этим методом производилось только для пар с участием легкой молекулы H_2 (для систем типа атом-линейная молекула и линейная молекула-линейная молекула). Первые расчеты этим методом были произведены МакКелларом и соавторами для $\text{H}_2\text{--H}_2$ при низкой температуре [201; 202]. Позднее, более сложные *ab initio* поверхности энергии межмолекулярного взаимодействия и дипольные поверхности

¹При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [178] 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., Lokshtanov S. E., Petrov S. V., Vigasin A. A. // Astrophysical Journal Supplement Series. – 2022. – Vol. 258, no. 2. – P. 33. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%. [196] 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., Lokshtanov S. E., Petrov S. V., Vigasin A. A. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – Vol. 242. – P. 106774. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%. [197] 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в раздел, посвященный столкновительно-индуцированному поглощению, составляет 70%.

²В англоязычной литературе – close-coupling (CC) method.

были использованы при расчетах индуцированных спектров в области рототрансляционной полосы, фундаментального и обертоновых переходов мономера при различных температурах для таких систем, как $\text{H}_2\text{—He}$ [203], $\text{H}_2\text{—H}_2$ [204] и $\text{H}_2\text{—Ar}$ [205]. Поскольку анизотропия взаимодействия в водород-содержащих парах довольно небольшая, то и результаты расчетов в изотропном и анизотропном режимах отличаются незначительно, за исключением дальних крыльев [204]. Для систем с участием N_2 анизотропия имеет значительную роль, и вопрос о применимости изотропного приближения в этих случаях остается открытым. Если рассмотреть сильно анизотропную систему, такую как $\text{CO}_2\text{—CO}_2$, то из расчета спектральных моментов [119] становится очевидно, что анизотропией взаимодействия пренебречь нельзя. Однако использование изотропного приближения позволяет колоссально снизить вычислительные затраты и реализовать расчет для систем, имеющих практическое значение. К сожалению, этот подход при использовании *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента не позволяет достичь удовлетворительного согласия с экспериментальными данными в случае систем со средней и сильной анизотропией. Поэтому, как правило, параметры поверхностей потенциала и диполя подбираются таким образом, чтобы уменьшить расхождение с экспериментальными данными. Так, серия работ Борисовой и Фроммхольда [129; 206–209] представляет базу данных расчетных спектров СИП, построенных в приближении изотропного потенциала взаимодействия и использующих скорректированные на основании экспериментальных данных поверхности индуцированного диполя. Естественно, этот подход определяется качеством экспериментальных данных, поскольку возможные систематические ошибки в данных, используемых для подгонки, будут перенесены в параметры модели. Также, остается под вопросом достоверность модельных спектральных профилей, полученных далеко за пределами температурного диапазона, используемого при подгонке. Для более тяжелых молекулярных пар, с большим числом сцепленных вращательных и трансляционных состояний, реализация точного квантовомеханического расчета не представляется возможной. Приближение, при котором пренебрегают кориолисовым слагаемым в операторе кинетической энергии³, позволило реализовать расчеты рассеяния в анизотропном потенциале и произвести моделирование столкновительно-индуцированного поглощения $\text{N}_2\text{—N}_2$ [210]. Использование классического формализма для более сложных системы си-

³В англоязычной литературе – coupled-states approximation.

стем является на данный момент единственной возможностью для проведения *ab initio* моделирования спектральных профилей. В работе [211] были продемонстрированы возможности классического формализма при моделировании рототрансляционной полосы $\text{CO}_2\text{--CO}_2$. Несмотря на значительное число исследований, предпринятых с целью описания СИП в условиях атмосферы Титана, данные остаются либо неполными либо недостаточно точными для построения модели атмосферы, согласующейся со спектральными наблюдениями.

В результате применения процедуры десимметризации $\mathcal{F}$ к классической спектральной функции может быть получена полуклассическая оценка квантовой спектральной функции:

$$G_q(\nu) \approx G_{\text{SC}}(\nu) = \mathcal{F}(\nu)G_{\text{cl}}(\nu), \quad (5.1)$$

которая используется для получения полуклассической оценки бинарного коэффициента поглощения по выражению

$$\alpha_{\text{SC}}(\nu, T) = \frac{(2\pi)^4 N_L^2}{3hc} \nu (1 - \exp(-\beta h c \nu)) G_{\text{SC}}(\nu). \quad (5.2)$$

5.1 Рототрансляционная полоса $\text{CH}_4\text{--N}_2$

В области крыльев спектральных профилей, полученных по корреляционным функциям, соответствующим свободным и метастабильным состояниям, возникает шум с широкой структурой (см. рис. 5.1). С увеличением числа траекторий, используемых при получении оценки спектральной функции по выражению (4.74), амплитуда шума уменьшается в соответствии с асимптотикой расчета Монте Карло. Накопление достаточного числа траекторий для оценки получения спектральных профилей с уровнем шума, допускающим его сглаживание, оказывается слишком вычислительно трудоемким. Поэтому мы прибегли к непрерывной сшивке профилей, полученных в результате расчета корреляционных функций, с профилями, полученных в представлении (4.87). Сшивка производилась при частоте $\nu_{\text{st}} = 200 \text{ см}^{-1}$ независимым образом для профилей с десимметризационной поправкой в форме Шефильда и Фроммхольда. Спектральные профили, полученные в обоих представлениях для температур 70–90 К, приведены на рис. 5.1. На рис. 5.2 показаны полученные путем сшивки

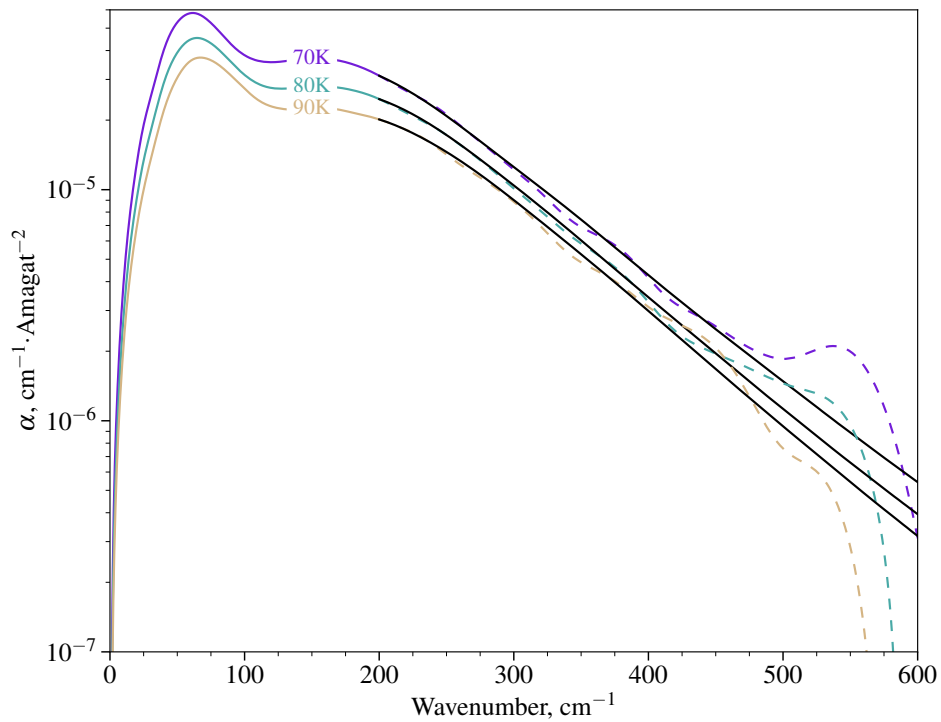


Рисунок 5.1: Спектры СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ для свободных и метастабильных состояний, полученные путем обработки корреляционных функций (обозначены цветом) и с помощью представления (4.87) (обозначены черным) при температурах 70–90 К. Оба набора профилей используют десимметризацию в форме Шефилда (4.45). Спектры, полученные из корреляционных функций для частот больших 200 см^{-1} , показаны пунктирными линиями. Итоговые спектральные профили получены путем непрерывной сшивки двух наборов при частоте $\nu_{\text{st}} = 200\text{ см}^{-1}$.

наборы спектров СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ при температурах 70–400 К с использованием поправок Шефилда и Фроммхольда.

Сходимость расчета спектральных профилей по отношению к размеру траекторного ансамбля контролировалась путем определения спектральных моментов низших порядков. Спектральные моменты могут быть посчитаны с одной стороны как средние по фазовому пространству, а с другой – как интегральные характеристики спектральной функции или бинарного коэффициента поглощения. На рис. (5.3) сравниваются температурные зависимости нулевого и второго спектральных моментов, полученных путем усреднения по фазовому пространству (см. Главу 4), со значениями, полученными путем интегрирования траекторных спектральных профилей, а также экспериментально измеренных спектров. Близкое согласие между теоретическими спектральными моментами, полученными путем интегрирования по частотной области и по фазовому про-

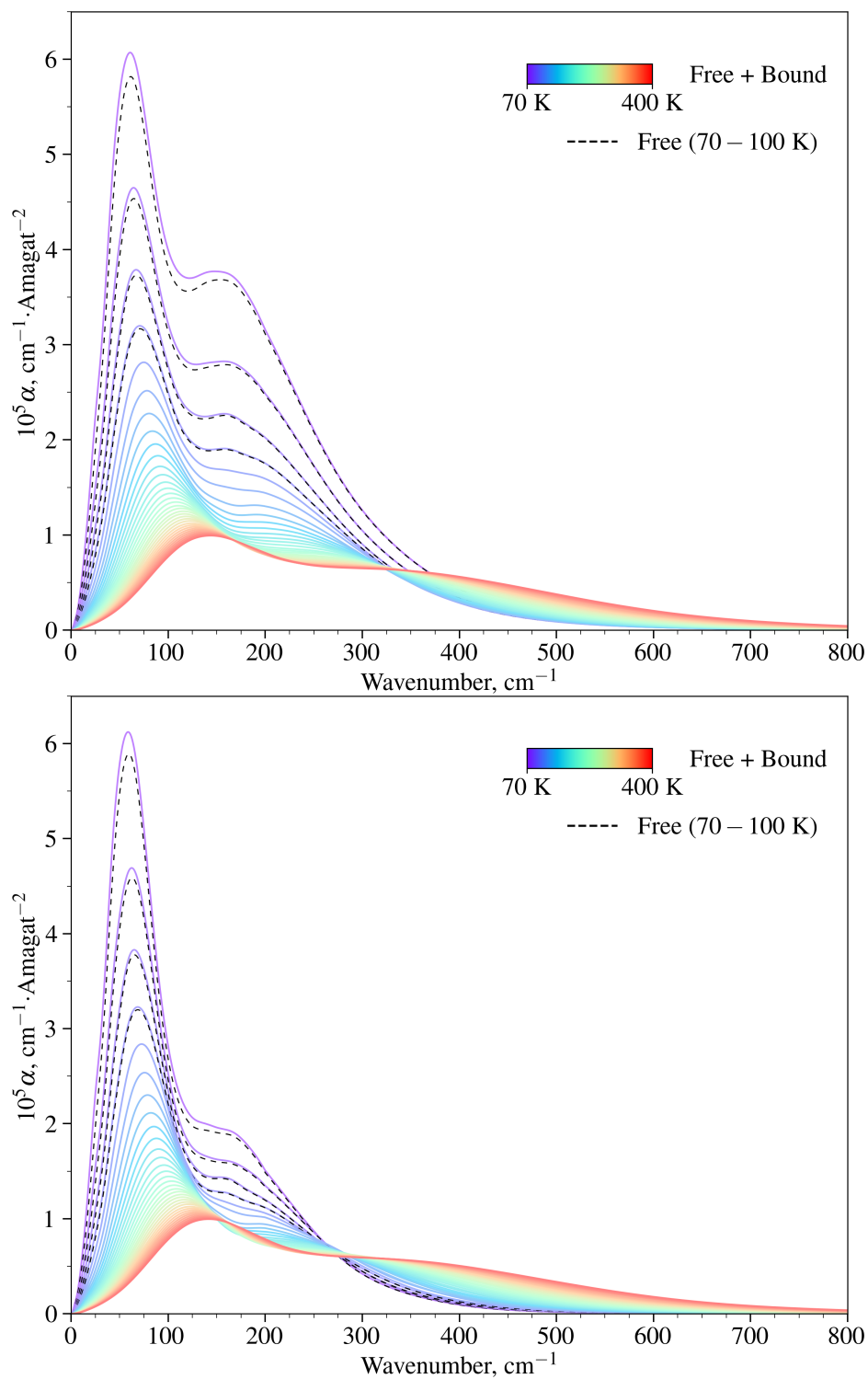


Рисунок 5.2: Спектры СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$, соответствующие сумме связанных и свободных состояний (обозначены цветом) и только свободным состояниям (обозначены черным) для температур от 70 до 400 К с шагом 10 К. На верхней и нижней панелях показаны профили, полученные с десимметризационными поправками в форме Шефилда и Фроммхольда, соответственно.

странству, подтверждает правильность вычислительной схемы и полученных спектральных профилей.

На рис. 5.4 и 5.5 выполняется сравнение траекторных спектров СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ с экспериментальными измерениями, проведенными в работах [128] и [127]. Сравнение показывает, что в области “плеча” и в крыле полосы спектры, полученные с помощью десимметризационных поправок Шефилда и Фроммхольда оказываются верхней и нижней границами для экспериментального спектра. Однако, отклонения между профилями, скорректированными процедурой Фроммхольда, и экспериментальными данными несколько меньше по сравнению с отклонениями между профилями, полученными процедурой Шефилда.

5.2 Рототрансляционная полоса $\text{N}_2\text{--N}_2$

На рис. 5.6 показаны результаты теоретических расчетов рототрансляционной полосы $\text{N}_2\text{--N}_2$ и экспериментальные измерения [212] при двух репрезентативных температурах. Как и в случае $\text{CH}_4\text{--N}_2$, для несвязанных состояний были проведены расчеты корреляционных функций и спектральных функций в альтернативном представлении, и полученные спектральные функции были сшиты. По крайней мере вблизи пика поглощения, результаты траекторного моделирования, десимметризованные по схеме Фроммхольда, демонстрируют улучшение по сравнению с результатами квантовомеханического моделирования Кармана и соавторов [210]. Траекторные спектры недооценивают максимум поглощения в экспериментальных данных только на 5, 3, 3 и 2% при температурах 78.3, 89.3, 109.6 и 129.0 К, соответственно. Отклонения, по крайней мере, для температур выше 80 К, не является значительным, имея ввиду заявленную экспериментальную погрешность в 3%. Кроме того, результаты измерений при 78.3 К, по-видимому, были подвержены систематическому смещению, что объясняет большее расхождение с теоретическими результатами при этой температуре.

