

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Чистиков Даниил Николаевич

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

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	5
Глава 1. Суммы по состояниям и спектральные моменты	15
1.1 Использование сумм по состояниям для описания слабосвязанных комплексов. Деление фазового пространства . . .	15
1.2 Преобразование фазового интеграла к конфигурационному для системы двух жестких волчков	20
1.3 Преобразование фазового интеграла к конфигурационному с применением лагранжиана	25
1.3.1 Якобиан преобразования, приводящего лагранжиан к диагональному виду	25
1.3.2 Получение выражений для константы равновесия	26
1.3.3 Функция Лагранжа для молекулярной пары	27
1.3.4 Связь угловых скоростей со скоростями Эйлера	29
1.3.5 Функция Лагранжа в главных осях для молекулярных пар	30
1.4 Получение функции Гамильтона и распределение начальных условий для траекторного расчета	31
1.4.1 Получение классического гамильтониана	32
1.4.2 Генерация начальных условий	35
1.5 Спектральные моменты	38
1.6 Спектральные моменты и функции корреляции	38
1.6.1 Временные функции корреляции	39
1.7 Спектральные моменты как интегралы от коэффициента поглощения	40
1.8 Спектральные моменты как интегралы по фазовому пространству	43
1.8.1 Общие выражения	44
1.8.2 Нулевой момент для системы двух жестких волчков . . .	45
1.8.3 Второй момент	45
1.8.4 Сравнение моментов по коэффициенту поглощения и по фазовому пространству между собой	47
1.8.5 Пример для системы N_2-N_2	50

Глава 2. Расчет спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий	55
2.1 Введение	55
2.2 Траекторный расчет для системы N_2-N_2	58
2.2.1 Система динамических уравнений	59
2.2.2 Ab initio параметры и детали численного расчета индивидуальных траекторий N_2-N_2	63
2.2.3 Распределение начальных условий	67
2.2.4 Расчет рототрансляционного спектра СИП методом классических траекторий	69
2.2.5 Условие детального баланса и коррекция классического спектрального профиля	74
2.2.6 Результаты	76
2.3 Траекторное моделирование спектра СИП системы CO_2-Ar	79
2.3.1 Аналитическое представление и особенности потенциальной и дипольной поверхностей	79
2.3.2 Методология распределения начальных условий	82
2.3.3 Расчет для нескольких температур	85
2.3.4 Обработка корреляционной функции и расчет спектрального профиля	90
2.3.5 Рассчитанные спектры	94
2.3.6 Спектр истинно связанных димеров в зависимости от температуры	95
Глава 3. Магнитно-дипольный и квадрупольный спектр CO_2	100
3.1 Магнитно-дипольные спектры	102
3.1.1 Вращательный вклад в магнитно-дипольные переходы	104
3.1.2 Колебательный вклад	108
3.2 Расчет магнитно-дипольного спектра молекулы CO_2	109
3.2.1 Вариационные колебательно-вращательные расчеты	109
3.2.2 Расчеты электронной структуры	111
3.3 Квадрупольный спектр	116
3.3.1 Интенсивность квадрупольных переходов	117
3.3.2 Расчет электронной структуры	118

	Стр.
3.3.3 Чисто вращательная полоса CO_2	120
3.3.4 Чисто вращательная полоса H_2	121
3.4 Обсуждение	122
Заключение	126
Список литературы	129

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Изучение инфракрасных спектров молекулярных систем ведет свою историю еще с конца XIX века. К настоящему моменту тема колебательно-вращательных спектров малых молекул в дипольном приближении достаточно широко изучена. Существует большое количество баз данных, таких как HITRAN [1], HITEMP [2], GEISA [3], CDMS [4], содержащих спектроскопические параметры переходов для большого количества малых молекул в широких температурных и частотных интервалах – так называемые списки линий (line lists). Методы расчета колебательно-вращательных спектров, в том числе с учетом ангармонических эффектов в рамках теории возмущений или вариационных подходов, постепенно рутинизируются и включаются в стандартные квантово-химические пакеты, такие как Gaussian [5], CFOUR [6] и т.д. Кроме того, развиваются и экспериментальные методы, повышается их разрешающая способность и чувствительность. Все это приводит к тому, что возникает больший интерес к слабым спектроскопическим эффектам, например, таким, которые реализуются за рамками дипольного приближения. Существуют различные варианты возбуждения спектральных переходов, запрещенных в дипольном приближении. Одним из таких способов является наложение внешнего электрического поля [7; 8]. Однако чаще внешнее поле для одной из молекул в газовой смеси возникает за счет её взаимодействия с другой молекулой. Возникающий в рамках такого механизма взаимодействия дипольный момент молекулярной пары называется индуцированным дипольным моментом. Спектры, возникающие за счет индуцированного в процессе столкновения молекул дипольного момента, носят название столкновительно-индуцированных спектров (СИП) [9]. Впервые подобного рода спектры были зарегистрированы Кроуфордом и Уэлшем в 50-х годах прошлого столетия при изучении поглощения в кислороде и азоте [10].

Столкновительно-индуцированное поглощение играет важную роль во многих областях современной атмосферной спектроскопии. В частности, при проведении дистанционного зондирования Земли (А-полоса молекулярного кислорода) [11;12], при моделировании радиационного баланса планетных атмосфер [13], например, для объяснения возможности существования жидкой воды

в атмосфере раннего Марса (CO_2 в смеси с другими компонентами) [14], при моделировании атмосферы Титана (азот, метан и другие молекулы). В случае земной атмосферы важную роль играет континуум водяного пара – континуальное поглощение молекул воды в широком частотном диапазоне [15; 16].

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

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

Среди методов, основанных на применении классической механики для моделирования спектров СИП, наиболее распространен метод молекулярной динамики. Он эффективно применялся для расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения в таких системах, как Ar-Xe, $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, $\text{N}_2\text{-N}_2$ [17–20], как в рототрансляционной области, так и в области колебательных полос мономеров. Недостатком метода молекулярной динамики является то, что несмотря на его значительно большую простоту в сравнении с полными

квантово-механическими расчетами, все равно необходимо решать уравнения движения для тысяч молекул одновременно. В числе прочего это приводит к тому, что исследователи вынуждены применять упрощенные модели силовых полей и индуцированных диполей. Альтернативным подходом является так называемый метод классических траекторий, в котором рассматривается парная задача рассеяния с помощью методов классической механики. Данный подход позволяет сравнительно просто с точки зрения вычислительных ресурсов получать требуемые оценки, при этом не уходя от использования точных *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и наведенного дипольного момента. Теоретические основы траекторного метода расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения были заложены в работах Левина и Бирнбаума [21], а также Кранендонка [22]. С развитием вычислительной техники в последнее время стало возможным систематическое применение этого подхода для расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения. Впервые моделирование столкновительно-индуцированных спектров с использованием высокоточных *ab initio* поверхностей дипольного момента и потенциальной энергии было проделано И. Буряком и А. Вигасиным [23] для систем благородных газов.

Ещё одним механизмом возникновения запрещенных в дипольном приближении спектров является возбуждение переходов с участием мультипольных моментов более высоких порядков в рамках одной молекулы. Таким образом возникают квадрупольные и магнитно-дипольные переходы. Квадрупольные переходы в инфракрасной области оказываются по интенсивности примерно на восемь порядков меньше, чем электродипольно-разрешенные. Экспериментальные и теоретические работы по квадрупольным колебательно-вращательным спектрам посвящены исследованиям двухатомных молекул [24; 25], а также молекул воды [26] и углекислого газа [27]. Магнитно-дипольные спектры, связанные с электронными переходами, были давно известны как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения [28; 29]. Одним из самых известных примеров может служить магнитно-дипольная полоса молекулярного кислорода в области 765 нм. При этом колебательно-вращательные магнитно-дипольные спектры до недавнего времени не были известны экспериментально для многоатомных молекул. Во многом это объясняется тем, что величина магнитного момента, связанного с движением ядер, как минимум на несколько порядков меньше в сравнении с электронными орбитальным и спино-

вым магнитными моментами. В 2020 году при исследовании атмосферы Марса впервые был зарегистрирован магнитно-дипольный колебательно-вращательный спектр CO_2 [30]. За данным открытием последовала серия обсуждений и дополнительных исследований, опубликован целый ряд работ [27; 30–32]. Поскольку ранее магнитно-дипольные колебательно-вращательные спектры не регистрировались экспериментально, в литературе отсутствует адекватное теоретическое описание подобных спектров. В связи с этим возникает потребность развить теоретический аппарат для моделирования магнитно-дипольных колебательно-вращательных спектров в многоатомных молекулах. Все вышесказанное определяет актуальность представленного диссертационного исследования.

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

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

1. Построить выражение для точной классической функции Гамильтона произвольной молекулярной пары, состоящей из двух взаимодействующих жестких волчков.
2. Разработать схему генерации начальных условий траекторного расчета на основе распределения Больцмана и полученных классических функций Гамильтона как в лабораторной, так и в подвижной системах отсчета.
3. Построить схему расчета корреляционной функции дипольного момента на основании статистически усредненного ансамбля классических траекторий для последующего расчета коэффициента поглощения спектров столкновительно-индуцированного поглощения.

4. С помощью разработанной траекторной методики рассчитать спектры столкновительно-индуцированного поглощения в системах N_2-N_2 и CO_2-Ar и сравнить полученные результаты с известными экспериментальными данными.
5. Получить выражения для интенсивности поглощения линейных трехатомных молекул в магнитно-дипольных и квадрупольных колебательно-вращательных полосах поглощения. С применением вариационного колебательно-вращательного расчета провести моделирование спектра в полосе $\nu_2+\nu_3$ молекулы CO_2 и выполнить сравнение полученных результатов с данными наблюдений.

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

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

Теоретическая и практическая значимость. Практическая значимость проведенных траекторных расчетов спектров столкновительно-индуцированного поглощения определяется набором приложений, для которых применяются данные спектры. Предлагаемая методика расчета столкновительно-индуцированных спектров позволяет эффективно и с относительно небольшими затратами вычислительных ресурсов рассчитывать спектры СИП в широкой температурной области для систем различной сложности. Для систем, содержащих относительно тяжелые молекулы, имеющие астрофизическое значение, реализуемый подход сравним по точности с чисто квантово-механическим моделированием, при этом значительно превосходя его по скорости вычислений. Рассчитанные в рамках настоящей работы спектры $\text{CO}_2\text{-Ar}$ и $\text{N}_2\text{-N}_2$ помещены в международную спектроскопическую базу данных HITRAN. В настоящей работе был впервые развит адекватный теоретический аппарат и количественно проанализированы спектры магнитно-дипольного поглощения запрещенной в электро-дипольном приближении полосы $\nu_2 + \nu_3$ молекулы CO_2 , впервые экспериментально наблюдавшейся в спектре атмосферы Марса. Разработанный нами подход может быть распространен на другие многоатомные молекулы.

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

Вся процедура расчета была реализована в виде программного комплекса на языке C++ с применением интерфейса MPI для параллельных вычислений.

Уравнения Гамильтона решаются при помощи алгоритма CVODE с использованием разностных формул дифференцирования назад (backward differentiation formulas) по причине жесткости данной системы дифференциальных уравнений. Для расчета спектральных моментов использовался адаптивный алгоритм интегрирования по Монте-Карло VEGAS.

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

Основные положения, выносимые на защиту.

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

Достоверность Достоверность получаемых результатов контролировалась на всех этапах работы путем выбора подходящих для решения стоящих перед

нами задач методик и подходов, а также сравнением с имеющимися экспериментальными данными, включая самые современные лабораторные измерения.

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

1. 25th International Conference on High Resolution Molecular spectroscopy, Bilbao, Spain (2018)
2. XI Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн, Нижний Новгород (2019)
3. The XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Нижний Новгород (2019)
4. American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting 2020, San Francisco (2020)
5. International Symposium on Molecular Spectroscopy, University of Illinois at Urbana-Champaign (2021)
6. 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, (2022)

Личный вклад. Автором предложены и апробированы основные этапы расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий. Предложенная методика реализована в виде оригинального программного обеспечения, позволяющего проводить серийные расчеты спектров СИП в широком интервале температур. Созданный программный комплекс опирается на использование гладких аппроксимаций поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, разработанных А.А. Финенко [33]. Автором получены выражения для расчета интенсивности магнитно-дипольного поглощения в колебательной полосе для линейных трехатомных молекул. Автором проведен вариационный расчет колебательно-вращательных волновых функций и энергий в области $\nu_2 + \nu_3$ колебания молекулы CO_2 , а также рассчитаны магнитно-дипольный и квадрупольный спектры в данной колебательной полосе. Подготовка материалов к публикациям проводилась совместно с соавторами.

Вклад автора в работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим в части разработки траекторной методики расчета столкновительно-индуцированных спектров и её апробации при расчете спектров систем N_2-N_2 и CO_2-Ar .

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 5 статьях общим объемом 4 печатных листа, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (физико-математические науки).

1. Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshantov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Comprehensive classical analysis of partition function and some observables for weakly interacting polyatomic dimers // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – Vol. 149, no 19. – P. 194304-1 – 194304-9. (JIF WoS: 3.488)
2. Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshantov S.E., Petrov S.V. and Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and *ab initio* potential and induced dipole surfaces. I. Case study of N_2-N_2 rototranslational band // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – Vol. 151, no. 19. – P. 194106-1 – 194106-13. (JIF WoS: 3.488)
3. Odintsova T.A., Serov E.A., Balashov A.A., Koshelev M.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Tretyakov M.Yu, Filippov N.N., Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshantov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. CO_2-CO_2 and CO_2-Ar continua at millimeter wavelengths // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2021 – Vol. 258. – P.107400-1 – 107400-10. (JIF WoS: 2.468)
4. Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Y.N., Lokshantov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and *ab initio* potential and induced dipole surfaces. II. CO_2-Ar rototranslational band including true dimer contribution // The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155, no. 6. – P. 064301-1 – 064301-17. (JIF WoS: 3.488)

5. Chistikov D.N. Magnetic dipole and quadrupole transitions in the $\nu_2 + \nu_3$ vibrational band of carbon dioxide // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 158, no. 13. – P. 134307-1 – 134307-14. (JIF WoS: 3.488)

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

Глава 1. Суммы по состояниям и спектральные моменты

Результаты данной главы опубликованы в работах [34; 35]¹.

1.1 Использование сумм по состояниям для описания слабосвязанных комплексов. Деление фазового пространства

В отличие от обычных молекул, между атомами которых возникают ковалентные связи, слабосвязанные молекулярные комплексы обладают значительно меньшими энергиями связи. Чаще всего потенциальная энергия взаимодействия в таких системах не превышает сотни обратных сантиметров. Вследствие этого при температурах порядка 300 К в молекулярных парах реализуются преимущественно так называемые свободные (несвязанные) состояния. При этом с понижением температуры доля метастабильных (квазисвязанных) и связанных состояний существенно повышается. Задача количественного определения вкладов от различных типов состояний и их соотношений между собой играет важную роль при теоретическом моделировании слабосвязанных систем.