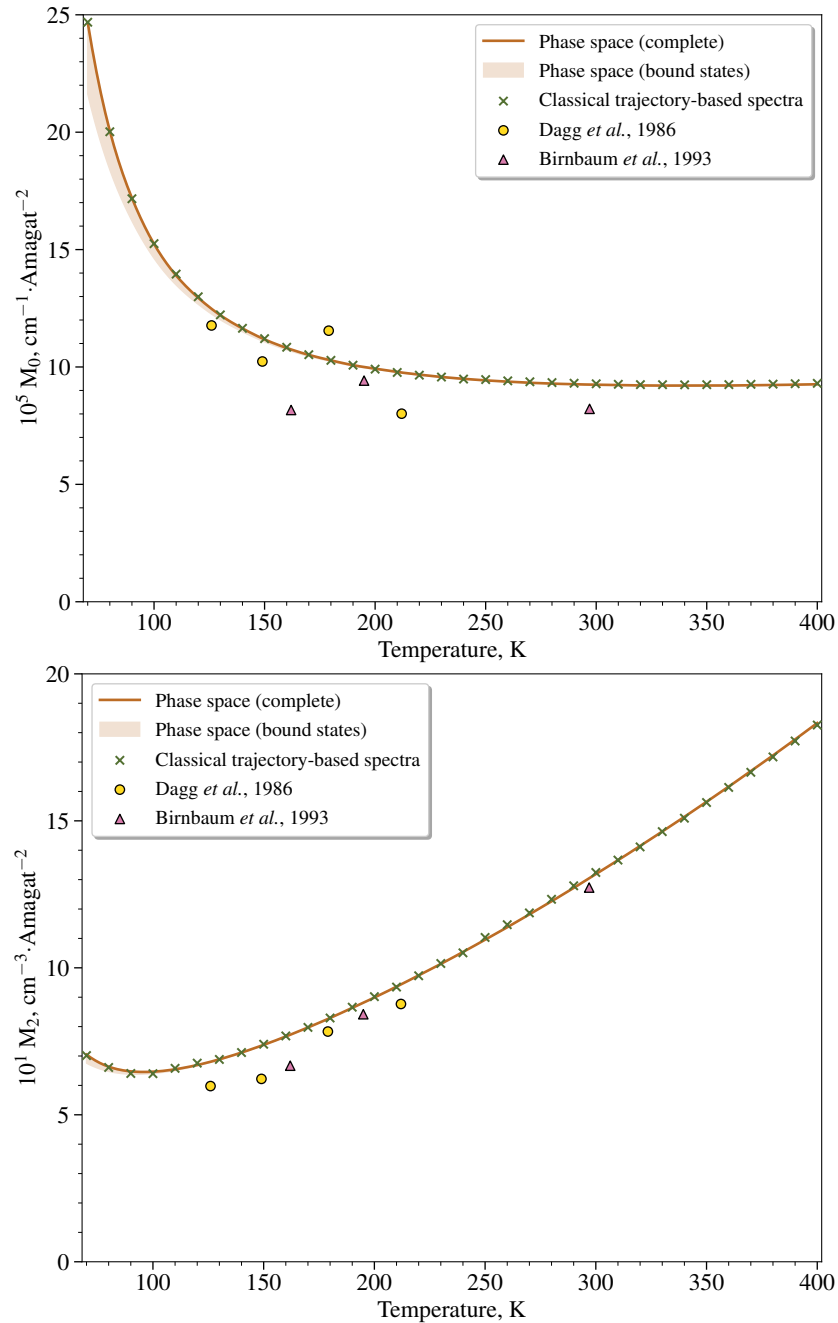


Рисунок 5.3: Расчетные и экспериментальные температурные зависимости нулевого (верхняя панель) и второго (нижняя панель) спектральных моментов рототрансляционной полосы СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Сплошная линия относится к значениям, полученным путем усреднения по фазовому пространству. Значения, полученные интегрированием по частоте траекторных спектров для суммы связанных и свободных состояний, обозначены зелеными крестами. Заштрихованная область показывает вклад связанных состояний в соответствующие спектральные моменты. Треугольниками и кружками показаны значения, полученные из экспериментально измеренных спектров из работ [128] и [127], соответственно.

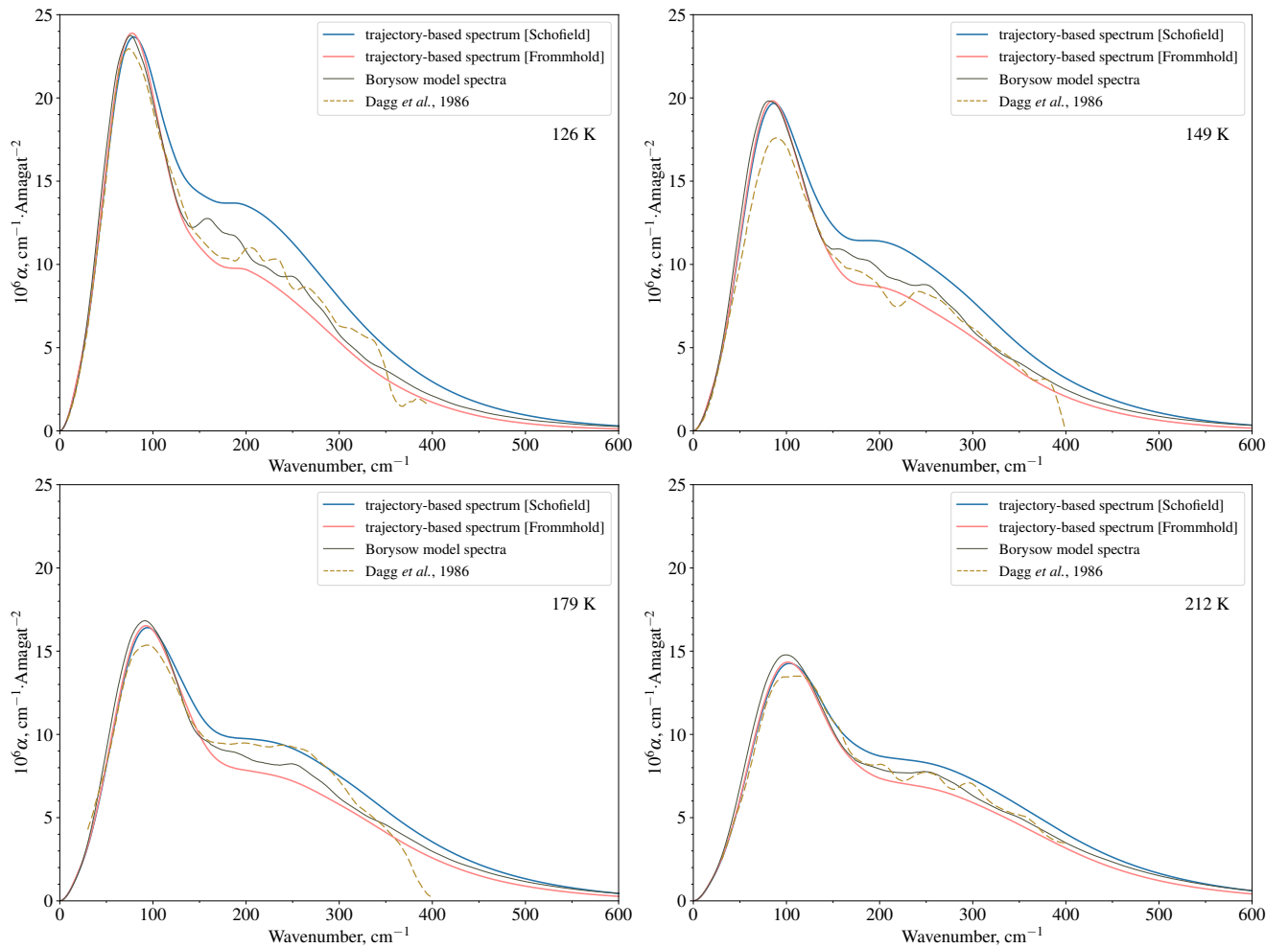


Рисунок 5.4: Расчетные и экспериментально измеренные спектры СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Пунктирные линии относятся к измерениям Дага и соавторов [127] при 126, 149, 179 и 212 К. Синие и красные линии относятся к траекторным данным, полученным с помощью десимметризационных поправок Шефилда и Фроммхольда, соответственно. Спектральные профили по модели Борисовой и соавторов [129] представлены серыми линиями.

5.3 Индуцированное поглощение $\text{N}_2\text{--Ar}$ в области рототрансляционной полосы и фундаментального перехода N_2

Колебательно-вращательные переходы в комплексе $\text{N}_2\text{--Ar}$, вообще говоря, включают как изменение трансляционного и вращательного состояния межмолекулярных мод, так и колебательного состояния N_2 . Однако, в то время как движения, связанные с изменением длины ван-дер-ваальсовой связи R и угловой координаты θ сцеплены, колебание N_2 происходит на порядки быстрее. Поэтому приближенно колебательное движение адиабатически отделимо

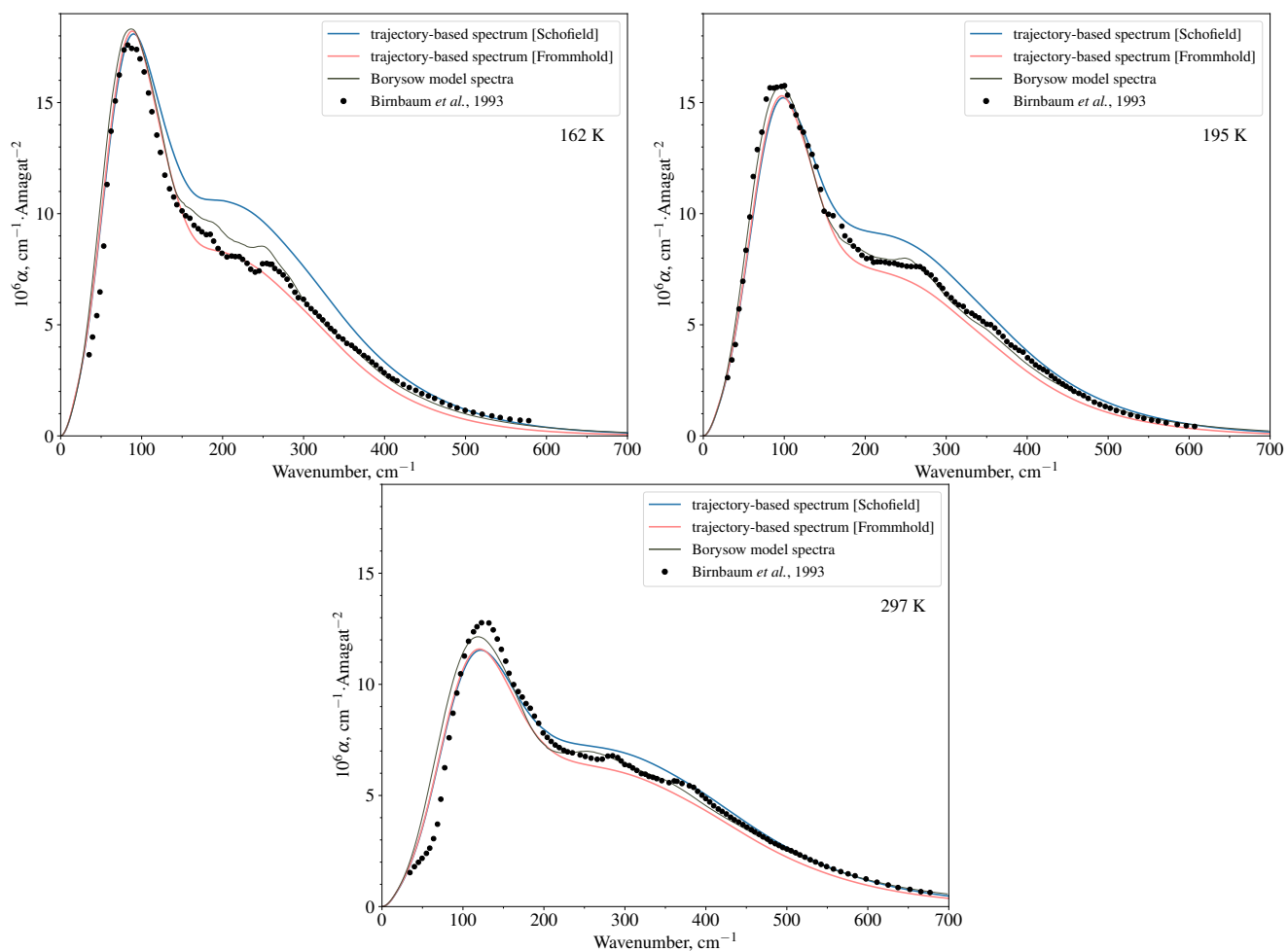


Рисунок 5.5: Расчетные и экспериментально измеренные спектры СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$. Результаты измерений Бирнбаума и соавторов [128] при 162, 195 и 297 К представлены кружками. Синие и красные линии относятся к траекторным данным, полученным с помощью десимметризационных поправок Шефилда и Фроммхольда, соответственно. Спектральные профили по модели Борисовой и соавторов [129] представлены серыми линиями.

от радиального и углового ван-дер-ваальсового движения. Это предположение повсеместно используется в исследованиях инфракрасных спектров ван-дер-ваальсовых димеров, состоящих из атома и линейной молекулы (например, [213; 214]), и является основой для построения эффективных двумерных потенциалов и дипольных поверхностей, образованных линейной молекулой в разных колебательных состояниях. В рамках этого приближения следующие функции эффективного дипольного момента определяют интенсивность переходов меж-

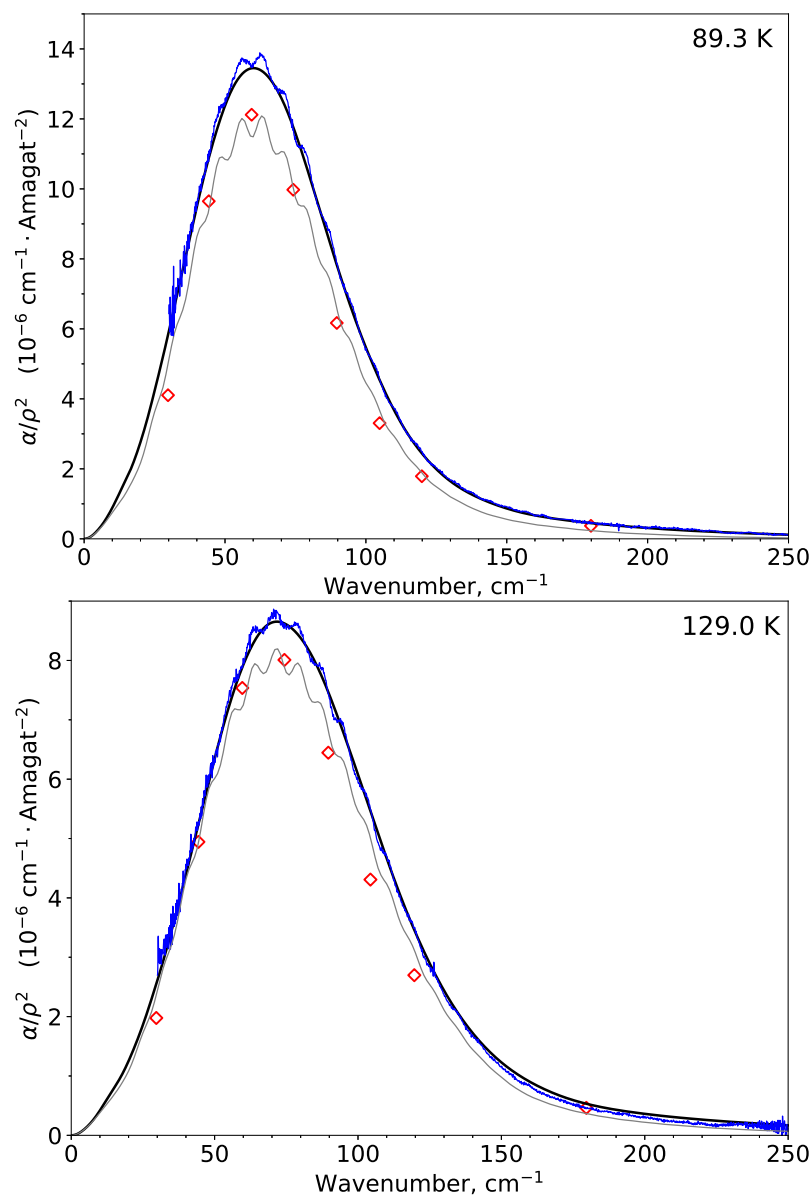


Рисунок 5.6: Спектры столкновительно-индуцированного поглощения N₂–N₂ при 89.3 K (сверху) и 129 K (снизу). Результаты траекторного расчета с десимметризацией по схеме Фроммхольда обозначены черным, экспериментальные значения Э. Вишну и соавторов [212] – синим. Красными ромбами обозначены результаты квантовомеханического расчета [210], а серые кривые относятся к модели Борисовой [206].

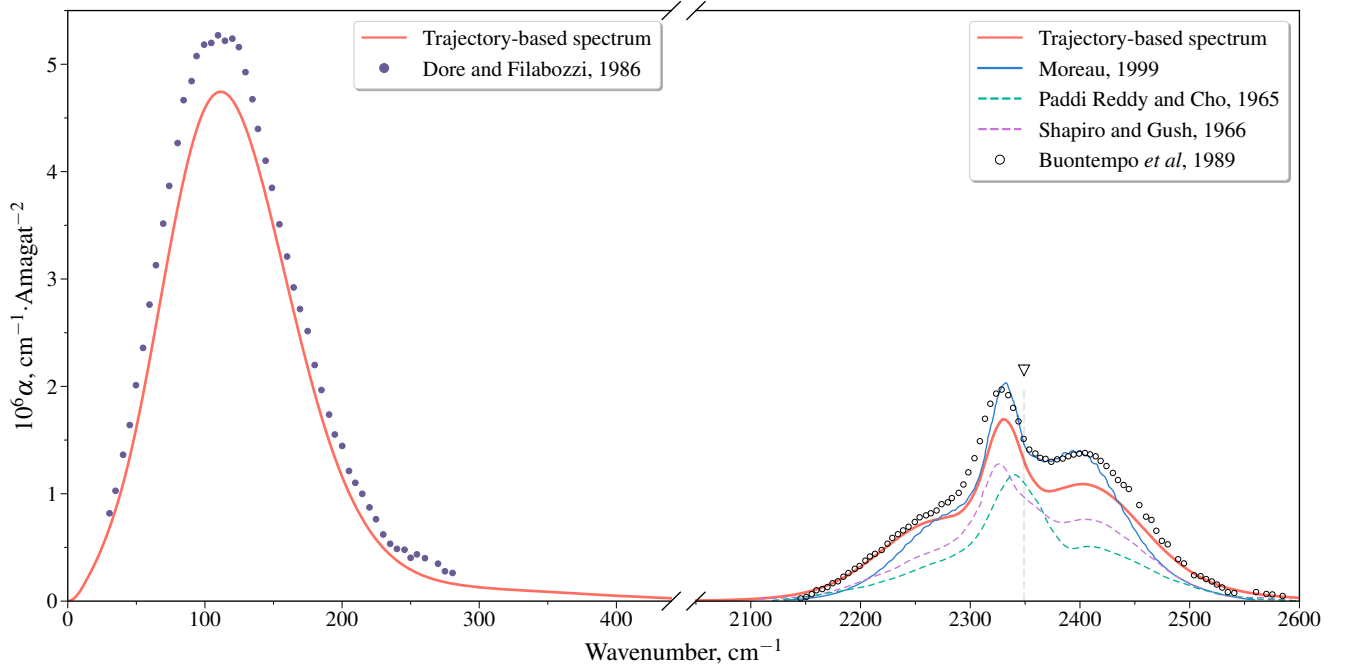


Рисунок 5.7: Спектры столкновительно-индуцированного поглощения $\text{N}_2\text{—Ar}$ при 300 К в области рототрансляционной и фундаментальной полос. Результат траекторного расчета с десимметризацией по схеме Шефилда (см. текст) показан красной кривой. Экспериментальные значения в дальней инфракрасной области, полученные в работе [215], обозначены синими точками. В средней ИК области значения, полученные Моро [216] и Буонтемпо [217], показаны синей линией и пустыми кружками, соответственно, значения из работ [218] и [219] обозначены пунктирными зеленой и фиолетовой линиями. Вертикальной серой линией показано положение максимума полосы, полученное в траекторном расчете, откуда она была смещена к фундаментальной частоте N_2 .

ду колебательными состояниями N_2 с квантовыми числами v'' и v'

$$\langle v' | \mu^{\text{BF}}(R, \theta, r) | v'' \rangle = \mu^{\text{BF}}(R, \theta, r_0) \langle v' | v'' \rangle + \left. \frac{d\mu^{\text{BF}}(R, \theta, r)}{dr} \right|_{r=r_0} \langle v' | \xi | v'' \rangle + \dots, \quad (5.3)$$

где $|v''\rangle$ и $|v'\rangle$, соответственно, относятся к радиальным функциям нижнего и верхнего состояния N_2 , и ξ – смещение относительно равновесного расстояния. Так как в гармоническом приближении $\langle v' | v'' \rangle = \delta_{v', v''}$ и $\langle v'' | \xi | v' \rangle = 0$, если $|v'' - v'| = 1$, то первое слагаемое в разложении (5.3) является доминирующим в дальнем ИК диапазоне ($v' = v'' = 0$), а второе – доминирует в среднем ИК ($v' = v'' + 1 = 1$). Для моделирования столкновительно-индуцированного поглощения применялся траекторный подход с учетом колебательной моды N_2 . Ансамбль

из 60 млн. траекторий был использован для оценки корреляционной функции при 300 К, которая затем была преобразована в коэффициент поглощения при помощи преобразования Фурье. Для выполнения условия детального баланса спектр был скорректирован при помощи процедуры Шефилда

$$\mathcal{F}(\nu) = \exp\left(\frac{hc(\nu - \nu_{\text{vib}})}{2k_{\text{B}}T}\right), \quad (5.4)$$

где через ν_{vib} обозначен центр колебательной полосы [181]. На рис. 5.7 максимум фундаментальной полосы была смещена так, чтобы ее максимум совпадал с экспериментальным значением $\nu_{\text{vib}} = 2329,5 \text{ см}^{-1}$. Исходное положение отмечено вертикальной пунктирной линией. Отличие вызвано небольшим ангармонизмом потенциала N_2 в рассматриваемом диапазоне энергий. Отметим, что из-за десимметризационной поправки абсолютная интенсивность фундаментальной полосы не может быть определена. Если предположить, что внутри- и межмолекулярные моды расцеплены, интенсивность фундаментальной полосы пропорциональна матричному элементу производной дипольного момента по колебательной координате ξ [220]:

$$A = \frac{(2\pi)^4 N_L^2}{3h} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi c Q} \langle 0|\xi|1\rangle^2 \times \int \cdots \int \left| \frac{\partial \mu(0)}{\partial r} \right|^2 \exp\left(-\frac{H}{k_{\text{B}}T}\right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (5.5)$$

Радиальный матричный элемент имеет вид

$$\langle 0|\xi|1\rangle = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 m \nu_{\text{vib}}}}. \quad (5.6)$$

Полученная интенсивность A была использована для нормировки фундаментальной полосы. Было достигнуто удовлетворительное согласие смоделированных профилей при 300 К с данными экспериментальных измерений в дальнем и среднем ИК диапазонах [215–219]. На рис. 5.8 показано близкое согласие расчетного спектра $\text{N}_2\text{—Ar}$ с данными измерений в терагерцовом диапазоне, проведенными на резонаторном спектрометре [221].

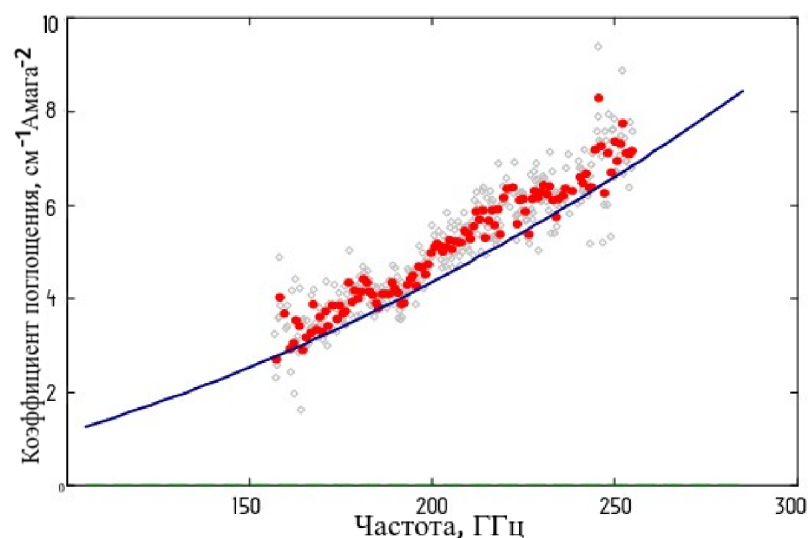


Рисунок 5.8: Спектр столкновительно-индуцированного поглощения N_2 —Ar при 300 К в терагерцовой области. Синяя линия обозначает траекторный спектр. Экспериментальные значения обозначены серыми точками, а красные точки обозначают данные, полученные путем усреднения интенсивности по трем соседним точкам по частоте.

5.4 Применение траекторных спектров столкновительно-индуцированного поглощения для моделирования спектров светимости атмосферы Титана

Как показали наблюдения «Вояджера-1» [222], основными составляющими атмосферы Титана, спутника Сатурна, являются азот (около 95%) и метан (около 4%); среди менее значительных компонент выделяют C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , HCN, HC_3N , C_6H_6 , H_2 и Ar. Атмосфера Титана достаточно плотная с приповерхностным давлением около 1.5 бар и непрозрачная, а ее рыже-вато-коричневый оттенок определяется атмосферным аэрозолем. В верхних слоях атмосферы молекулы метана и азота расщепляются под воздействием ультрафиолетового излучения и высокоэнергетических частиц, ускоренных магнитным полем Сатурна. В результате рекомбинации образуются органические вещества – нитрилы, ароматические соединения и полимерные соединения, называемые толинами, – формирующие аэрозоли [223]. Поскольку Титан менее массивен, чем Земля, его гравитационное притяжение не столь сильно удерживает газовую массу, вследствие чего его атмосфера простирается до 600 км над уровнем поверхности, что в несколько раз выше земной, для которой условная

граница – линия Кармана – находится на высоте 100 км. Вертикальная структура атмосферы Титана похожа на земную: в обеих атмосферах выделяют пять основных слоев – тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу и ионосферу. В тропосфере Титана наблюдаются погодные явления, такие как движения облачных слоев, образование дымок и метановые дожди. Поскольку метан конденсируется на больших высотах, его содержание снижено в стратосферных и более высоких слоях по сравнению с тропосферой. Метан, хоть его объемная доля и не столь велика, и другие углеродные соединения, формирующие органические аэрозоли, играют ключевую роль в радиационном балансе и приводят к существенному парниковому эффекту [224], поглощая излученную поверхностью тепловую радиацию. Высотная вариация температуры определяется величиной поглощения солнечного и теплового излучения индивидуальными молекулами, порождающими линейчатые спектры, и молекулярными парами и аэрозолем, порождающими континуальные спектры.

Максимум теплового излучения, испускаемого холодной 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 с участием основных составляющих атмосферы: $\text{N}_2\text{--N}_2$, $\text{CH}_4\text{--N}_2$, $\text{CH}_4\text{--CH}_4$, $\text{N}_2\text{--H}_2$, $\text{CH}_4\text{--H}_2$. На рис. 5.9 показаны величины и частотные зависимости СИП для перечисленных молекулярных пар. Высокая концентрация N_2 и его относительно небольшая вращательная постоянная, $B \approx 2\text{ см}^{-1}$, приводит к тому, что СИП $\text{N}_2\text{--N}_2$ является важнейшим поглотителем длинноволнового излучения в тропосфере для волновых чисел вплоть до 150 см^{-1} , тогда как СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ преобладает в диапазоне $150\text{--}450\text{ см}^{-1}$ [225]. Исследования переноса инфракрасного излучения в тропосферных и стратосферных слоях [131; 226; 227] показали, что модель Борисовой и соавторов [129] СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$, вероятно, недооценивает величину истинного индуцированного поглощения. В работах [225] и [228] была выдвинута гипотеза, что недостающее поглощение может быть вызвано отсутствием в атмосферных моделях возможных избыточных плотностей метана в верхних слоях тропосферы на низких широтах. Однако измерения, проведенные при помощи газового хроматографа/масс-спектрометра (Gas Chromatograph Mass Spectrometer/GCMS) на зонде

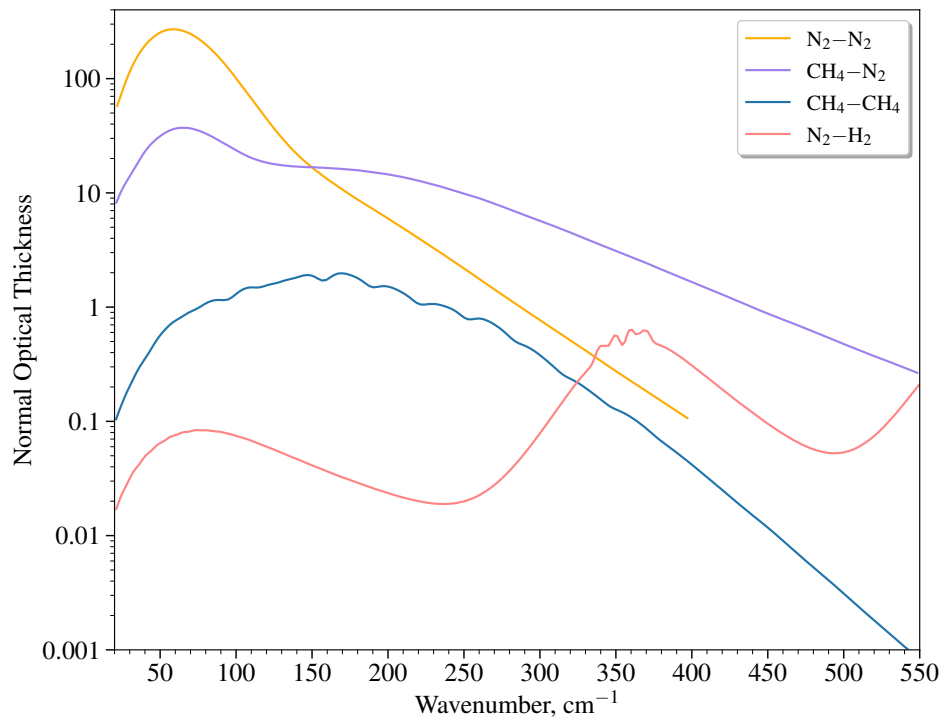


Рисунок 5.9: Оптические толщины атмосферы, показанные для отдельных компонент столкновительно-индуцированного поглощения: $\text{N}_2\text{--N}_2$, $\text{CH}_4\text{--N}_2$ (результаты расчетов, описанные в текущей Главе), $\text{CH}_4\text{--CH}_4$ [208], и $\text{N}_2\text{--H}_2$ [209] показаны отдельно. Величина СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ получена с помощью полуэмпирической модели, описанной в Разделе 5.1. Расчет оптических толщин проводился с использованием модели атмосферы, описанной в работе [67].

«Гюйгенс», не показали пересыщения метана в тропосфере на широте посадки зонда 10° ю.ш. [229]. Поэтому последующие исследования [226; 227] посчитали наиболее вероятным, что величины СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$, предсказываемые моделью [129], систематически ошибочны при температурах атмосферы Титана. В обоих исследованиях было показано, что для достижения удовлетворительного согласия модели радиационного трансфера с измерениями составного инфракрасного спектрометра (Composite Infrared Spectrometer/CIRS), установленного на аппарате Кассини, в диапазоне $150\text{--}450\text{ см}^{-1}$ необходимо применить мультипликативный коэффициент, примерно равный 1.5, к данным Борисовой и соавторов [129]. В работе [131] для поправочного коэффициента была предположена частотная зависимость, а его амплитуда, выявленная в ходе подгонки модели, оказалась приблизительно равной 1.5 в согласии с работами [226; 227]. Анализ Безара и соавторов [67] выявил, что частотная зависимость поправки, предложенной в [131], приводит к завышенной величине поглощения в

диапазоне $180\text{--}300\text{ см}^{-1}$. В результате в работе [67] предложено использовать постоянный поправочный коэффициент, значение которого было уточнено до 1.52.

Наиболее точные лабораторные измерения СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ были выполнены Бирнбаумом и соавторами [128] в диапазоне до 550 см^{-1} при 162 К и до 670 см^{-1} при 195 и 297 К. В более ранней работе [127] были экспериментально измерены спектры СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ при 126, 149, 179 и 212 К для частот $40\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Однако измерения были подвержены значительному шуму, особенно в коротковолновой части охватываемого диапазона при $350\text{--}400\text{ см}^{-1}$. В тропосферных слоях температура атмосферы Титана изменяется в диапазоне 70–94 К, а в стратосфере – от 120 до 140 К [230]. Таким образом, температура тропосферы гораздо ниже температур, охватываемых лабораторными экспериментами.