Вклад связанных состояний в вириальный коэффициент газовой смеси впервые был выделен Т. Хиллом [36]. Стогрин и Гиршфельдер [37], рассматривая системы, состоящие из атомов, дополнительно выделили также вклад от квазисвязанных состояний. Для двухатомной молекулы оба этих типа состояний могут быть отделены с энергетической точки зрения. Так, если энергия двух-

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: [35] Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Y.N., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and ab initio potential and induced dipole surfaces. II. CO₂-Ar rototranslational band including true dimer contribution // The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155, no. 6 – P. 064301. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%. [34] Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Comprehensive classical analysis of partition function and some observables for weakly interacting polyatomic dimers // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – Vol. 149. – P. 194304. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 75%.

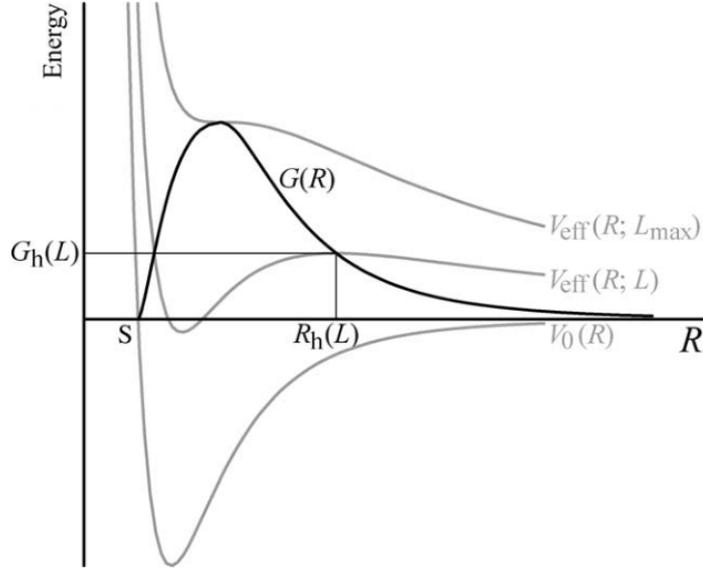


Рисунок 1.1: Эффективные потенциалы двухатомной системы, иллюстрирующие границу метастабильных состояний.

атомной системы при бесконечном разведении атомов принята за ноль, то истинно связанными будут состояния, энергия которых меньше нуля. Для определения границы квазисвязанных состояний обратимся к классическому гамильтониану двухатомной молекулы:

$$H = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu R^2} + V(R),$$

где L^2 – квадрат углового момента двухатомной системы, μ – её приведенная масса, $V(R)$ – потенциал взаимодействия, зависящий от межатомного расстояния R .

Вследствие закона сохранения углового момента мы можем рассматривать серию эффективных потенциалов при каждом фиксированном L ,

$$V_{eff}(R) = V(R) + \frac{L^2}{2\mu R^2}.$$

Тогда, согласно Рис. 1.1, граница квазисвязанных состояний определяется функцией $G_h(L)$, отмечающей область классически финитного движения, возникающего за счёт центробежного возмущения. Отметим также, что с квантово-механической точки зрения подобные состояния имеют конечное время жизни из-за возможности туннелирования через барьер, а в рамках классической механики бесконечное время жизни за счёт сохранения углового момента [37].

В случае, когда молекулярная система движется в анизотропном потенциале, кроме так называемых резонансов формы, наблюдаемых в случае бесструктурных частиц, могут возникать также резонансы Фешбаха. Последние связаны с перераспределением столкновительной энергии между различными степенями свободы внутреннего вращения мономеров вследствие анизотропии потенциала [38]. За счет появления дополнительных каналов образования квазисвязанных состояний их доля оказывается существенно выше, чем в случае бесструктурных частиц. Поскольку энергия в многомерном случае может перераспределяться между различными степенями свободы, отделение квазисвязанных состояний нельзя провести однозначно. В случае более чем одной степени свободы также существуют истинно связанные состояния, реализующиеся при энергиях меньших нуля. При энергиях больших нуля существуют связанные состояния с бесконечным временем жизни как в квантовом, так и в классическом случае. В квантовом случае они могут реализовываться в связи с запретами по четности. С классико-механической точки зрения такие состояния можно представить себе как следствие гироскопических эффектов, когда из-за закона сохранения углового момента некоторые области фазового пространства не могут достигаться в процессе движения с заданными начальными условиями. Кроме упомянутых состояний, в многомерном случае за счёт возможности перераспределения энергии между различными степенями свободы возможны долгоживущие состояния с конечным временем жизни, которые являются в данном случае квазисвязанными. Строго выделить область таких состояний в фазовом пространстве не представляется возможным, однако можно условно отделить их или при помощи динамических характеристик, или путем разделения фазового пространства статистическими методами. С точки зрения динамики, например, можно выставить условные границы по временам жизни [39] или по числу поворотных точек на классических траекториях [40]. С точки зрения статистического деления фазового пространства можно поступить аналогично двухатомному случаю, вводя функцию $G_h(L, \Omega)$, которая при этом будет зависеть также и от угловых переменных Ω , задающих собственное вращение мономеров [41]. Корректное рассмотрение в рамках статистического подхода позволяет учесть значительно возрастающую роль квазисвязанных состояний в системах, состоящих из многоатомных молекул, по сравнению с системами, состоящими из бесструктурных частиц [42]. При помощи разделения фазового пространства мы можем выделить относительный вклад различных

состояний, например, в спектральную интенсивность, как показано на Рис. 1.2. Вклад связанных состояний уменьшается с ростом температуры, вклад свободных состояний, наоборот, растет. При этом вклад квазисвязанных состояний имеет максимум, положение которого зависит от конкретной молекулярной системы. В случае же бесструктурных частиц доля квазисвязанных состояний при любой температуре оказывается меньше доли связанных димеров [43].

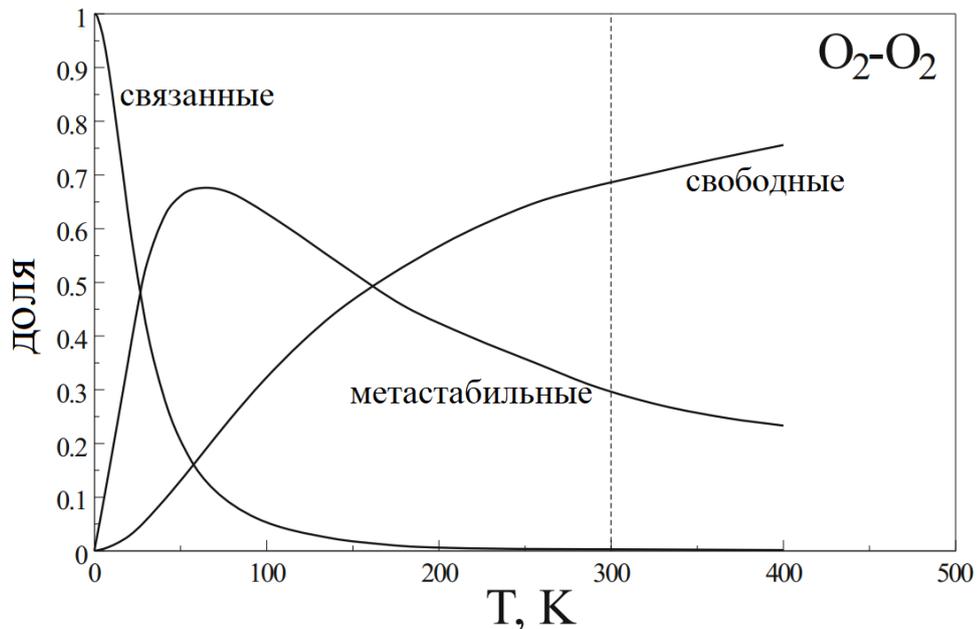


Рисунок 1.2: Вклады различных типов состояний в интегральную интенсивность полосы столкновительно-индуцированного поглощения комплекса O_2-O_2 [38].