Составной инфракрасный спектрометр (CIRS) на аппарате Кассини состоит из двух интерферометров, имеющих общий телескоп и механизм сканирования. Интерферометр, работающий в дальнем инфракрасном диапазоне, охватывает спектральный диапазон $10\text{--}650\text{ см}^{-1}$ с регулируемым аподизированным спектральным разрешением от 15.5 до 0.5 см^{-1} . Учитывая время (14 января 2005 года) и местоположение (10.3° ю.ш., 167.7° в.д.) места посадки зонда «Гюйгенс», мы сосредоточились на спектрах, зарегистрированных между 2005 и 2007 годами в диапазоне широт от 20° ю. ш. до 20° с.ш.. Сезонные вариации температуры и состава атмосферы являются слабыми в рассматриваемом диапазоне широт [231], что позволяет нам использовать в атмосферной модели данные, зарегистрированные *in situ* зондом «Гюйгенс». Мы использовали две выборки спектров с разрешением 15.5 см^{-1} из работы [67], полученные при разных средних углах эмиссии – “низком” (13°) и “высоком” (59°). Это позволяет более точно разделить вклады в поглощение от тропосферного столкновительно-индуцированного поглощения и стратосферной дымки [225].

Модельные спектры светимости были получены при помощи программного обеспечения, описанного в работе [67] и включающего спектральные профили СИП $\text{N}_2\text{--N}_2$, $\text{CH}_4\text{--N}_2$, $\text{H}_2\text{--N}_2$ и $\text{CH}_4\text{--CH}_4$, а также списки линий вращательных полос молекул CO, HCN и CH_4 , колебательных полосы молекул C_4H_2 и $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ и спектры атмосферного аэрозоля. Модель атмосферы была выбрана такой же, как в работе [67] и использует данные по температуре, полученные зондом «Гюйгенс» [230], данные по содержанию метана в тропосфере из работы [232] и модель спектрального поглощения аэрозоля из работы [233]. Спектры, снятые спектрометром CIRS по лимбу на высотах 105 и 145 км в тех же широтах

и временных диапазонах [67], наложили ограничения на интенсивность поглощения аэрозоля, включая ледяные частицы HCN [131], а также на высотные профили концентраций C_4H_2 и CH_3C_2H , и были учтены в атмосферной модели.

В атмосферной модели были использованы бинарные коэффициенты поглощения для N_2-N_2 и CH_4-N_2 , описанные в этой главе. Анализ спектров светимости при “низких” (13°) и “высоких” (59°) углах излучения был выполнен с использованием бинарных коэффициентов СИП CH_4-N_2 , полученных с применением обеих десимметризационных поправок Шефильда и Фроммхольда. Полученные спектры светимости показаны на рис. 5.10. Принимая во внимание выполненное сравнение траекторных спектров СИП CH_4-N_2 с экспериментальными измерениями [127; 128], мы рассмотрели полуэмпирическую модель в форме линейной комбинации профилей

$$\alpha_{SE}(\nu, T) = \left[c_1 \mathcal{F}_{Sch}(\nu, T) + c_2 \mathcal{F}_{Fromm}(\nu, T) \right] \alpha_{cl}(\nu, T), \quad (5.7)$$

где постоянные c_1 , c_2 не зависят от частоты и температуры. В результате подгонки модели спектров светимости к измерениям CIRS были получены значения $c_1 = 0.35$ и $c_2 = 0.65$. Полученные веса согласуются с заключением, сделанным выше при сравнении с лабораторными измерениями. На рис. 5.11 показаны модельные спектры светимости, полученные с помощью полуэмпирических спектров СИП (уравнение (5.7)).

Небольшое расхождение между модельным спектром светимости и наблюдениями CIRS в области максимума при $100-200 \text{ см}^{-1}$, скорее всего, указывает на то, что используемый высотный температурный профиль, взятый из работы [230], незначительно переоценивает температуру в нижних слоях стратосферы и/или области тропопаузы. На этом основании была выполнена подгонка температурного профиля, в качестве *a priori* высотного профиля, были приняты значения, измеренные зондом «Гюйгенс». В результате подгонки был получен температурный профиль, значения которого холоднее исходного примерно на 1 К в области давлений 50–150 мбар. Полученная разница является допустимой, учитывая, что измерения зонда были сделаны лишь в одной географической локации и в одно время, в то время как спектры светимости получены усреднением в течение 3 лет по диапазону широт от 20° ю. ш. до 20° с. ш. . На рис. 5.11 показаны модельные спектры светимости, полученные с использованием полуэмпирических спектров СИП CH_4-N_2 и обновленного температурного профиля.

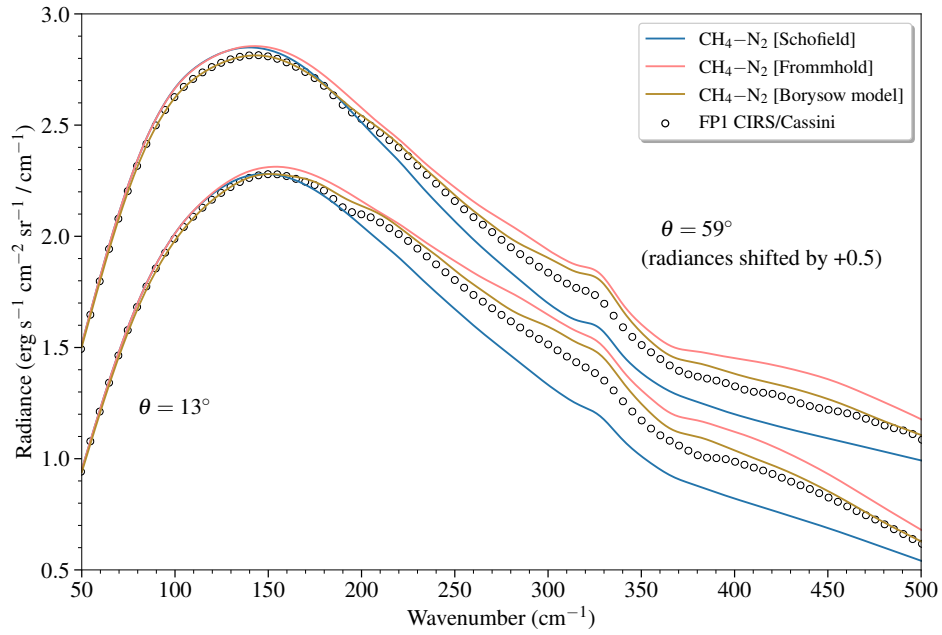


Рисунок 5.10: Инфракрасные спектры светимости при “низком” (13°) и “высоком” (59°) углах излучения. Измерения, сделанные спектрометром CIRS, обозначены кружками. Модельные спектры светимости, использующие данные по СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ из работы [129] и траекторные спектры, полученные с использованием десимметризационных поправок Шефилда и Фроммхольда, обозначены желтыми, синими и красными линиями, соответственно. 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. Небольшой пик вблизи 330 см^{-1} обусловлен эмиссионной линией метил-ацетилена ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$), а широкий пик поглощения с центром при 355 см^{-1} обусловлен линией $S_0(0) \text{ H}_2$.

Итак, рассчитанные методом классических траекторий СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ и $\text{N}_2\text{--N}_2$ вкупе с модифицированной атмосферной моделью [67] позволяют достичь наилучшего в литературе согласия с наблюдениями CIRS в диапазоне $50\text{--}500 \text{ см}^{-1}$.

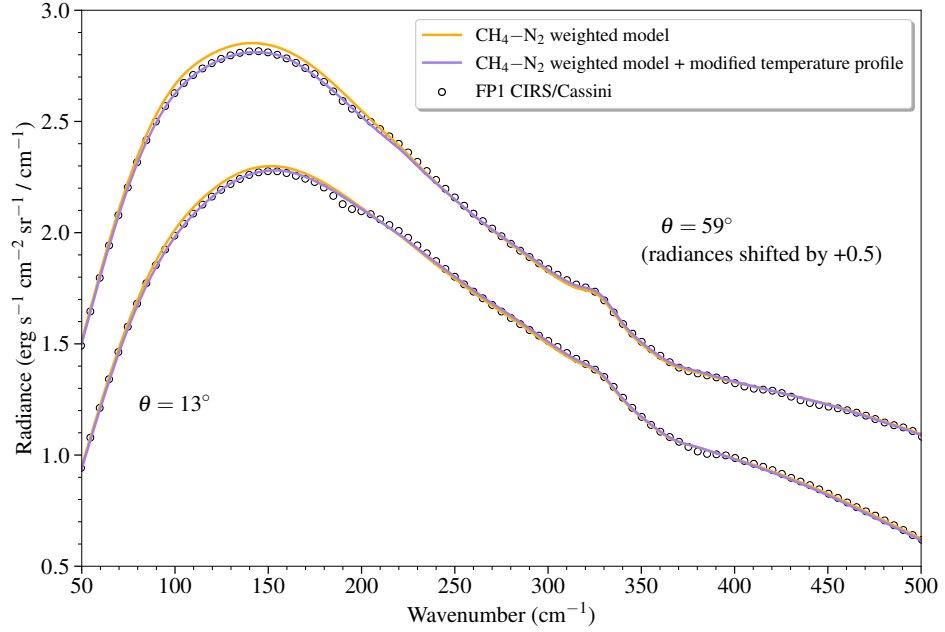


Рисунок 5.11: Инфракрасные спектры светимости при “низком” (13°) и “высоком” (59°) углах излучения. Измерения, сделанные спектрометром CIRS, обозначены кружками. Модельные спектры светимости, полученные с применением полуэмпирической модели СИП $\text{CH}_4\text{--N}_2$ по выражению (5.7), обозначены оранжевыми линиями. Модельные спектры, полученные после незначительного изменения высотного температурного профиля, представлены фиолетовыми 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.

Заключение

Основные результаты и выводы настоящей диссертационной работы состоят в следующем:

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 .

Настоящая диссертационная работа посвящена развитию методов моделирования межмолекулярных взаимодействий и их использованию для расчета столкновительно-индуцированных спектров в инфракрасном диапазоне. Проведение расчетов радиационных характеристик слабосвязанных систем требует информации о зависимости энергетических и дипольных свойств от взаимного расположения молекул весьма высокой точности. В настоящей работе предложены алгоритмические и нейросетевые методы аппроксимации поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента на основе достаточно незначительного количества опорных точек, данные для которых получены путем квантово-химических расчетов большой вычислительной сложности. В общем плане построение точных и производительных моделей функций потенциальной энергии и дипольного момента является фундаментальной научной задачей, решение которой широко востребовано для моделирования термодинамических, кинетических и спектральных свойств атомных и молекулярных систем.

Несмотря на значительное продвижение, достигнутое в задаче моделирования спектральных профилей столкновительно-индуцированного поглощения из первых принципов, некоторые аспекты требуют дальнейшего рассмотрения. Так, в настоящей работе впервые представлены результаты моделирования спектров СИП N_2-Ar с применением полномерных моделей поверхности потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, включающих зависимость от внутримолекулярной колебательной степени свободы. С точки зрения дальнейшей перспективы развиваемой схемы представляется необходимым развитие комбинированного подхода, позволяющего учитывать квантовую природу внутримолекулярных колебательных степеней свободы. Кроме того, одним из перспективных направлений при построении моделей поверхностей потенциальной энергии является подход, комбинирующий несколько наборов квантово-химических данных. Данные, полученные при помощи более вычислительно простого квантово-химического метода (например, теории функционала плотности), могут быть использованы для построения первичной модели поверхности, которая в дальнейшем корректируется при помощи более разреженного набора данных, полученного на более высоком уровне квантово-химической теории (например, методом связанных кластеров).

Список принятых в работе сокращений и обозначений

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ПИДМ – поверхность индуцированного дипольного момента

СИП – спектр столкновительно-индуцированного поглощения

CABS – дополняющий вспомогательный набор базисных функций

CCSD(T) – метод связанных кластеров с однократными и двукратными возбуждениями и неитеративным учетом трехкратных возбуждений по теории возмущений

CCSD(T)-F12 – явнокоррелированный метод связанных кластеров с однократными и двукратными возбуждениями и неитеративным учетом трехкратных возбуждений по теории возмущений

Список литературы

1. Fitting potential energy and induced dipole surfaces of the van der Waals complex $\text{CH}_4\text{--N}_2$ using non-product quadrature grids / A. A. Finenko, D. N. Chistikov, Y. N. Kalugina et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*. — 2021. — Vol. 23, no. 34. — Pp. 18475–18494.
2. Weiss S. Frame distortion as a possible mechanism for collision-induced infrared absorption // *Journal of Physical Chemistry*. — 1982. — Vol. 86, no. 3. — Pp. 429–430.
3. The quadrupole moment of cyanogen: a comparative study of collision-induced absorption in gaseous C_2N_2 , CO_2 , and mixtures with argon / I. R. Dagg, A. Anderson, S. Yan et al. // *Canadian Journal of Physics*. — 1986. — Vol. 64. — P. 1475.
4. Birnbaum G., Cohen E. R. Far infrared collision-induced absorption in gaseous methane. II. Determination of the octupole and hexadecapole moments // *Journal of Chemical Physics*. — 1975. — Vol. 62, no. 9. — Pp. 3807–3812.
5. Vigasin A. A. On the temperature variations of the integrated absorption intensity in the oxygen fundamental // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2004. — Vol. 224, no. 2. — Pp. 185–187.
6. van Mourik T., Dunning T. H. A new ab initio potential energy curve for the helium dimer // *Journal of Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 111, no. 20. — Pp. 9248–9258.
7. R12 methods in explicitly correlated molecular electronic structure theory / W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-No, E. F. Valeev // *International Reviews in Physical Chemistry*. — 2006. — Vol. 25, no. 3. — Pp. 427–468.
8. Dunning Th. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *Journal of Chemical Physics*. — 1989. — Vol. 90, no. 2. — Pp. 1007–1023.

9. Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree–Fock calculations / A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen et al. // *Chemical Physics Letters*. — 1999. — Vol. 302, no. 5. — Pp. 437–446.
10. *Truhlar D. G.* Basis-set extrapolation // *Chemical Physics Letters*. — 1998. — Vol. 294, no. 1. — Pp. 45–48.
11. *Peterson K. A., Woon D. E., Dunning Th. H. Jr.* Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reaction // *Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 100, no. 10. — Pp. 7410–7415.
12. Accuracy of atomization energies and reaction enthalpies in standard and extrapolated electronic wave function/basis set calculations / K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 112, no. 21. — Pp. 9229–9242.
13. *Shaw R. A., Hill J. G.* Midbond basis functions for weakly bound complexes // *Molecular Physics*. — 2018. — Vol. 116, no. 11. — Pp. 1460–1470.
14. *Adler T. B., Knizia G., Werner H.-J.* A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation // *Journal of Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 127, no. 22. — Pp. 221106–221106.
15. On the accuracy of explicitly correlated methods to generate potential energy surfaces for scattering calculations and clustering: application to the $\text{HCl}-\text{He}$ complex / Y. Ajili, K. Hammami, N. E. Jaidane et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*. — 2013. — Vol. 15, no. 25. — P. 10062.
16. A new ab initio potential energy surface for the collisional excitation of HCN by para- and ortho- H_2 / O. Denis-Alpizar, Y. Kalugina, T. Stoecklin et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 139, no. 22. — Pp. 224301–224301.
17. *Jensen F.* The magnitude of intramolecular basis set superposition error // *Chemical Physics Letters*. — 1996. — Vol. 261, no. 6. — Pp. 633–636.
18. *Boys S. F., Bernardi F.* The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors // *Molecular Physics*. — 1970. — Vol. 19, no. 4. — Pp. 553–566.