Задача вычисления статистических средних значений в фазовом пространстве играет важную роль при изучении различных аспектов спектроскопии и физико-химии слабосвязанных молекулярных комплексов. В частности, к ней относятся расчёт константы равновесия образования димера, применяемой, например, при анализе экспериментальных спектров; расчет второго вириального коэффициента, а также других физико-химических свойств [44–46]. Расчет спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий, о котором пойдет речь в следующей главе, также производится путем нахождения статистического среднего – автокорреляционной функции дипольного момента. При помощи усреднения в фазовом пространстве вычисляются еще одни важные спектральные характеристики индуцированного поглощения – спектральные моменты, которые будут затронуты далее. Таким образом, подводя итог вышесказанному, нахождение корректных плотностей

распределения в фазовом пространстве для слабосвязанных молекулярных систем является одной из принципиальных задач при моделировании спектров столкновительно-индуцированного поглощения.

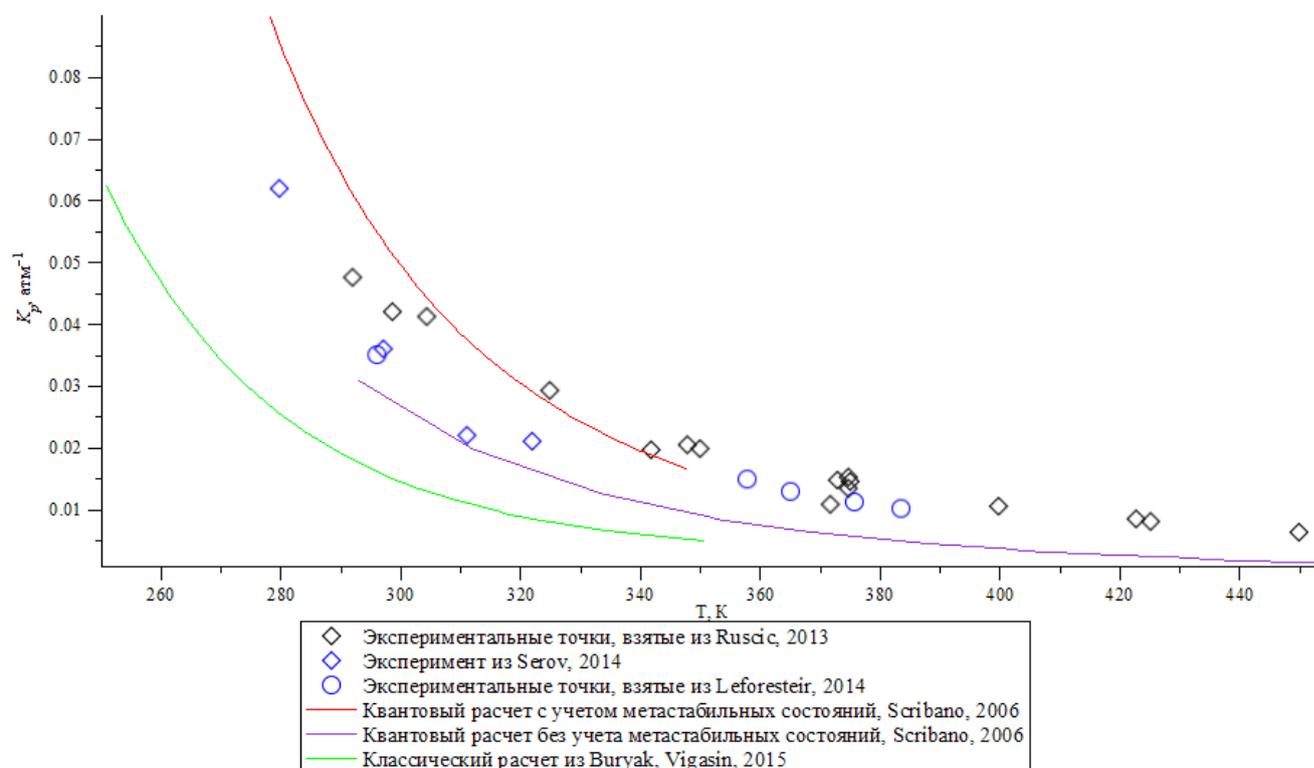


Рисунок 1.3: Расчетные и экспериментальные данные по константе равновесия реакции $(\text{H}_2\text{O})_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Данные взяты из работ [47–51].

Продemonстрируем на примере системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ применение методов классической механики для расчета константы равновесия. Данная система широко исследована в связи с тем, что она играет важную роль в учете радиационного баланса земной атмосферы [52]. Изначально константы равновесия для подобных систем рассчитывались в приближении «гармонический осциллятор-жесткий ротатор» с использованием экспериментальных частот [53]. Однако даже учет ангармонизма и поправок на внутреннее вращение [54] не позволяет адекватно описать константы равновесия образования слабосвязанных комплексов [47]. Полный квантово-механический расчет для димера воды – достаточно трудоемкая задача, ввиду чего исследователям часто приходится прибегать к различным приближениям [50], например, проводя расчет энергетических уровней для нескольких первых значений полного углового момента, а затем применяя экстраполяцию. Константы равновесия также можно получать путем расчета второго вириального коэффициента и так называемого исключенного

объема. В работе [49] этот подход применялся для расчета константы равновесия образования димера воды с учетом вклада метастабильных состояний. Сам вириальный коэффициент может быть рассчитан также с помощью квантового интеграла по траекториям [39].

Оказывается, что для таких слабосвязанных систем, в которых энергия связи между мономерами сравнима с тепловой энергией при соответствующей температуре, применение классической механики дает весьма удовлетворительные результаты, которые, однако, могут быть получены со значительно меньшими затратами вычислительных ресурсов. На рис. 1.3 приведено сравнение результатов классического расчета константы равновесия для системы «вода-вода» [51] с результатами квантово-механического моделирования и экспериментальными данными. При этом необходимо отметить, что система «вода-вода» является в этой связи несколько исключительным примером, поскольку обладает достаточно большой энергией связи (около 1100 см^{-1}). Для систем с меньшими энергиями связи применение классической механики даже более оправдано уже при относительно невысоких температурах (примерно от 100 К). Классическое решение также допускает возможность дальнейшего уточнения при помощи квантовых поправок, как это делается, например, в случае вириальных коэффициентов [55].

Данная глава посвящена выводу основных выражений классической механики, которые будут использованы в дальнейшем при моделировании спектров столкновительно-индуцированного поглощения.

1.2 Преобразование фазового интеграла к конфигурационному для системы двух жестких волчков

Рассмотрим усреднение некоторой произвольной функции координат и импульсов $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ по фазовому пространству системы, состоящей из двух жестких волчков:

$$\bar{F} = \frac{1}{h^N} \int \cdots \int F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \exp\left(-\frac{H^{full}}{kT}\right) d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (1.1)$$

В данном случае $d\Gamma \equiv d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ обозначает бесконечно малый объем фазового пространства рассматриваемой системы. В общем случае размерность данного интеграла может достигать 24, когда обе взаимодействующие молекулы не линейные. Данное выражение необходимо предварительно упростить, прежде чем оно может быть непосредственно использовано в численных расчетах. Кроме того, в некоторых случаях, когда усредняемая функция не зависит от импульсов, для вычисления данного интеграла можно обойтись без знания точного вида гамильтониана системы, как будет показано далее. Частным случаем интеграла данного вида является статистическая сумма по состояниям:

$$Z = \frac{1}{h^N} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{H^{full}}{kT}\right) d\Gamma. \quad (1.2)$$

Дальнейшие преобразования будем демонстрировать на примере статсуммы, опустив усредняемую функцию F . Для начала отделим движение центра масс системы как целого, что возможно сделать в отсутствии внешних полей:

$$H^{full} = H + \frac{\mathbf{P}^2}{2M},$$

где M – полная масса всей молекулярной пары, а \mathbf{P} – импульс, отвечающий за совокупное движение системы.