19. *Cohen H. D., Roothaan C. C. J.* Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems // *Journal of Chemical Physics*. — 1965. — Vol. 43, no. 10. — Pp. S34–S39.
20. *Cherepanov V. N., Kalugina Y. N., Buldakov M. A.* Interaction-induced Electric Properties of van der Waals Complexes. — 1 edition. — Springer Cham, 2017.
21. *Heck E. L., Dickinson A. S.* Transport and relaxation cross-sections for pure gases of linear molecules // *Computer Physics Communications*. — 1996. — Vol. 95, no. 2. — Pp. 190–220.
22. *Refson K., Lie G. C., Clementi E.* The effect of molecular vibrations on calculated second virial coefficients // *Journal of Chemical Physics*. — 1987. — Vol. 87, no. 6. — Pp. 3634–3638.
23. Квантовая теория углового момента и ее приложения / Д. А. Варшалович, В. К. Херсонский, Е. В. Орленко, А. Н. Москалев. — Москва: Физматлит, 2017. — Vol. 1.
24. *Rose M. E.* Elementary Theory of Angular Momentum. — New York: Wiley, 1957.
25. *Barut A. O., Raczka R.* Theory of Group Representations and Applications. — 2nd edition. — Warsaw: Polish Scientific, 1981.
26. *Fano U., Racah G.* Irreducible tensorial sets. — New York: Academic Press, 1959.
27. *Hammermesh M.* Group theory and its application to physical problems. — New York: Dover, 1989.
28. *Arfken G.* Mathematical Methods for Physicists. — 3 edition. — New York: Academic Press, 1985.
29. *Bowers M. S., Tang K. T., Toennies J. Peter.* The anisotropic potentials of He–N₂, Ne–N₂, and Ar–N₂ // *Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 88, no. 9. — Pp. 5465–5474.

30. *Munteanu C. R., Cacheiro J. L., Fernández B.* Accurate intermolecular ground state potential of the Ar–N₂ van der Waals complex // *Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121, no. 21. — Pp. 10419–10425.
31. Ab initio study of Rg–N₂ and Rg–C₂ van der Waals complexes (Rg=He, Ne, Ar) / K. Patel, P. R. Butler, A. M. Ellis, M. D. Wheeler // *Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 119, no. 2. — Pp. 909–920.
32. Pure rotational spectrum of, and potential-energy surface for, the Ar–N₂ Van der Waals complex / W. Jäger, M. C. L. Gerry, C. Bissonnette, F. R. W. McCourt // *Faraday Discussions*. — 1994. — Vol. 97. — P. 105.
33. *Henderson G., Ewing G. E.* Infra-red spectrum, structure and properties of the N₂–Ar van der Waals molecule // *Molecular Physics*. — 1974. — Vol. 27, no. 4. — Pp. 903–915.
34. *Dham A. K., McCourt F. R. W., Meath W. J.* Exchange-Coulomb model potential energy surface for the N₂–Ar interaction // *Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 103, no. 19. — Pp. 8477–8491.
35. Calculated spectra for the N₂–Ar van der Waals complex / G. Ayllón, J. Santamaría, S. Miller, J. Tennyson // *Molecular Physics*. — 1990. — Vol. 71, no. 5. — Pp. 1043–1054.
36. *Wang F., McCourt F. R. W., Le Roy R. J.* Dipole moment surfaces and the mid- and far-IR spectra of N₂–Ar // *Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 113, no. 1. — Pp. 98–106.
37. *Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G. et al.* MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs. — See <http://www.molpro.net>.
38. *Tao F.-M.* The use of midbond functions for ab initio calculations of the asymmetric potentials of He–Ne and He–Ar // *Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 98, no. 4. — Pp. 3049–3059.
39. *Bendtsen J., Rasmussen F.* High-resolution incoherent Fourier transform Raman spectrum of the fundamental band of ¹⁴N₂ // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2000. — Vol. 31, no. 5. — Pp. 433–438.

40. *Gough B.* GNU scientific library reference manual. — Network Theory Ltd., 2009.
41. *Zandbergen P., Beenakker J. J. M.* Experimental determination of the volume change on mixing for gaseous $\text{N}_2\text{--H}_2$, Ar--H_2 and Ar--N_2 between 170 and 292 K up to 100 atm // *Physica*. — 1967. — Vol. 33, no. 2. — Pp. 343–365.
42. Measurements of Interaction Second Virial Coefficients of Binary Mixtures of Inert Gases and Gases / K. Vatter, H. J. Schmidt, E. Elias, B. Schramm // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1996. — Vol. 100, no. 1. — Pp. 73–79.
43. *Brewer J., Vaughn G. W.* Measurement and Correlation of Some Interaction Second Virial Coefficients from - 125° to 50°C. I // *Journal of Chemical Physics*. — 1969. — Vol. 50, no. 7. — Pp. 2960–2968.
44. *Dunlop P. J., Biguell C. M., Robjohns H. L.* Excess and Interaction Second Virial Coefficients for Twelve Binary Gaseous Systems Containing Carbon Tetrafluoride // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1986. — Vol. 90, no. 4. — Pp. 351–353.
45. *Schmiedel H., Gehrman R., Schramm B.* Die zweiten Virialkoeffizienten verschiedener Gasmischungen im Temperaturbereich von 213 bis 475 K // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1980. — Vol. 84, no. 8. — Pp. 721–724.
46. *Crain R. W., Sonntag R. E.* The P-V-T Behavior of Nitrogen, Argon, and Their Mixtures // *Advances in Cryogenic Engineering* / Ed. by K. D. Timmerhaus. — Boston, MA: Springer US, 1966. — Pp. 379–391.
47. *Schramm B., Muller W.* Messungen des zweiten Virialkoeffizienten von Gasen und Gasmischungen bei Zimmertemperatur mit einer Expansionsapparatur // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1982. — Vol. 86, no. 2. — Pp. 110–112.
48. *Ewing M. B., Trusler J. P. M.* Interaction second acoustic virial coefficients of ($\text{N}_2\text{+Ar}$) between 90 and 373 K // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 1992. — Vol. 184, no. 3. — Pp. 437–450.

49. Excess second virial coefficients for some dilute binary gas mixtures / M. L. Martin, R. D. Trengove, K. R. Harris, P. J. Dunlop // *Australian Journal of Chemistry*. — 1982. — Vol. 35, no. 8. — Pp. 1525–1529.
50. *Schwan C.* A C++11 Template Library for Monte Carlo integration. — <https://github.com/cschwan/hep-mc>.
51. *Pack R. T.* First quantum corrections to second virial coefficients for anisotropic interactions: Simple, corrected formula // *Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 78, no. 12. — Pp. 7217–7222.
52. The atmospheric composition and structure of Jupiter and Saturn from ISO observations: a preliminary review / Th. Encrenaz, P. Drossart, H. Feuchtgruber et al. // *Planetary and Space Science*. — 1999. — Vol. 47, no. 10. — Pp. 1225–1242.
53. The C/H ratio in Jupiter from the Voyager infrared investigation / D. Gautier, B. Bezard, A. Marten et al. // *Astrophysical Journal*. — 1982. — Vol. 257. — Pp. 901–912.
54. *Catling D. C., Zahnle K. J.* The Archean atmosphere // *Science Advances*. — 2020. — Vol. 6, no. 9. — P. eaax1420.
55. *Kaltenegger L., Traub W. A., Jucks K. W.* Spectral Evolution of an Earth-like Planet // *Astrophysical Journal*. — 2007. — Vol. 658, no. 1. — Pp. 598–616.
56. Detectability of atmospheric features of Earth-like planets in the habitable zone around M dwarfs / F. Wunderlich, M. Godolt, J. L. Grenfell et al. // *Astronomy & Astrophysics*. — 2019. — Vol. 624. — P. A49.
57. *Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D.* Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications. — Elsevier.
58. Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences / J.-M. Hartmann, H. Tran, R. Armante et al. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2018. — Vol. 213. — Pp. 178–227.

59. *Dagdigian P. J.* Quantum Scattering Calculations of Transport Properties for the H-N₂ and H-CH₄ Collision Pairs // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2016. — Vol. 120, no. 40. — Pp. 7793–7799.
60. *Sahnoun E., Wiesenfeld L., Hammami K.* Potential Energy Surface for the CH₄–H₂ van der Waals Interaction // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2020. — Vol. 124, no. 16. — Pp. 3242–3248.
61. Rotational study of the CH₄–CO complex: Millimeter-wave measurements and ab initio calculations / L. A. Surin, I. V. Tarabukin, V. A. Panfilov et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143, no. 15. — P. 154303.
62. Potential energy surface, bound states, and rotational inelastic cross sections of the He–CH₄ system: A theoretical investigation / G. Calderoni, F. Cargnoni, R. Martinazzo, M. Raimondi // *Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121, no. 17. — Pp. 8261–8270.
63. Ab initio 3D potential energy and dipole moment surfaces for the CH₄–Ar complex: Collision-induced intensity and dimer content / Y. N. Kalugina, S. E. Lokshtanov, V. N. Cherepanov, A. A. Vigasin // *Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 144, no. 5. — P. 054304.
64. *Buryak I. A., Kalugina Y. N., Vigasin A. A.* Ab initio and multipolar characterisation of the induced dipole surface for CH₄–CH₄: Application to dipole-forbidden absorption in the Titan’s atmosphere // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2013. — Vol. 291. — Pp. 102–107.
65. The atmosphere of Titan: An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements / G. F. Lindal, G. E. Wood, H. B. Hotz et al. // *Icarus*. — 1983. — Vol. 53, no. 2. — Pp. 348–363.
66. *Kuiper G. P.* Titan: a Satellite with an Atmosphere. // *Astrophysical Journal*. — 1944. — Vol. 100. — P. 378.
67. *Bézard B., Vinatier S.* On the H₂ abundance and ortho-to-para ratio in Titan’s troposphere // *Icarus*. — 2020. — Vol. 344. — P. 113261.
68. Ab initio intermolecular potentials of methane, nitrogen and methane nitrogen and their use in Monte Carlo simulations of fluids and fluid mixtures /

- H. Schindler, R. Vogelsang, V. Staemmler et al. // *Molecular Physics*. — 1993. — Vol. 80, no. 6. — Pp. 1413–1429.
69. Shadman M., Yeganegi S., Ziaie F. Ab initio interaction potential of methane and nitrogen // *Chemical Physics Letters*. — 2009. — Vol. 467, no. 4. — Pp. 237–242.
 70. Theoretical investigation of the potential energy surface of the van der Waals complex CH₄-N₂ / Y. N. Kalugina, V. N. Cherepanov, M. A. Buldakov et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 131, no. 13. — P. 134304.
 71. Intermolecular potential energy surface and thermophysical properties of the CH₄-N₂ system / R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, V. Vesovic // *Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 141, no. 22. — P. 224301.
 72. Tang K. T., Toennies J. P. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients // *Journal of Chemical Physics*. — 1984. — Vol. 80, no. 8. — Pp. 3726–3741.
 73. Li X., Champagne M. H., Hunt K. L. C. Long-range, collision-induced dipoles of T_d-D_{∞h} molecule pairs: Theory and numerical results for CH₄ or CF₄ interacting with H₂, N₂, CO₂, or CS₂ // *Journal of Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 109, no. 19. — Pp. 8416–8425.
 74. Dipole moment surface of the van der Waals complex CH₄-N₂ / N. Zvereva-Loëte, Y. N. Kalugina, V. Boudon et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 133, no. 18. — Pp. 184302–184302.
 75. Chen Q., Ping J., Wang F. Group Representation Theory for Physicists. — 2 edition. — World Scientific, 2002.
 76. Longuet-Higgins H. C. The symmetry groups of non-rigid molecules // *Molecular Physics*. — 1963. — Vol. 6, no. 5. — Pp. 445–460.
 77. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. — 2 edition. — М: Мир, Научный мир, 2004.
 78. Balasubramanian K. The symmetry groups of nonrigid molecules as generalized wreath products and their representations // *Journal of Chemical Physics*. — 1980. — Vol. 72, no. 1. — Pp. 665–677.

79. Permutation-inversion groups for dimers / J. A. Odutola, D. L. Alvis, C. W. Curtis, T. R. Dyke // *Molecular Physics*. — 1981. — Vol. 42, no. 2. — Pp. 267–282.
80. *Bunker P. R., Jensen Per.* Spherical top molecules and the molecular symmetry group // *Molecular Physics*. — 1999. — Vol. 97, no. 1. — Pp. 255–264.
81. *Harter W. G.* Principles of Symmetry, Dynamics, and Spectroscopy. — John Wiley & Sons, 1993.
82. Equivalent rotations associated with the permutation inversion group revisited: symmetry projection of the rovibrational functions of methane / O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal // *Molecular Physics*. — 2011. — Vol. 109, no. 5. — Pp. 797–812.
83. *Schmiedt H., Jensen P., Schlemmer S.* Rotation-vibration motion of extremely flexible molecules - The molecular superrotor // *Chemical Physics Letters*. — 2017. — Vol. 672. — Pp. 34–46.
84. *Wormer P. E. S.* Tetrahedral harmonics revisited // *Molecular Physics*. — 2001. — Vol. 99, no. 23. — Pp. 1973–1980.
85. *Fox K., Ozier I.* Construction of Tetrahedral Harmonics // *Journal of Chemical Physics*. — 1970. — Vol. 52, no. 10. — Pp. 5044–5056.
86. *Lemus R.* Quantum Numbers and the Eigenfunction Approach to Obtain Symmetry Adapted Functions for Discrete Symmetries // *Symmetry*. — 2012. — Vol. 4, no. 4. — Pp. 667–685.
87. *Rist C., Faure A.* A Monte Carlo error estimator for the expansion of rigid-rotor potential energy surfaces // *Journal of Mathematical Chemistry*. — 2012. — Vol. 50, no. 3. — Pp. 588–601.
88. *Lebedev V. I.* Quadratures on a sphere // *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*. — 1976. — Vol. 16, no. 2. — Pp. 10–24.
89. *Murray C. W., Handy N. C., Laming G. J.* Quadrature schemes for integrals of density functional theory // *Molecular Physics*. — 1993. — Vol. 78, no. 4. — Pp. 997–1014.

90. Wang X.-G., Carrington Jr T. Using Lebedev grids, sine spherical harmonics, and monomer contracted basis functions to calculate bending energy levels of HF trimer // *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*. — 2003. — Vol. 2, no. 04. — Pp. 599–608.
91. McLaren A. D. Optimal Numerical Integration on a Sphere // *Mathematics of Computation*. — 1963. — Vol. 17, no. 84. — Pp. 361–383.
92. Sobolev S. L. Cubature formulas on the sphere invariant under finite groups of rotations // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. — 1962. — Vol. 146. — Pp. 310–313.
93. Sternberg S. Group Theory and Physics. — Cambridge University Press, Cambridge, 1994. — P. 12.
94. Gräf M. Efficient algorithms for the computation of optimal quadrature points on Riemannian manifolds: PhD dissertation / Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Germany. — 2013.
95. Gräf M. Quadrature rules invariant under finite groups on manifolds. — <https://homepage.univie.ac.at/manuel.graef/quadrature.php>.
96. Karimi-Jafari M. H., Maghari A. An Ab Initio Intermolecular Potential Energy Surface for the F₂ Dimer // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2007. — Vol. 111, no. 27. — Pp. 6077–6083.
97. Explicit correlation treatment of the potential energy surface of CO₂ dimer / Y. N. Kalugina, I. A. Buryak, Y. Ajili et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 140, no. 23. — P. 234310.
98. Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane ¹²CH₄ in the region from 0 to 4800 cm⁻¹ / S. Albert, S. Bauerecker, V. Boudon et al. // *Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 356, no. 1-3. — Pp. 131–146.
99. Klopper W. Highly accurate coupled-cluster singlet and triplet pair energies from explicitly correlated calculations in comparison with extrapolation techniques // *Molecular Physics*. — 2001. — Vol. 99, no. 6. — Pp. 481–507.

100. *Weigend F., Köhn A., Hättig C.* Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations // *Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 116, no. 8. — Pp. 3175–3183.
101. *Buckingham A. D.* Basic Theory of Intermolecular Forces: Applications to Small Molecules // *Intermolecular interactions: from diatomics to biopolymers* / Ed. by B. Pullman. — Wiley, 1978. — P. 447.
102. Long-range, collision-induced hyperpolarizabilities of atoms or centrosymmetric linear molecules: Theory and numerical results for pairs containing H or He / X. Li, K. L. C. Hunt, J. Pipin, D. M. Bishop // *Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 105, no. 24. — Pp. 10954–10968.
103. *Bohr J. E., Hunt K. L. C.* Dipoles induced by long-range interactions between centrosymmetric linear molecules: Theory and numerical results for $\text{H}_2\text{--H}_2$, $\text{H}_2\text{--N}_2$, and $\text{N}_2\text{--N}_2$ // *Journal of Chemical Physics*. — 1987. — Vol. 87, no. 7. — Pp. 3821–3832.
104. *Margoliash D. J., Meath W. J.* Pseudospectral dipole oscillator strength distributions and some related two body interaction coefficients for H, He, Li, N, O, H_2 , N_2 , O_2 , NO, N_2O , H_2O , NH_3 , and CH_4 // *Journal of Chemical Physics*. — 1978. — Vol. 68, no. 4. — Pp. 1426–1431.
105. *Maroulis G.* Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N_2 // *Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 118, no. 6. — Pp. 2673–2687.
106. *Kalugina Y. N., Cherepanov V. N.* Multipole electric moments and higher polarizabilities of molecules: methodology and some results of ab initio calculations // *Atmospheric and Oceanic Optics*. — 2015. — Vol. 28, no. 5. — Pp. 406–414.
107. *Maroulis G.* Electric dipole hyperpolarizability and quadrupole polarizability of methane from finite-field coupled cluster and fourth-order many-body perturbation theory calculations // *Chemical Physics Letters*. — 1994. — Vol. 226, no. 3. — Pp. 420–426.

108. *Maroulis G.* Dipole-quadrupole and dipole-octopole polarizability for CH₄ and CF₄ // *Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 105, no. 18. — Pp. 8467–8468.
109. *Huiszoon C.* Ab initio calculations of multipole moments, polarizabilities and isotropic long range interaction coefficients for dimethylether, methanol, methane, and water // *Molecular Physics*. — 1986. — Vol. 58, no. 5. — Pp. 865–885.
110. *Mason D. McA, Eakin B. E.* Compressibility factor of fuel gases at 60° F and 1 atm // *Journal of Chemical and Engineering Data*. — 1961. — Vol. 6, no. 4. — Pp. 499–504.
111. *Ng H.* : Master's thesis / University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada. — 1971.
112. *Roe D. R.* Thermodynamic properties of gases and gas mixtures at low temperatures and high pressures: PhD dissertation / Imperial College, London, UK. — 1972.
113. GERG Technical Monograph TM2 / M. Jaeschke, S. Audibert, P. van Caneghem et al. — Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 1988.
114. Virial coefficients of gas-mixtures in the nitrogen-methane system according to the Burnett method: Use of the new data-processing / E. M. Didovicher, V. I. Zhdanov, S. L. Parnovskii, M. S. Rozhnov // *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. — 1989. — Vol. 63, no. 1. — Pp. 189–195.
115. Second virial coefficients of gas mixtures of hydrocarbons, carbon dioxide, hydrogen with nitrogen and argon / E. S. Lopatinskii, M. S. Rozhnov, V. I. Zhdanov et al. // *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. — 1991. — Vol. 65, no. 8. — Pp. 2060–2065.
116. *Ababio B. D., McElroy P. J., Williamson C. J.* Second and third virial coefficients for (methane + nitrogen) // *Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2001. — Vol. 33, no. 4. — Pp. 413–421.
117. *Russell A. J., Spackman M. A.* Vibrational averaging of electrical properties // *Molecular Physics*. — 1995. — Vol. 84, no. 6. — Pp. 1239–1255.

118. Bishop D. M., Gu F. L., Cybulski S. M. Static and dynamic polarizabilities and first hyperpolarizabilities for CH₄, CF₄, and CCl₄ // *Journal of Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 109, no. 19. — Pp. 8407–8415.
119. Gruszka M., Borysow A. Spectral moments of collision-induced absorption of CO₂ pairs: The role of the intermolecular potential // *Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 101, no. 5. — Pp. 3573–3580.
120. Gruszka M., Borysow A. New analysis of the spectral moments of collision induced absorption in gaseous N₂ and CO₂ // *Molecular Physics*. — 1996. — Vol. 88, no. 5. — Pp. 1173–1185.
121. Schofield P. Space-Time Correlation Function Formalism for Slow Neutron Scattering // *Physical Review Letters*. — 1960. — Vol. 4, no. 5. — Pp. 239–240.
122. 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 / D. N. Chistikov, A. A. Finenko, S. E. Loksh-tanov et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2019. — Vol. 151, no. 19. — P. 194106.
123. CO₂–CO₂ and CO₂–Ar continua at millimeter wavelengths / T. A. Odintsova, E. A. Serov, A. A. Balashov et al. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2021. — Vol. 258. — P. 107400.
124. Hartmann J. M., Boulet C., Jacquemart D. Molecular dynamics simulations for CO₂ spectra. II. The far infrared collision-induced absorption band // *Journal of Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 134, no. 9. — Pp. 094316–094316.
125. Bussery-Honvault B., Hartmann J.-M. Ab initio calculations for the far infrared collision induced absorption by N₂ gas // *Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 140, no. 5. — P. 054309.
126. Hartmann J. M., Boulet C., Toon G. C. Collision-induced absorption by N₂ near 2.16 μm: Calculations, model, and consequences for atmospheric remote sensing // *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*. — 2017. — Vol. 122, no. 4. — Pp. 2419–2428.

127. Collision-induced absorption in gaseous mixtures of nitrogen and methane. / I. R. Dagg, A. Anderson, S. Yan et al. // *Canadian Journal of Physics*. — 1986. — Vol. 64. — Pp. 1467–1474.
128. *Birnbaum G., Borysow A., Buechele A.* Collision-induced absorption in mixtures of symmetrical linear and tetrahedral molecules: Methane-nitrogen // *Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 99, no. 5. — Pp. 3234–3243.
129. *Borysow A., Tang C.* Far Infrared CIA Spectra of N₂–CH₄ Pairs for Modeling of Titan’s Atmosphere // *Icarus*. — 1993. — Vol. 105, no. 1. — Pp. 175–183.
130. *Borysow A.* Программное обеспечение на FORTRAN и спектры столкновительно-индуцированного поглощения молекулярных пар для моделирования планетных атмосфер и звездных оболочек. — <https://www.astro.ku.dk/~aborysow/programs/>.
131. *Anderson C. M., Samuelson R. E.* Titan’s aerosol and stratospheric ice opacities between 18 and 500 μm : Vertical and spectral characteristics from Cassini CIRS // *Icarus*. — 2011. — Vol. 212, no. 2. — Pp. 762–778.
132. *Collins M. A.* Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics // *Theoretical Chemistry Accounts*. — 2002. — Pp. 313–324.
133. Interpolating moving least-squares methods for fitting potential energy surfaces: Applications to classical dynamics calculations / Y. Guo, A. Kawano, D. L. Thompson et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121, no. 11. — Pp. 5091–5097.
134. *Ho T.-S., Rabitz H.* Reproducing kernel Hilbert space interpolation methods as a paradigm of high dimensional model representations: Application to multidimensional potential energy surface construction // *Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 119, no. 13. — Pp. 6433–6442.
135. *Qu C., Yu Q., Bowman J. M.* Permutationally Invariant Potential Energy Surfaces // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 2018. — Vol. 69. — Pp. 151–175.
136. Permutationally invariant polynomial regression for energies and gradients, using reverse differentiation, achieves orders of magnitude speed-up with high

- precision compared to other machine learning methods / P. L. Houston, C. Qu, A. Nandi et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2022. — Vol. 156, no. 4. — P. 044120.
137. *Behler J.* Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations // *Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145, no. 17. — P. 170901.
 138. SchNet –A deep learning architecture for molecules and materials / K. T. Schütt, H. E. Sauceda, P. J. Kindermans et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 148, no. 24. — P. 241722.
 139. *Unke O. T., Muwly M.* PhysNet: A Neural Network for Predicting Energies, Forces, Dipole Moments, and Partial Charges // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2019. — Vol. 15, no. 6. — Pp. 3678–3693.
 140. *Li Y., Zhai Y., Li H.* MLRNet: Combining the Physics-Motivated Potential Models with Neural Networks for Intermolecular Potential Energy Surface Construction // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2023. — Vol. 19, no. 5. — Pp. 1421–1431.
 141. Explicitly correlated MRCI-F12 potential energy surfaces for methane fit with several permutation invariant schemes and full-dimensional vibrational calculations / M. Majumder, S. E. Hegger, R. Dawes et al. // *Molecular Physics*. — 2015. — Vol. 113, no. 13-14. — Pp. 1823–1833.
 142. *Jiang B., Guo H.* Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces // *Journal of Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 139, no. 5. — Pp. 054112–054112.
 143. Many-Body Permutationally Invariant Polynomial Neural Network Potential Energy Surface for N₄ / J. Li, Z. Varga, D. G. Truhlar, H. Guo // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2020. — Vol. 16, no. 8. — Pp. 4822–4832.
 144. *Kolmogorov A. N.* On the representation of continuous functions of many variables by superposition of continuous functions of one variable and addition // *Doklady Akademii Nauk*. — Vol. 114. — Russian Academy of Sciences, 1957. — Pp. 953–956.
 145. *Hornik K.* Approximation capabilities of multilayer feedforward networks // *Neural Networks*. — 1991. — Vol. 4, no. 2. — Pp. 251–257.

146. *Gorban A. N.* Approximation of continuous functions of several variables by an arbitrary nonlinear continuous function of one variable, linear functions, and their superpositions // *Applied Mathematics Letters*. — 1998. — Vol. 11, no. 3. — Pp. 45–49.
147. On rectified linear units for speech processing / M.D. Zeiler, M. Ranzato, R. Monga et al. // 2013 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing. — 2013. — Pp. 3517–3521.
148. *Ramachandran P., Zoph B., Le Q. V.* Searching for Activation Functions. — 2017. — P. arXiv:1710.05941.
149. *Braams B. J., Bowman J. M.* Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality // *International Reviews in Physical Chemistry*. — 2009. — Vol. 28, no. 4. — Pp. 577–606.
150. *Li J., Jiang B., Guo H.* Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. II. Four-atom systems // *Journal of Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 139, no. 20. — Pp. 204103–204103.
151. *Xie Z., Bowman J. M.* Permutationally Invariant Polynomial Basis for Molecular Energy Surface Fitting via Monomial Symmetrization // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2010. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 26–34.
152. Global ab initio ground-state potential energy surface of N_4 / Y. Paukku, K. R. Yang, Z. Varga, D. G. Truhlar // *Journal of Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 139, no. 4. — Pp. 044309–044309.
153. *Conte R., Qu C., Bowman J. M.* Permutationally invariant fitting of many-body, non-covalent interactions with application to three-body methane–water–water // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2015. — Vol. 11, no. 4. — Pp. 1631–1638.
154. Full-dimensional, high-level ab initio potential energy surfaces for $H_2(H_2O)$ and $H_2(H_2O)_2$ with application to hydrogen clathrate hydrates / Z. Homayoon, R. Conte, C. Qu, J. M. Bowman // *Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143, no. 8. — P. 084302.

155. Full-Dimensional Quantum Dynamics of SiO in Collision with H₂ / B. Yang, P. Zhang, C. Qu et al. // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2018. — Vol. 122, no. 6. — Pp. 1511–1520.
156. An improved potential energy surface and multi-temperature quasiclassical trajectory calculations of N₂+N₂ dissociation reactions / J. D. Bender, P. Valentini, I. Nompelis et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143, no. 5. — P. 054304.
157. Delving Deep into Rectifiers: Surpassing Human-Level Performance on ImageNet Classification / K. He, X. Zhang, S. Ren, J. Sun // Proceedings of the IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV). — 2015.
158. Nocedal J., Wright S. J. Numerical optimization. Springer Series in Operations Research. — Springer Verlag: Berlin, 1999.
159. Choosing the right molecular machine learning potential / M. Pinheiro, F. Ge, N. Ferré et al. // *Chemical Science*. — 2021. — Vol. 12. — Pp. 14396–14413.
160. Partridge H., Schwenke D. W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // *Journal of Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 106, no. 11. — Pp. 4618–4639.
161. Montavon G, Orr G, Müller K. Neural networks: tricks of the trade. — Springer Verlag, 2012. — Vol. 7700 of *Lecture Notes in Computer Science Series (LNCS)*.
162. PyTorch: An Imperative Style, High-Performance Deep Learning Library / A. Paszke, S. Gross, F. Massa et al. // Advances in Neural Information Processing Systems 32. — Curran Associates, Inc., 2019. — Pp. 8024–8035.
163. Guennebaud G., Jacob B. Eigen v3. — <http://eigen.tuxfamily.org>. — 2010.
164. Goodman J., Weare J. Ensemble samplers with affine invariance // *Communications in Applied Mathematics and Computational Science*. — 2010. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 65–80.
165. Nelder J. A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // *Computer Journal*. — 1965. — Vol. 7, no. 4. — Pp. 308–313.

166. *Christen J.* A general purpose scale-independent MCMC algorithm: technical report I-07-16 / CIMAT, Guanajuato. — 2007.
167. A highly accurate ab initio potential energy surface for methane / A. Owens, S. N. Yurchenko, A. Yachmenev et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145, no. 10. — P. 104305.
168. Machine learning of accurate energy-conserving molecular force fields / S. Chmiela, A. Tkatchenko, H. E. Sauceda et al. // *Science Advances*. — 2017. — Vol. 3, no. 5. — P. e1603015.
169. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, no. 18. — Pp. 3865–3868.
170. *Tkatchenko A., Scheffler M.* Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 102, no. 7. — P. 073005.
171. *Chmiela S.* MD17 dataset. — <http://quantum-machine.org/gdml/#datasets>.
172. *Christensen A. S., von Lilienfeld A. O.* On the role of gradients for machine learning of molecular energies and forces // *Machine Learning: Science and Technology*. — 2020. — Vol. 1, no. 4. — P. 045018.
173. The graph neural network model / F. Scarselli, M. Gori, A. C. Tsoi et al. // *IEEE transactions on neural networks*. — 2008. — Vol. 20, no. 1. — Pp. 61–80.
174. Neural Message Passing for Quantum Chemistry / J. Gilmer, S. S. Schoenholz, P. F. Riley et al. // Proceedings of the 34th International Conference on Machine Learning / Ed. by D. Precup, Y. W. Teh. — Vol. 70 of *Proceedings of Machine Learning Research*. — PMLR, 2017. — Pp. 1263–1272.
175. Quantum-chemical insights from deep tensor neural networks / K. T. Schütt, F. Arbabzadah, S. Chmiela et al. // *Nature Communications*. — 2017. — Vol. 8. — P. 13890.
176. Gated Graph Sequence Neural Networks / Y. Li, D. Tarlow, M. Brockschmidt, R. Zemel // *arXiv e-prints*. — 2015. — P. arXiv:1511.05493.

177. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials / S. Batzner, A. Musaelian, L. Sun et al. // *Nature Communications*. — 2022. — Vol. 13, no. 1. — P. 2453.
178. Trajectory-based Simulation of Far-infrared Collision-induced Absorption Profiles of CH₄-N₂ for Modeling Titan's Atmosphere / A. A. Finenko, B. Bézard, I. E. Gordon et al. // *Astrophysical Journal Supplement Series*. — 2022. — Vol. 258, no. 2. — P. 33.
179. *McQuarrie D.* Statistical Mechanics. — Harper & Row, 1976.
180. *Gordon R. G.* Correlation Functions for Molecular Motion // Advances in Magnetic Resonance / Ed. by J. S. Waugh. — Academic Press, 1968. — Vol. 3 of *Advances in Magnetic and Optical Resonance*. — Pp. 1–42.
181. *Frommhold L.* Collision Induced Absorption in Gases. — Cambridge University Press, 2006.
182. *Barocchi F., Moraldi M., Zoppi M.* “Almost classical” many-body systems: The quantum-mechanical corrections to the moments of a general spectrum // *Physical Review A*. — 1982. — Vol. 26, no. 4. — Pp. 2168–2177.
183. *Berens P. H., White S. R., Wilson K. R.* Molecular dynamics and spectra. II. Diatomic Raman // *Journal of Chemical Physics*. — 1981. — Vol. 75, no. 2. — Pp. 515–529.
184. *Bader J. S., Berne B. J.* Quantum and classical relaxation rates from classical simulations // *Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 100, no. 11. — Pp. 8359–8366.
185. *Egelstaff P. A.* Neutron scattering studies of liquid diffusion // *Advances in Physics*. — 1962. — Vol. 11, no. 43. — Pp. 203–232.
186. *Borysow A., Moraldi M.* On the symmetrization of rotational spectra for freely rotating linear molecules // *Molecular Physics*. — 1994. — Vol. 82, no. 6. — Pp. 1277–1279.
187. *Paul R.* Time-dependent response and autocorrelation functions within the Moyal dynamic description // *Physical Review A*. — 1981. — Vol. 23, no. 3. — Pp. 999–1007.