Проинтегрировав по переменным центра масс в (1.2), найдем известное выражение для трансляционной суммы по состояниям:

$$Z^{trans} = \frac{1}{h^3} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{\mathbf{P}^2}{2MkT}\right) dX dY dZ dP_x dP_y dP_z = V \frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{h^3} = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad (1.3)$$

где

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi MkT}}.$$

Для дальнейших преобразований рассмотрим более сложный случай связанных состояний, заданных ограничением на полную энергию ($H < 0$), как было указано выше. Таким образом, после отделения центра масс имеем:

$$Z = \frac{1}{h^n} \frac{V}{\Lambda^3} \int_{H < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma. \quad (1.4)$$

Необходимо отдельно остановиться на используемых системах отсчета. В данной задаче мы выделяем четыре типа систем отсчета: пространственно-фиксированную систему координат (ПСК), связанную с каким-либо внешним

объектом (например, с сосудом, в котором производится эксперимент); лабораторную систему координат (ЛСК), связанную с центром масс комплекса. В каждый момент времени её оси параллельны осям ПСК. Далее выделяем молекулярную систему координат (МСК): её оси вращаются совместно с вращением комплекса как целого, начало отсчета совпадает с началом отсчета ЛСК. И наконец, локальную систему координат каждой из частиц, жестко связанную с отдельной молекулой. При дальнейшем рассмотрении пространственно-фиксированная система отсчета считается заданной по умолчанию.

Движение ЛСК относительно ПСК задается радиус-вектором центра масс комплекса с координатами $\{X, Y, Z\}$. Проинтегрировав по координатам центра масс, мы получили трансляционную сумму по состояниям (1.3). Вращение МСК относительно ЛСК задается тремя углами Эйлера $\boldsymbol{\varepsilon} = \{\varphi, \theta, \psi\}$. Ось z молекулярной системы координат выбрана вдоль вектора \mathbf{R} , соединяющего центры масс частиц, плоскость xOz жестко связана с мономером 2. Таким образом, положение локальной системы первой частицы относительно молекулярной системы задано тремя углами $\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \{\varphi_1, \theta_1, \psi_1\}$, а для второй частицы – только двумя углами $\boldsymbol{\varepsilon}_2 = \{\theta_2, \psi_2\}$, ибо φ_2 оказывается эквивалентен ψ . Принимая во внимание введенные обозначения, для системы двух жестких волчков (1.4) можно трансформировать следующим образом:

$$Z = \frac{1}{h^9} \frac{V}{\Lambda^3} \int_{H < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dR dp_R d\varepsilon dp_\varepsilon d\varepsilon_1 dp_{\varepsilon_1} d\varepsilon_2 dp_{\varepsilon_2}. \quad (1.5)$$

Для простоты и наглядности дальнейшие преобразования покажем для комплекса «линейная молекула-атом», их без труда можно обобщить и на более сложный случай. Гамильтониан для системы подобного типа, приведенный в МСК через компоненты углового момента комплекса, записывается следующим образом:

$$H = \frac{1}{2\mu_2} P_R^2 + \left(\frac{1}{2\mu_2 R^2} + \frac{1}{2\mu_1 l^2} \right) P_\theta^2 - \frac{1}{\mu_2 R^2} P_\theta J_y + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_y^2 + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_x^2 + \frac{1}{2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2} \right) J_z^2 + \frac{\text{ctg } \theta}{\mu_2 R^2} J_x J_z.$$

Тогда выражение (1.5) преобразуется в этом частном случае к (мы заменили здесь θ_1 на Θ):

$$Z = \frac{1}{h^5} \frac{V}{\Lambda^3} \int_{H < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dR dp_R d\psi dp_\psi d\theta dp_\theta d\varphi dp_\varphi d\Theta dp_\Theta. \quad (1.6)$$

Используем связь вектора углового момента в молекулярной системе отсчета с импульсами, сопряженными углам Эйлера:

$$\begin{pmatrix} J_X \\ J_Y \\ J_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sin \psi}{\sin \theta} & \cos \psi & -\frac{\cos \theta \sin \psi}{\sin \theta} \\ \frac{\cos \psi}{\sin \theta} & -\sin \psi & -\frac{\cos \theta \cos \psi}{\sin \theta} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_\varphi \\ p_\theta \\ p_\psi \end{pmatrix}$$

Вследствие чего интеграл по импульсам и углам Эйлера можно записать в следующем виде:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \int dp_\varphi \int dp_\theta \int dp_\psi = 8\pi^2 \int dJ_x \int dJ_y \int dJ_z.$$

Тогда (1.6) преобразуется к виду:

$$Z = \frac{8\pi^2}{h^5} \frac{V}{\Lambda^3} \int_{H<0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dR dp_R dJ_X dJ_Y dJ_Z d\Theta dp_\Theta. \quad (1.7)$$

Как любую квадратичную форму, кинетическую часть гамильтониана системы «линейная молекула-атом» можно трансформировать к сумме квадратов:

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

Введем следующую замену переменных:

$$\frac{H}{kT} = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + \frac{U(R, \Theta)}{kT}, \quad (1.8)$$

$$\begin{cases} x_1^2 = \frac{p_R^2}{2\mu_2 kT} \\ x_2^2 = \frac{p_\Theta^2}{2\mu_1 l^2 kT} \\ x_3^2 = \frac{(p_\Theta - J_y)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_4^2 = \frac{(J_x + J_z \operatorname{ctg} \Theta)^2}{2\mu_2 R^2 kT} \\ x_5^2 = \frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2 \sin^2 \Theta kT} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dx_1 = \frac{dp_R}{\sqrt{2\mu_2 kT}} \\ dx_2 = \frac{dp_\Theta}{\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}} \\ dx_3 = \frac{dp_\Theta - dJ_y}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ dx_4 = \frac{dJ_x + \operatorname{ctg} \Theta dJ_z}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ dx_5 = \frac{dJ_z}{\sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \Theta kT}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dp_R = \sqrt{2\mu_2 kT} dx_1 \\ dp_\Theta = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} dx_2 \\ dJ_y = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} dx_2 - \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} dx_3 \\ dJ_x = \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} dx_4 - \sqrt{2\mu_1 l^2 \cos^2 \Theta kT} dx_5 \\ dJ_z = \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \Theta kT} dx_5 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
[Jac] &= \left| \frac{\partial[p_R, p_\Theta, J_x, J_y, J_z]}{\partial[x_1, x_2, x_3, x_4, x_5]} \right| = \tag{1.9} \\
&= \det \begin{bmatrix} \sqrt{2\mu_2 kT} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} & -\sqrt{2\mu_1 l^2 \cos^2 \Theta} \\ 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} & -\sqrt{2\mu_2 R^2 kT} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \Theta kT} \end{bmatrix} = \\
&= (2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}} 2\mu_1 l^2 kT R^2 \sin \Theta.
\end{aligned}$$

Таким образом, область $H < 0$, по которой производится интегрирование в (1.7), в новых обозначениях записывается как

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 < -\frac{U(R, \Theta)}{kT}.$$