188. *Goldstein H., Poole C. P., Safko J. L.* Classical Mechanics. — Addison Wesley Publishing Company, San Francisco, 2001.
189. SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers / A. C. Hindmarsh, P. N. Brown, K. E. Grant et al. // *ACM Transactions on Mathematical Software*. — 2005. — Vol. 31, no. 3. — P. 363–396.
190. 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 / D. N. Chistikov, A. A. Finenko, Y. N. Kalugina et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2021. — Vol. 155, no. 6. — P. 064301.
191. *Rao K. R., Yip P.* Discrete Cosine Transform. Algorithms, Advantages, Applications. — Academic Press, 1990.
192. *Weisstein E. W.* Apodization Function From MathWorld – A Wolfram Web Resource. — <http://mathworld.wolfram.com/ApodizationFunction.html>.
193. *Cleveland W. S.* Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots // *Journal of the American Statistical Association*. — 1979. — Vol. 74, no. 368. — Pp. 829–836.
194. *van Kranendonk J., Gass D. M.* Theory of the line shape in quadrupole-induced infrared spectra // *Canadian Journal of Physics*. — 1973. — Vol. 51. — P. 2428.
195. Effect of stable and metastable dimers on collision-induced rototranslational spectra: Carbon dioxide - rare gas mixtures / D. V. Oparin, N. N. Filippov, I. M. Grigoriev, A. P. Kouzov // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2017. — Vol. 196. — Pp. 87–93.
196. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database / I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves et al. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2022. — Vol. 277. — P. 107949.
197. Continuum absorption of millimeter waves in nitrogen / E. A. Serov, A. A. Balashov, M. Yu. Tretyakov et al. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2020. — Vol. 242. — P. 106774.

198. *Arthurs A. M., Dalgarno A.* The Theory of Scattering by a Rigid Rotator // *Proceedings of the Royal Society of London Series A.* — 1960. — Vol. 256, no. 1287. — Pp. 540–551.
199. *Hutson J. M., Le Sueur C. R.* MOLSCAT: A program for non-reactive quantum scattering calculations on atomic and molecular collisions // *Computer Physics Communications.* — 2019. — Pp. 9–18.
200. *Alexander M. H., Manolopoulos D. E., Werner H.-J. et al.* HIBRIDON 4.3.7. — <https://www2.chem.umd.edu/groups/alexander/hibridon/hib43/>. — 2011.
201. *Schaefer J., McKellar A. R. W.* Faint features of the rotational $S_0(0)$ and $S_0(1)$ transitions of H_2 . A comparison of calculations and measurements at 77 K // *Zeitschrift fur Physik D Atoms Molecules Clusters.* — 1990. — Vol. 15, no. 1. — Pp. 51–65.
202. *McKellar A. R. W., Schaefer J.* Far-infrared spectra of hydrogen dimers: Comparisons of experiment and theory for $(H_2)_2$ and $(D_2)_2$ at 20 K // *Journal of Chemical Physics.* — 1991. — Vol. 95, no. 5. — Pp. 3081–3091.
203. Infrared absorption by collisional H_2 -He complexes at temperatures up to 9000 K and frequencies from 0 to 20 000 cm^{-1} / M. Abel, L. Frommhold, X. Li, K. L. C. Hunt // *Journal of Chemical Physics.* — 2012. — Vol. 136, no. 4. — Pp. 044319–044319.
204. Collision-induced absorption in the rototranslational band of dense hydrogen gas / M. Gustafsson, L. Frommhold, D. Bailly et al. // *Journal of Chemical Physics.* — 2003. — Vol. 119, no. 23. — Pp. 12264–12270.
205. *Gustafsson M., Frommhold L.* Infrared absorption by H_2 -Ar collisional complexes and the anisotropy of the intermolecular interaction potential // *Physical Review A.* — 2006. — Vol. 74, no. 5. — P. 054703.
206. *Borysow A., Frommhold L.* Collision-induced Rototranslational Absorption Spectra of N_2 - N_2 Pairs for Temperatures from 50 to 300 K // *Astrophysical Journal.* — 1986. — Vol. 311. — P. 1043.
207. *Borysow A., Frommhold L.* Theoretical Collision-induced Rototranslational Absorption Spectra for the Outer Planets: H_2 - CH_4 Pairs // *Astrophysical Journal.* — 1986. — Vol. 304. — P. 849.

208. *Borysow A., Frommhold L.* Collision-induced Rototranslational Absorption Spectra of CH₄—CH₄ Pairs at Temperatures from 50 to 300 K // *Astrophysical Journal*. — 1987. — Vol. 318. — P. 940.
209. *Borysow A., Frommhold L.* Theoretical Collision-induced Rototranslational Absorption Spectra for Modeling Titan's Atmosphere: H₂—N₂ Pairs // *Astrophysical Journal*. — 1986. — Vol. 303. — P. 495.
210. Quantum mechanical calculation of the collision-induced absorption spectra of N₂—N₂ with anisotropic interactions / T. Karman, E. Miliordos, K. L. C. Hunt et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 142, no. 8. — Pp. 1–12.
211. *Gruszka M., Borysow A.* Computer simulation of the far infrared collision induced absorption spectra of gaseous CO₂ // *Molecular Physics*. — 1998. — Vol. 93, no. 6. — Pp. 1007–1016.
212. Progress in the measurement of temperature-dependent N₂—N₂ collision-induced absorption and H₂-broadening of cold and hot CH₄ / K. Sung, E. Wishnow, M. Venkataraman et al. // AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts #48. — Vol. 48 of *AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts*. — 2016. — P. 424.11.
213. *Hutson J. M.* An introduction to the dynamics of Van der Waals molecules // *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*. — 1991. — Vol. 1. — Pp. 1–45.
214. *Le Roy R. J., Van Kranendonk J.* Anisotropic intermolecular potentials from an analysis of spectra of H₂- and D₂-inert gas complexes // *Journal of Chemical Physics*. — 1974. — Vol. 61, no. 11. — Pp. 4750–4769.
215. *Dore P., Filabozzi A.* On the nitrogen-induced far-infrared absorption spectra // *Canadian Journal of Physics*. — 1987. — Vol. 65. — Pp. 90–93.
216. *Moreau G.* Étude en température et modélisation de l'absorption induite par collision dans les régions des bandes fondamentales pour les mélanges des gaz N₂—Ar et O₂: Ph.D. thesis / Université de Rennes. — 1999.
217. *Buontempo U., Filabozzi A., Maselli P.* Collision induced fundamental band of N₂ and N₂—Ar mixtures // *Molecular Physics*. — 1989. — Vol. 67, no. 3. — Pp. 517–523.

218. Reddy S. P., Cho C. W. Induced infrared absorption of nitrogen and nitrogen - foreign gas mixtures // *Canadian Journal of Physics*. — 1965. — Vol. 43. — Pp. 2331–2343.
219. Shapiro M. M., Gush H. P. The collision-induced fundamental and first overtone bands of oxygen and nitrogen // *Canadian Journal of Physics*. — 1966. — Vol. 44. — P. 949.
220. Van Kranendonk J. // *Physica*. — 1957. — Vol. 23. — P. 825.
221. Galanina T. A., Tretyakov M. Yu. Неопубликованные материалы. — 2023.
222. Interior and Surface of Titan / D. M. Hunten, M. G. Tomasko, F. M. Flasar et al. // *Saturn* / Ed. by T. Gehrels, N. Shapley Matthews. — Univ. Arizona Press, Tucson, 1984. — Pp. 671–759.
223. The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere / J. H. Waite, D. T. Young, T. E. Cravens et al. // *Science*. — 2007. — Vol. 316, no. 5826. — P. 870.
224. Lorenz R. D., McKay C. P., Lunine J. I. Photochemically-induced collapse of Titan's atmosphere // *Science*. — 1997. — Vol. 275. — Pp. 642–644.
225. Samuelson R. E., Nath N. R., Borysow A. Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan's troposphere // *Planetary and Space Science*. — 1997. — Vol. 45, no. 8. — Pp. 959–980.
226. Heat balance in Titan's atmosphere / M. G. Tomasko, B. Bézard, L. Dose et al. // *Planetary and Space Science*. — 2008. — Vol. 56, no. 5. — Pp. 648–659.
227. de Kok R., Irwin P. G. J., Teanby N. A. Far-infrared opacity sources in Titan's troposphere reconsidered // *Icarus*. — 2010. — Vol. 209, no. 2. — Pp. 854–857.
228. Courtin Régis, Gautier Daniel, McKay Christopher P. Titan's thermal emission spectrum: Reanalysis of the Voyager infrared measurements. // *Icarus*. — 1995. — Vol. 114, no. 1. — Pp. 144–162.
229. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe / H. B. Niemann, S. K. Atreya, S. J. Bauer et al. // *Nature*. — 2005. — Vol. 438, no. 7069. — Pp. 779–784.

230. In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment / M. Fulchignoni, F. Ferri, F. Angrilli et al. // *Nature*. — 2005. — Vol. 438, no. 7069. — Pp. 785–791.
231. *Bézard B., Vinatier S., Achterberg R. K.* Seasonal radiative modeling of Titan's stratospheric temperatures at low latitudes // *Icarus*. — 2018. — Vol. 302. — Pp. 437–450.
232. Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment / H. B. Niemann, S. K. Atreya, J. E. Demick et al. // *Journal of Geophysical Research (Planets)*. — 2010. — Vol. 115, no. E12. — P. E12006.
233. Vertical structure and optical properties of Titan's aerosols from radiance measurements made inside and outside the atmosphere / L. R. Doose, E. Karkoschka, M. G. Tomasko, C. M. Anderson // *Icarus*. — 2016. — Vol. 270. — Pp. 355–375.
234. *van der Avoird A., Wormer P. E. S., Moszynski R.* From Intermolecular Potentials to the Spectra of van der Waals Molecules, and Vice Versa // *Chemical Reviews*. — 1994. — Vol. 94. — Pp. 1931–1974.
235. *Lax P. D.* Linear Algebra and Its Applications. — 2 edition. — John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, 2007.

Приложение А

Метод собственных функций

Пусть $G = \{g_1, \dots, g_{|G|}\}$ – группа конечного порядка $|G|$. Сумма всех элементов, принадлежащих одному классу сопряженности K_i , называется классовым оператором $\mathcal{K}_i$. Пусть i -ый класс сопряженности имеет $|K_i|$ элементов $K_i = \{g_1^{(i)}, \dots, g_{|K_i|}^{(i)}\}$, тогда соответствующий классовый оператор $\mathcal{K}_i$ определяется как

$$\mathcal{K}_i = \sum_{\beta=1}^{|K_i|} g_{\beta}^{(i)}. \quad (\text{A.1})$$

Классовые операторы обладают несколькими важными свойствами, широко используемыми в теории представлений. Во-первых, классовые операторы коммутируют с любым элементом g_{α} группы G :

$$[g_{\alpha}, \mathcal{K}_i] = 0. \quad (\text{A.2})$$

Во-вторых, вследствие (A.2) классовые операторы коммутируют друг с другом

$$[\mathcal{K}_i, \mathcal{K}_j] = 0, \quad \forall i, j. \quad (\text{A.3})$$

Произведение классовых операторов замкнуто относительно группового умножения

$$\mathcal{K}_i \mathcal{K}_j = \sum_l C_{ij}^l \mathcal{K}_l. \quad (\text{A.4})$$

Следовательно, классовые операторы $\mathcal{K}_i$ образуют алгебру [27; 75], заданную структурными постоянными C_{ij}^l , которые являются целыми положительными числами. Таким образом, классовые операторы представляют собой набор коммутирующих операторов и, следовательно, соответствующие им матрицы в линейном пространстве V могут быть одновременно приведены к диагональному виду. Пусть вектора $\{|\varphi_{\alpha}\rangle, \alpha = 1 \dots N\}$ образуют ортонормированный базис линейного пространства V . Матрица классового оператора $\mathcal{K}_i$ в данном базисе имеет вид $||\langle \varphi_{\alpha} | \mathcal{K}_i | \varphi_{\beta} \rangle||; \alpha, \beta = 1 \dots N$. В результате диагонализации мы

получаем собственные вектора оператора, которые мы будем подписывать соответствующими собственными значениями λ_i :

$$\mathcal{K}_i |\varphi^{\lambda_i}\rangle = \lambda_i |\varphi^{\lambda_i}\rangle. \quad (\text{A.5})$$

Затем рассмотрим матрицу следующего классового оператора $\mathcal{K}_j$ в новом базисе $\{|\varphi^{\lambda_i}\rangle\}$, после диагонализации которой получим собственные векторы с дополнительной меткой λ_j :

$$\mathcal{K}_i |\varphi^{\lambda_i, \lambda_j}\rangle = \lambda_i |\varphi^{\lambda_i, \lambda_j}\rangle, \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{K}_j |\varphi^{\lambda_i, \lambda_j}\rangle = \lambda_j |\varphi^{\lambda_i, \lambda_j}\rangle. \quad (\text{A.7})$$

Проведем последовательную диагонализацию с остальными классовыми операторами, в результате чего приходим к набору функций $\{|\varphi^{\lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}}\rangle\}$, которые характеризуются цепочкой собственных значений

$$\{\lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}\}. \quad (\text{A.8})$$

Наборы собственных значений $\{\lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}\}$ уникальным образом характеризуют K неприводимых представлений (т.к. классовые операторы линейно независимы, то таких наборов существует ровно K штук – по одному на неприводимое представление). Заметим, что вырождение все еще остается для многомерных неприводимых представлений, т.е. один и тот же набор собственных значений будет характеризовать несколько функций, преобразующихся согласно многомерному представлению. Для устранения вырождения функций необходимо выстроить так называемую каноническую цепь подгрупп [75]. Набор операторов, обеспечивающих возможность различить неприводимые представления, называется полным набором коммутирующих операторов первого рода. Набор операторов, содержащий классовые операторы подгруппы, который позволяет различать компоненты многомерных неприводимых представлений, называют полным набором коммутирующих операторов второго рода. В контексте данного рассмотрения нам необходим способ нахождения проекций на одномерные представления, поэтому мы ограничимся полным набором коммутирующих операторов первого рода.

Матрица классового оператора $\mathcal{K}_i$ в представлении $\mathbf{v}$ может быть получена как сумма матриц соответствующих элементов сопряженного класса:

$$D^{(\mathbf{v})}(\mathcal{K}_i) = \sum_{\beta=1}^{|K_i|} D^{(\mathbf{v})}(g_{\beta}^{(i)}). \quad (\text{A.9})$$

Из свойства коммутативности (A.2), матрица классового оператора $\mathcal{K}_i$ коммутирует со всеми матрицами выбранного представления, соответствующих элементам $g \in G$:

$$\left[D^{(\mathbf{v})}(\mathcal{K}_i), D^{(\mathbf{v})}(g) \right] = 0. \quad (\text{A.10})$$

Это означает, что $D^{(\mathbf{v})}(\mathcal{K}_i)$ коммутирует со всеми матрицами представления $\mathbf{v}$, и согласно лемме Шура [27] пропорциональна единичной матрице:

$$D^{(\mathbf{v})}(\mathcal{K}_i) = \lambda_i^{(\mathbf{v})} \cdot 1. \quad (\text{A.11})$$

Переходя в этом равенстве к характеристам, получаем

$$\chi \left[D^{(\mathbf{v})}(\mathcal{K}_i) \right] = n_{\mathbf{v}} \lambda_i^{(\mathbf{v})}, \quad (\text{A.12})$$

где через $n_{\mathbf{v}}$ обозначена размерность неприводимого представления. С другой стороны, характер классового оператора может быть выражен как

$$\chi \left[D^{(\mathbf{v})}(\mathcal{K}_i) \right] = \sum_{\beta=1}^{|K_i|} \chi \left[D^{(\mathbf{v})}(g_{\beta}^{(i)}) \right] = |K_i| \chi_i^{(\mathbf{v})}, \quad (\text{A.13})$$

где $\chi_i^{(\mathbf{v})}$ обозначает характер i -го элемента $\mathbf{v}$ -го неприводимого представления. Итак,

$$\lambda_i^{(\mathbf{v})} = \frac{|K_i|}{n_{\mathbf{v}}} \chi_i^{(\mathbf{v})}. \quad (\text{A.14})$$

Это соотношение лежит в основе метода собственных функций. Набор функций, преобразующихся согласно неприводимому представлению $\mathbf{v}$, может быть получен путем диагонализации классовых операторов $\mathcal{K}_i$ и выбором таких собственных векторов, для которых собственные значения оказываются равными $\lambda_i^{(\mathbf{v})}$, заданными выражениями (A.14).