Учтем, что

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_n^2 \leq R_{sp}^2} \exp(-x_1^2 - x_2^2 - \cdots - x_n^2) dx_1 \dots dx_n = \pi^{n/2} \frac{\gamma\left(\frac{n}{2}, R_{sp}^2\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)},$$

и в результате, преобразуя (1.7) с учетом того, что $R_{sp} = -\frac{U}{kT}$:

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{8\pi^2 V}{h^5 \Lambda^3} (2\mu_2 kT)^{3/2} 2\mu_1 l^2 kT \pi^{5/2} \times \tag{1.10} \\
&\times \iint_{U < 0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -U/kT\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin \Theta dR d\Theta.
\end{aligned}$$

В итоге исходный десятимерный интеграл трансформировался к интегралу по двум переменным. Основная сложность заключается в нахождении представления кинетической энергии в виде суммы квадратов (1.8). Ввиду громоздкости общего вида гамильтонианов для систем более сложного типа, чем «линейная молекула-атом», осуществить данное разложение в символьном виде достаточно сложно. Однако нами было обнаружено, что достаточно привести к главным осям кинетическую энергию в форме Лагранжа, что можно сделать для любой произвольной пары в общем случае, после чего явным образом вытекает преобразование и для кинетической энергии в форме Гамильтона.

1.3 Преобразование фазового интеграла к конфигурационному с применением лагранжиана

Результаты данного раздела опубликованы в работе [34]².

1.3.1 Якобиан преобразования, приводящего лагранжиан к диагональному виду

Запишем кинетическую часть классической функции Гамильтона для некоторой произвольной системы:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbb{M} \mathbf{p}.$$

Посредством некоторого невырожденного преобразования координат её можно трансформировать к главным осям, как любую квадратичную форму:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbb{D} (\mathbb{D}^+ \mathbb{M} \mathbb{D}) \mathbb{D}^+ \mathbf{p},$$

где \mathbb{D} – собственные вектора матрицы \mathbb{M} . Матрица $\mathbb{M}_d = \mathbb{D}^+ \mathbb{M} \mathbb{D}$ оказывается диагональной, а $\mathbf{x}^+ = \mathbf{p}^+ \mathbb{D}$ – задает новые координаты, в которых матрица кинетической энергии диагональна.

Далее посредством преобразования Лежандра переходим к лагранжиану:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathbf{v}^+ \mathbf{p} - H, \\ \mathbf{v} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \mathbb{D} (\mathbb{D}^+ \mathbb{M} \mathbb{D}) \mathbb{D}^+ \mathbf{p}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\mathbf{p} = (\mathbb{D} \mathbb{M}_d \mathbb{D}^+)^{-1} \mathbf{v} = (\mathbb{D}^+)^{-1} \mathbb{M}_d^{-1} \mathbb{D}^{-1} \mathbf{v}.$$

²При 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: [34] Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshantov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Comprehensive classical analysis of partition function and some observables for weakly interacting polyatomic dimers // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – Vol. 149. – P. 194304. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 75%.

Теперь

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} &= \mathbf{v}^+(\mathbb{D}^+)^{-1}\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\mathbf{v} - \frac{1}{2}\mathbf{v}^+\left((\mathbb{D}^+)^{-1}\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\right)^+\mathbb{D}\mathbb{M}_d\mathbb{D}^+(\mathbb{D}^+)^{-1}\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\mathbf{v} = \\
&= \mathbf{v}^+(\mathbb{D}^+)^{-1}\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\mathbf{v} - \frac{1}{2}\mathbf{v}^+(\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1})^+\mathbb{M}_d\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\mathbf{v} = \\
&= \mathbf{v}^+(\mathbb{D}^+)^{-1}\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\mathbf{v} - \frac{1}{2}\mathbf{v}^+(\mathbb{D}^+)^{-1}\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\mathbf{v} = \\
&= \frac{1}{2}\mathbf{v}^+(\mathbb{D}^+)^{-1}\mathbb{M}_d^{-1}\mathbb{D}^{-1}\mathbf{v}.
\end{aligned}$$

В результате чего матрица кинетической энергии в форме Лагранжа также оказывается диагональной, а положение её главных осей задается как $\mathbf{x}'^+ = \mathbf{v}^+(\mathbb{D}^+)^{-1}$.

Теперь вернемся к вопросу преобразования фазовых интегралов:

$$\int e^{-H(p,q)} dp_1 \dots dp_n \rightarrow \int [Jac] e^{-x_1^2 - \dots - x_n^2} dx_1 \dots dx_n. \quad (1.11)$$

Якобиан замены переменных в (1.11) может быть вычислен в явном виде и выражается следующим образом:

$$[Jac] = \det \left\{ \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{x}} \right\} = \det \{ \mathbb{D}^{-1} \} = B.$$

Так как матрица \mathbb{D} диагонализует кинетическую энергию в форме Лагранжа, то якобиан преобразования может быть найден непосредственно как:

$$\det \{ \mathbb{D} \} = \frac{1}{B}.$$

Как мы видим, достаточно диагонализировать кинетическую энергию в форме Лагранжа, и якобиан соответствующей замены координат будет обратным по отношению к якобиану замены координат, диагонализующей кинетическую энергию в форме Гамильтона.

1.3.2 Получение выражений для константы равновесия

Чтобы получить упрощенные выражения для расчета константы равновесия образования комплекса, необходимо преобразовать следующий интеграл по связанной части:

$$Z_{bound} = \int_{H < 0} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{q} d\mathbf{J}.$$

Чтобы рассчитать данный интеграл, можно преобразовать кинетическую энергию к сумме квадратов, получив таким образом якобиан преобразования [Jас], зависящий лишь от внутренних координат системы и молекулярных констант:

$$Z_{bound} = \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 + U < 0} \exp\left(-\frac{x_1^2 + \dots + x_n^2 + U}{kT}\right) [\text{Jас}] d\mathbf{x} d\mathbf{q}. \quad (1.12)$$

Затем проводится интегрирование по области n -мерного шара, и наконец получается выражение следующего вида:

$$Z_{bound} = \int \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \gamma\left(\frac{n}{2}, -\frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) [\text{Jас}] d\mathbf{q}. \quad (1.13)$$

Однако учитывая приведенный выше вывод о связи якобианов для диагонализации лагранжиана с таковым при диагонализации гамильтониана, нам достаточно знать лишь вид лагранжиана для осуществления данного преобразования при получении выражения (1.13).

1.3.3 Функция Лагранжа для молекулярной пары

В произвольном случае молекулярной системы, состоящей из двух жестких мономеров, функция Лагранжа записывается в следующем виде:

$$T_l = \frac{1}{2} \mu_2 \dot{R}^2 + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^+ \mathbb{I} \boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}_1^+ \mathbb{I}_{mon,1} \boldsymbol{\Omega}_1 + \boldsymbol{\Omega}^+ \mathbb{I}_{mon,1} \boldsymbol{\Omega}_1 + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}_2^+ \mathbb{I}_{mon,2} \boldsymbol{\Omega}_2 + \boldsymbol{\Omega}^+ \mathbb{I}_{mon,2} \boldsymbol{\Omega}_2, \quad (1.14)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbb{I}_{mon,k} &= \mathbb{S}_k \mathbb{I}_k \mathbb{S}_k^{-1}, \\ \mathbb{I} &= \mathbb{I}_{mon,1} + \mathbb{I}_{mon,2} + \mathbb{I}_R, \\ \mathbb{I}_R &= \begin{pmatrix} \mu_2 R^2 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 R^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Исходя из общей формы, в функции Лагранжа можно выделить три составляющих:

$$T_l = \boxed{\frac{1}{2}\mu_2\dot{R}^2 + \frac{1}{2}\Omega^+\mathbb{I}_R\Omega} + \boxed{\frac{1}{2}\Omega^+\mathbb{I}_{mon,1}\Omega + \frac{1}{2}\Omega_1^+\mathbb{I}_{mon,1}\Omega_1 + \Omega^+\mathbb{I}_{mon,1}\Omega_1} + \boxed{\frac{1}{2}\Omega^+\mathbb{I}_{mon,2}\Omega + \frac{1}{2}\Omega_2^+\mathbb{I}_{mon,2}\Omega_2 + \Omega^+\mathbb{I}_{mon,2}\Omega_2}, \quad (1.15)$$

где желтым выделена «квазидвухатомная» часть, которая соответствует вращению центров масс мономеров друг относительно друга, голубым и красным, соответственно, собственные вклады от первой и второй частицы. Каждая часть может быть приведена к главным осям независимо. Обратим внимание на типы частиц, которые могут входить в состав комплекса:

- Квазидвухатомная часть. Приводит к появлению трех полных квадратов в лагранжиане. В случае двух атомов других составляющих нет.
- Атом. Не приводит к появлению полных квадратов.
- Линейная молекула. Возможны два случая: линейная молекула может при любом движении лежать в плоскости xOz молекулярной системы координат или может выходить из этой плоскости. Зависит это от того, как задана молекулярная система отсчета. Например, в случае системы Ar-N₂ МСК может быть задана только фиксированием данной плоскости на азоте, а в случае системы N₂-CH₄ МСК можно задать так, чтобы молекула азота свободно двигалась в молекулярной системе, а плоскость xOz тогда будет фиксирована на метане. В обоих случаях линейная молекула приводит к появлению двух полных квадратов, отличающихся сложностью.
- Жесткий волчок. Аналогичным образом, в зависимости от того, фиксирована на нем плоскость xOz или нет, приводит к появлению трех полных квадратов, различающихся своей сложностью.

В следующем разделе будут введены некоторые дополнительные уточнения и обозначения перед тем, как можно будет представить полные квадраты для частицы каждого из упомянутых типов.

1.3.4 Связь угловых скоростей со скоростями Эйлера

Введем обозначения для тензоров инерции частиц:

$$\mathbb{I}_{mon,k} = \begin{pmatrix} I_{k1} & 0 & 0 \\ 0 & I_{k2} & 0 \\ 0 & 0 & I_{k3} \end{pmatrix}$$

в случае волчка, и

$$\mathbb{I}_{mon,k} = \begin{pmatrix} I_k & 0 & 0 \\ 0 & I_k & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

в случае линейной молекулы.

Матрица поворота

$$\mathbb{R} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

задает вращение системы отсчета против часовой стрелки «CCW». Вращение по часовой стрелке обозначим «CW». Стандартный набор углов Эйлера для классической механики – $Z^{(CCW)}X^{(CCW)}Z^{(CCW)}$ (см. [56]). При описании вращения МСК относительно ЛСК используется именно это соглашение. При описании вращения локальной системы относительно МСК используется немного другое соглашение – $Z^{(CCW)}Y^{(CW)}Z^{(CCW)}$. Эту особенность следует иметь в виду при описании связи эйлеровых скоростей с угловыми, которая задается матрицей \mathbb{V} .

В случае $Z^{(CCW)}Y^{(CW)}Z^{(CCW)}$ матрица \mathbb{V} задается следующим образом:

$$\mathbb{V} = \begin{bmatrix} 0 & -\sin \varphi & \sin \theta \cos \varphi \\ 0 & \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ 1 & 0 & \cos \theta \end{bmatrix}$$

При этом в стандартном соглашении $Z^{(CCW)}X^{(CCW)}Z^{(CCW)}$ она оказывается следующей:

$$\mathbb{V} = \begin{bmatrix} 0 & \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & -\sin \theta \cos \varphi \\ 1 & 0 & \cos \theta \end{bmatrix}$$

1.3.5 Функция Лагранжа в главных осях для молекулярных пар

Квазидвухатомная часть

Приводит к появлению трех полных квадратов:

$$\begin{cases} x_1 = \sqrt{\mu} \dot{R}, \\ x_2 = \sqrt{\mu} R \Omega_x, \\ x_3 = \sqrt{\mu} R \Omega_y. \end{cases} \quad (1.16)$$

Она отвечает за возникновение в якобиане выражения

$$[\text{Jac}] = \mu^{3/2} R^2.$$

Линейная молекула

Как было указано выше, в зависимости от способа задания молекулярной системы координат может приводить к возникновению следующих полных квадратов. В первом случае (плоскость xOz фиксирована на данной молекуле):

$$\begin{cases} x_1 = \sqrt{I_k}(\dot{\Theta} + \Omega_y), \\ x_2 = \sqrt{I_k}(\Omega_x \cos \Theta - \Omega_z \sin \Theta). \end{cases} \quad (1.17)$$

Приводит к возникновению в якобиане выражения

$$[\text{Jac}] = I_k \sin \Theta.$$

Или во втором случае (плоскость xOz не фиксирована на данной молекуле):

$$\begin{cases} x_1 = \sqrt{I_k}(\dot{\Theta} + \Omega_y \cos \Phi - \Omega_x \sin \Phi), \\ x_2 = \sqrt{I_k}(\Omega_x \cos \Theta \cos \Phi - \Omega_z \sin \Theta - \dot{\Phi} \sin \Theta + \Omega_y \cos \Theta \sin \Phi). \end{cases} \quad (1.18)$$

Приводит к возникновению в якобиане выражения

$$[\text{Jac}] = I_k \sin \Theta.$$

Жесткий волчок

Аналогично линейной молекуле могут наблюдаться два случая. В первом из них (плоскость xOz фиксирована на данной молекуле):

$$\begin{cases} x_1 = \sqrt{I_{k1}} \left(\dot{\Theta} \sin \Psi + \Omega_y \sin \Psi - \Omega_z \cos \Psi \sin \Theta + \Omega_x \cos \Psi \cos \Theta \right), \\ x_2 = \sqrt{I_{k2}} \left(\dot{\Theta} \cos \Psi + \Omega_y \cos \Psi + \Omega_z \sin \Psi \sin \Theta - \Omega_x \sin \Psi \cos \Theta \right), \\ x_3 = \sqrt{I_{k3}} \left(\dot{\Psi} + \Omega_x \sin \Theta + \Omega_z \cos \Theta \right). \end{cases} \quad (1.19)$$

Приводит к возникновению в якобиане выражения

$$[\text{Jac}] = \sqrt{I_{k1}I_{k2}I_{k3}} \sin \Theta.$$

Во втором случае (плоскость xOz не фиксирована на данной молекуле):

$$\begin{cases} x_1 = \sqrt{I_{k1}} (\Omega_y \cos \Phi \sin \Psi + \Omega_y \cos \Theta \cos \Psi \sin \Phi - \Omega_x \sin \Phi \sin \Psi + \\ \quad + \Omega_x \cos \Psi \cos \Theta \cos \Phi - \Omega_z \cos \Psi \sin \Theta - \dot{\Phi} \cos \Psi \sin \Theta + \dot{\Theta} \sin \Psi), \\ x_2 = \sqrt{I_{k2}} (\Omega_y \cos \Phi \cos \Psi - \Omega_y \cos \Theta \sin \Psi \sin \Phi - \Omega_x \sin \Phi \cos \Psi - \\ \quad - \Omega_x \sin \Psi \cos \Theta \cos \Phi + \Omega_z \sin \Psi \sin \Theta + \dot{\Phi} \sin \Psi \sin \Theta + \dot{\Theta} \cos \Psi), \\ x_3 = \sqrt{I_{k3}} (\Omega_y \sin \Theta \sin \Phi + \Omega_x \cos \Phi \sin \Theta + \dot{\Phi} \cos \Theta + \dot{\Psi} + \Omega_z \cos \Theta). \end{cases} \quad (1.20)$$