Диагонализация набора коммутирующих операторов эквивалентна диагонализации произвольной их линейной комбинации. С практической точки зрения удобнее работать с набором операторов, представленных в терминах одного оператора $\mathcal{K}$ вида

$$\mathcal{K} = \sum_i \beta_i \mathcal{K}_i, \quad (\text{A.15})$$

где β_i – целые числа. Значения коэффициентов β_i должны быть выбраны такими, чтобы собственные значения $\kappa^{(\nu)}$ оператора $\mathcal{K}$ являлись различными целыми числами:

$$\kappa^{(\nu)} = \sum_i \beta_i \lambda_i^{(\nu)}. \quad (\text{A.16})$$

В таком случае единственный оператор $\mathcal{K}$ может быть использован для симметризации функций по представлениям группы G .

Отметим следующее свойство наборов коммутирующих операторов. Пусть $\mathcal{K}_{1,2}$ – это полные наборы коммутирующих операторов для групп G_1 и G_2 , которые содержат N_1 и N_2 классов сопряженности, соответственно. Прямое произведение групп $G_1 \times G_2$ имеет $N_1 \cdot N_2$ классов. Набор операторов, построенных как всевозможные пары операторов,

$$\mathcal{K}_{12} = (\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2) \quad (\text{A.17})$$

имеет $N_1 \cdot N_2$ различных собственных значений вида (λ_1, λ_2) , и таким образом образует полный набор коммутирующих операторов для прямого произведения групп $G_1 \times G_2$.

Приложение Б

Преобразование углов между лабораторной и подвижной системами координат

Матрица ортогонального преобразования $\mathbb{S}$ связывает координаты произвольного вектора в лабораторной и подвижной системах координат:

$$\mathbb{S} \mathbf{v}_{\text{SF}} = \mathbf{v}_{\text{BF}}. \quad (\text{Б.1})$$

Будем использовать углы Эйлера в конвенции Z - X - Z [188]:

$$\mathbb{S}(\varphi, \vartheta, \psi) = \mathbb{S}_Z(\psi) \mathbb{S}_X(\vartheta) \mathbb{S}_Z(\varphi), \quad (\text{Б.2})$$

где матрица вращения $S_\xi(\delta)$ определяет поворот против часовой стрелки на угол δ вокруг оси ξ . Матрицы поворота вокруг осей X , Y и Z имеют следующий явный вид:

$$S_X(\delta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta & \sin \delta \\ 0 & -\sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix}, \quad (\text{Б.3})$$

$$S_Y(\delta) = \begin{bmatrix} \cos \delta & 0 & -\sin \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \delta & 0 & \cos \delta \end{bmatrix}, \quad (\text{Б.4})$$

$$S_Z(\delta) = \begin{bmatrix} \cos \delta & \sin \delta & 0 \\ -\sin \delta & \cos \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{Б.5})$$

Ниже мы рассмотрим преобразования, связывающие угловые степени свободы в лабораторной и подвижной системах координат для молекулярных пар, состоящих из атома и линейной молекулы (пример $\text{N}_2\text{--Ar}$) и нелинейной молекулы и линейной молекулы (пример $\text{CH}_4\text{--N}_2$). Так как поверхности потенциальной энергии в Главах 1 и 2 построены в подвижной системе координат, то также необходимо знать дифференциальную связь между угловыми степенями свободы для проведения классической динамики в лабораторной системе.

Б.1 Случай атом-линейная молекула

Рассмотрим связь угловых координат в лабораторной и подвижной системах координат в случае атома и линейной молекулы. В лабораторной системе координат ориентации межмолекулярной оси и линейной молекулы определяются парами углов (Φ, Θ) и $(\varphi_1^t, \vartheta_1^t)$, соответственно. В подвижной системе координат имеем одну угловую координату ϑ^m , определяющую ориентацию линейной молекулы относительно межмолекулярной оси, а также тройку углов $(\varphi_e^m, \vartheta_e^m, \psi_e^m)$, определяющую ориентацию подвижной системы. Традиционно при описании ван-дер-Ваальсовых комплексов используется подвижная система с осью Z , направленной вдоль межмолекулярной оси [234]. Запишем декартовы координаты орта, направленного вдоль межмолекулярной оси, двумя способами:

$$\mathbb{S}_Z^+(\varphi_e^m)\mathbb{S}_X^+(\vartheta_e^m)\mathbb{S}_Z^+(\psi_e^m)\mathbf{e}_Z = \begin{bmatrix} \cos \Phi \sin \Theta \\ \sin \Phi \sin \Theta \\ \cos \Theta \end{bmatrix} = \mathbb{S}_Z^+(\Phi)\mathbb{S}_Y^+(\Theta)\mathbf{e}_Z, \quad (\text{Б.6})$$

где через $\mathbf{e}_Z$ обозначен единичный вектор вдоль оси Z . Раскрывая матричное выражение в левой части выражения, получаем:

$$\begin{bmatrix} \sin \varphi_e^m \sin \vartheta_e^m \\ -\cos \varphi_e^m \sin \vartheta_e^m \\ \cos \vartheta_e^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \Phi \sin \Theta \\ \sin \Phi \sin \Theta \\ \cos \Theta \end{bmatrix}, \quad (\text{Б.7})$$

откуда следует:

$$\begin{aligned} \vartheta_e^m &= \Theta, \\ \varphi_e^m &= \Phi + \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \quad (\text{Б.8})$$

Представим координаты орта, направленного вдоль оси линейной молекулы, двумя способами:

$$S_Z^+(\varphi_e^m)S_X^+(\vartheta_e^m)S_Z^+(\psi_e^m)S_Y^+(\vartheta^m)\mathbf{e}_Z = S_Z^+(\varphi_1^t)S_Y^+(\vartheta_1^t). \quad (\text{Б.9})$$

Выполняя алгебраические преобразования, получаем:

$$\begin{bmatrix} \cos \psi_e^m \sin \vartheta^m \\ \sin \psi_e^m \sin \vartheta^m \\ \cos \vartheta^m \end{bmatrix} = S_X(\vartheta_e^m)S_Z(\varphi_e^m)S_Z^+(\varphi_1^t)S_Y^+(\vartheta_1^t)\mathbf{e}_Z. \quad (\text{Б.10})$$

Итак, пара углов $(\varphi_e^m, \vartheta_e^m)$ может быть найдена по соотношению (Б.8). Оставшаяся пара углов может быть найдена численно:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_2 &= S_X(\vartheta_e^m) S_Z(\varphi_e^m) S_Z^+(\varphi_1^t) S_Y^+(\vartheta_1^t) \mathbf{e}_Z, \\ \vartheta^m &= \arccos(\mathbf{e}_2)_Z, \quad \psi_e^m = \text{atan2} \left(\frac{(\mathbf{e}_2)_Y}{\sin \vartheta^m}, \frac{(\mathbf{e}_2)_X}{\sin \vartheta^m} \right), \end{aligned} \quad (\text{Б.11})$$

где через atan2 обозначена двух-аргументная функция арктангенса.

Далее продифференцируем обе части (Б.10) по некоторому углу δ лабораторной системы отсчета:

$$\begin{bmatrix} -\sin \psi_e^m \sin \vartheta^m \frac{\partial \psi_e^m}{\partial \delta} + \cos \psi_e^m \cos \vartheta^m \frac{\partial \vartheta^m}{\partial \delta} \\ \cos \psi_e^m \sin \vartheta^m \frac{\partial \psi_e^m}{\partial \delta} + \sin \psi_e^m \cos \vartheta^m \frac{\partial \vartheta^m}{\partial \delta} \\ -\sin \vartheta^m \frac{\partial \vartheta^m}{\partial \delta} \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial \delta} \left\{ S_X(\vartheta_e^m) S_Z(\varphi_e^m) S_Z^+(\varphi_1^t) S_Y^+(\vartheta_1^t) \mathbf{e}_Z \right\}. \quad (\text{Б.12})$$

Заметим, что дифференцирование по δ действует только на одну матрицу вращения в правой части уравнения (Б.12). Например, рассмотрим производную $\partial \vartheta^m / \partial \varphi_1^t$:

$$\frac{\partial \vartheta^m}{\partial \varphi_1^t} = -\frac{1}{\sin \vartheta^m} \mathbf{e}_Z^+ S_X(\vartheta_e^m) S_Z(\varphi_e^m) \frac{\partial S_Z^+(\varphi_1^t)}{\partial \varphi_1^t} S_Y^+(\vartheta_1^t) \mathbf{e}_Z, \quad (\text{Б.13})$$

где применяется стандартное дифференцирование матрицы поэлементно [235]. Таким образом по выражению (Б.12) могут быть найдены частные производные вида $\partial \vartheta^m / \partial \delta$ и $\partial \psi_e^m / \partial \delta$, где $\delta = \{\Phi, \Theta, \varphi_1^t, \vartheta_1^t\}$, составляющие матрицу якобиана преобразования между углами лабораторной и подвижной систем координат. Заметим, что частные производные углов φ_e^m и ϑ_e^m по углам лабораторной системы оказываются тривиальными в силу соотношений (Б.8). Описанная схема позволяет численным путем находить элементы матрицы якобиана преобразования углов.

Б.2 Случай нелинейная молекула-линейная молекула

Воспользуемся той же схемой для установления связи между угловыми степенями свободы в лабораторной и подвижной системах координат в случае

пары, состоящей из нелинейной молекулы (CH_4) и линейной молекулы (N_2). Рассмотрим подвижную систему координат, связанную с молекулой CH_4 , как описано в Главе 2. В случае лабораторной системы координат мы имеем тройку углов $(\varphi_1^t, \vartheta_1^t, \psi_1^t)$, описывающую ориентацию CH_4 , и две пары углов (Φ, Θ) и $(\varphi_2^t, \vartheta_2^t)$, описывающие ориентации межмолекулярной оси и N_2 , соответственно. Так как подвижная система связана с молекулой CH_4 , то ее ориентация определяется тройкой углов $(\varphi_1^t, \vartheta_1^t, \psi_1^t)$. Ориентации межмолекулярной оси и молекулы N_2 в подвижной системе обозначим через $(\Phi^{\text{BF}}, \Theta^{\text{BF}})$ и $(\varphi_B^{\text{BF}}, \vartheta_B^{\text{BF}})$, соответственно (см. рис. 2.2). Запишем координаты орта, направленного вдоль межмолекулярной оси, двумя способами:

$$\mathbb{S}_Z^+(\varphi_1^t) \mathbb{S}_X^+(\vartheta_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\psi_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\Phi^{\text{BF}}) \mathbb{S}_Y^+(\Theta^{\text{BF}}) \mathbf{e}_Z = \mathbb{S}_Z^+(\Phi) \mathbb{S}_Y^+(\Theta) \mathbf{e}_Z. \quad (\text{Б.14})$$

По координатам вспомогательного вектора

$$\mathbf{e}_1 = \mathbb{S}_Z(\psi_1^t) \mathbb{S}_X(\vartheta_1^t) \mathbb{S}_Z(\varphi_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\Phi) \mathbb{S}_Y^+(\Theta) \mathbf{e}_Z, \quad (\text{Б.15})$$

следующие соотношения позволяют найти значения углов подвижной системы:

$$\begin{aligned} \Theta^{\text{BF}} &= \arccos(\mathbf{e}_1)_Z, \\ \Phi^{\text{BF}} &= \text{atan2} \left(\frac{(\mathbf{e}_1)_Y}{\sin \Theta^{\text{BF}}}, \frac{(\mathbf{e}_1)_X}{\sin \Theta^{\text{BF}}} \right) \end{aligned} \quad (\text{Б.16})$$

Аналогично, рассмотрим орт, направленный вдоль молекулы N_2 :

$$\mathbb{S}_Z^+(\varphi_1^t) \mathbb{S}_X^+(\vartheta_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\psi_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\varphi_B^{\text{BF}}) \mathbb{S}_Y^+(\vartheta_B^{\text{BF}}) \mathbf{e}_Z = \mathbb{S}_Z^+(\varphi_2^t) \mathbb{S}_Y^+(\vartheta_2^t) \mathbf{e}_Z. \quad (\text{Б.17})$$

Углы $(\varphi_B^{\text{BF}}, \vartheta_B^{\text{BF}})$ могут быть найдены по аналогичным соотношениям:

$$\begin{aligned} \vartheta_B^{\text{BF}} &= \arccos(\mathbf{e}_2)_Z, \\ \varphi_B^{\text{BF}} &= \text{atan2} \left(\frac{(\mathbf{e}_2)_Y}{\sin \vartheta_B^{\text{BF}}}, \frac{(\mathbf{e}_2)_X}{\sin \vartheta_B^{\text{BF}}} \right), \end{aligned} \quad (\text{Б.18})$$

где вспомогательный вектор $\mathbf{e}_2$ задан

$$\mathbf{e}_2 = \mathbb{S}_Z(\psi_1^t) \mathbb{S}_X(\vartheta_1^t) \mathbb{S}_Z(\varphi_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\varphi_2^t) \mathbb{S}_Y^+(\vartheta_2^t) \mathbf{e}_Z. \quad (\text{Б.19})$$

Далее рассмотрим вопрос нахождения дифференциальной связи между углами лабораторной и подвижной систем координат. Следуя аналогичной схеме, обозначенной в предыдущем разделе, введем вспомогательные переменные:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1^\delta &= \frac{\partial}{\partial \delta} \left\{ \mathbb{S}_Z(\psi_1^t) \mathbb{S}_X(\vartheta_1^t) \mathbb{S}_Z(\varphi_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\Phi) \mathbb{S}_Y^+(\Theta) \right\} \mathbf{e}_Z, \\ \mathbf{e}_2^\delta &= \frac{\partial}{\partial \delta} \left\{ \mathbb{S}_Z(\psi_1^t) \mathbb{S}_X(\vartheta_1^t) \mathbb{S}_Z(\varphi_1^t) \mathbb{S}_Z^+(\varphi_2^t) \mathbb{S}_Y^+(\vartheta_2^t) \right\} \mathbf{e}_Z, \end{aligned} \quad (\text{Б.20})$$

где δ – один из углов лабораторной системы $\{\Phi, \Theta, \varphi_1^t, \vartheta_1^t, \psi_1^t, \varphi_2^t, \vartheta_2^t\}$. Получаем следующие явные выражения для элементов матрицы якобиана:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Theta^{\text{BF}}}{\partial \delta} &= -\frac{1}{\sin \Theta^{\text{BF}}} (\mathbf{e}_1^\delta)_Z, \\
 \frac{\partial \Phi^{\text{BF}}}{\partial \delta} &= \frac{1}{\sin \Theta^{\text{BF}}} \left[(\mathbf{e}_1^\delta)_Y \cos \Phi^{\text{BF}} - (\mathbf{e}_1^\delta)_X \sin \Phi^{\text{BF}} \right], \\
 \frac{\partial \varphi_B^{\text{BF}}}{\partial \delta} &= -\frac{1}{\sin \vartheta_B^{\text{BF}}} (\mathbf{e}_2^\delta)_Z, \\
 \frac{\partial \vartheta_B^{\text{BF}}}{\partial \delta} &= \frac{1}{\sin \vartheta_B^{\text{BF}}} \left[(\mathbf{e}_2^\delta)_Y \cos \varphi_B^{\text{BF}} - (\mathbf{e}_2^\delta)_X \sin \varphi_B^{\text{BF}} \right].
 \end{aligned} \tag{Б.21}$$