Приводит к возникновению в якобиане выражения

$$[\text{Jac}] = \sqrt{I_{k1}I_{k2}I_{k3}} \sin \Theta.$$

В итоге, путем комбинации формул (1.16)-(1.20) могут быть найдены функции Лагранжа для всех рассматриваемых систем. Представим также общий якобиан для системы из двух произвольных жестких волчков:

$$[\text{Jac}] = \mu^{3/2} \sqrt{I_{11}I_{12}I_{13}} \sqrt{I_{21}I_{22}I_{23}} R^2 \sin \Theta_1 \sin \Theta_2. \quad (1.21)$$

1.4 Получение функции Гамильтона и распределение начальных условий для траекторного расчета

Применение траекторного метода для моделирования столкновительно-индуцированных спектров в общем виде включает в себя следующие этапы:

- Формирование классических уравнений движения в форме Гамильтона для расчета траекторий и последующей временной динамики дипольного момента;
- Генерация начальных условий при соответствующей температуре с использованием фазовой плотности, заданной функцией Гамильтона;
- Численное решение уравнений Гамильтона с начальными условиями, заданными на предыдущем этапе, с целью расчета функции автокорреляции дипольного момента;
- Обработка корреляционной функции и преобразование Фурье для получения коэффициента поглощения.

Сходимость расчета при этом можно контролировать при помощи расчета спектральных моментов, о которых пойдет речь в следующем разделе. Стоит отметить, что существует альтернативный метод расчета спектральной плотности, где преобразование Фурье от функции автокорреляции дипольного момента заменяется на квадрат преобразования Фурье дипольного момента на каждой траектории. При этом начальные условия задаются при фиксированном расстоянии между центрами масс мономеров R . Подробнее о данном преобразовании см. главу 2. Используя результаты этого раздела, можно получить классическую функцию Гамильтона, при помощи которой может быть получена система динамических уравнений. Кроме того, можно провести распределение начальных условий как в случае фиксированного начального расстояния между центрами масс мономеров, так и в полном фазовом пространстве.

1.4.1 Получение классического гамильтониана

Введение

Лагранжиан для двух жестких мономеров в общем случае принимает следующую форму (см. 1.14):

$$T_l = \frac{1}{2}\mu_2\dot{R}^2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}\boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega}_1^+\mathbb{I}_{mon,1}\boldsymbol{\Omega}_1 + \boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}_{mon,1}\boldsymbol{\Omega}_1 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega}_2^+\mathbb{I}_{mon,2}\boldsymbol{\Omega}_2 + \boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}_{mon,2}\boldsymbol{\Omega}_2, \quad (1.22)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbb{I}_{mon,k} &= \mathbb{S}_k\mathbb{I}_k\mathbb{S}_k^{-1}, \\ \mathbb{I} &= \mathbb{I}_{mon,1} + \mathbb{I}_{mon,2} + \mathbb{I}_R, \\ \mathbb{I}_R &= \begin{pmatrix} \mu_2 R^2 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 R^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Используя кинематические соотношения Эйлера,

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbb{V} \begin{pmatrix} \dot{\varphi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} = \mathbb{V}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}},$$

перепишем (1.22) в такой форме:

$$\begin{aligned} T_l &= \frac{1}{2}\mu_2\dot{R}^2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}\boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^+\mathbb{V}_1^+\mathbb{I}_{mon,1}\mathbb{V}_1\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 + \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^+\mathbb{V}_2^+\mathbb{I}_{mon,2}\mathbb{V}_2\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_2 + \\ &\quad + \boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}_{mon,1}\mathbb{V}_1\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 + \boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}_{mon,2}\mathbb{V}_2\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_2. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Нам необходимо получить явный вид матриц \mathbb{A} , \mathbb{a} и \mathbb{I} . Представим (1.23) с помощью блочных матриц:

$$\begin{aligned} T_l &= \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}\boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \dot{R} & \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 & \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mu_2 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{V}_1^+\mathbb{I}_{mon,1}\mathbb{V}_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbb{V}_2^+\mathbb{I}_{mon,2}\mathbb{V}_2 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \dot{R} \\ \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 \\ \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_2 \end{bmatrix} + \\ &\quad + [\boldsymbol{\Omega}^+] \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I}_{mon,1}\mathbb{V}_1 & \mathbb{I}_{mon,2}\mathbb{V}_2 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \dot{R} \\ \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 \\ \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.24)$$

Сравниваем с альтернативным видом функции Лагранжа [57]:

$$T_l = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega}^+\mathbb{I}\boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}\mathbb{K}\dot{\mathbf{q}} + \boldsymbol{\Omega}\mathbb{A}\dot{\mathbf{q}}. \quad (1.25)$$

Таким образом, блочные матрицы в (1.24) соответствуют матрицам \mathbb{K} и \mathbb{A} , однако вектора скоростей Эйлера могут в общем случае содержать нулевые элементы, поэтому матрицы в (1.24) в общем случае содержат дополнительные

«лишние» элементы по сравнению с оригинальными \mathbb{K} и \mathbb{A} , являясь таким образом «расширенными» матрицами \mathbb{K}^{ext} и \mathbb{A}^{ext} . Для получения оригинальных матриц \mathbb{K} и \mathbb{A} , которые являются подматрицами \mathbb{K}^{ext} и \mathbb{A}^{ext} , необходимо исключить нулевые элементы в векторах скоростей Эйлера, а также соответствующим образом вырезать необходимые строки и столбцы в \mathbb{K}^{ext} и \mathbb{A}^{ext} . После этого можно переходить к функции Гамильтона.

Переход к подматрицам

Рассмотрим пример. Пусть у нас есть произвольная матрица 3×3 , которая умножается слева и справа на вектор, включающий в себя нулевые элементы:

$$\left(v_1 \quad \boxed{0} \quad v_3 \right) \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \boxed{0} \\ v_2 \\ \boxed{0} \end{pmatrix}$$

Легко заметить, что это выражение можно переписать в эквивалентном виде, если удалить нулевые компоненты векторов, а также соответствующие им в матрице строки и столбцы:

$$\left(v_1 \quad v_3 \right) \begin{bmatrix} a_{12} \\ a_{32} \end{bmatrix} \left(v_2 \right)$$

Обратившись к (1.24), замечаем, что, например, в случае системы, состоящей из двух линейных молекул, вектор $\begin{bmatrix} \dot{R} \\ \dot{\epsilon}_1 \\ \dot{\epsilon}_2 \end{bmatrix}$ принимает следующий вид:

$$\begin{bmatrix} \dot{R} \\ \dot{\phi}_1 \\ \dot{\theta}_1 \\ 0 \\ 0 \\ \dot{\theta}_2 \\ 0 \end{bmatrix} .$$

Тогда в матрице

$$\mathbb{A}^{ext} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I}_{mon,1} \mathbb{V}_1 & \mathbb{I}_{mon,2} \mathbb{V}_2 \end{pmatrix},$$

имеющей размерность (3×7) , необходимо вырезать 4, 5 и 7 столбцы. После этого матрица будет иметь размерность (3×4) .

Проделав описанные операции, можно перейти к известной форме функции Лагранжа (1.25), откуда функция Гамильтона может быть получена по формулам Фробениуса (см. Гл. II, §5 из [58]). Подобный подход позволяет избежать необходимости обращать сингулярные матрицы, имеющиеся в (1.24).

1.4.2 Генерация начальных условий

Система «линейная молекула-атом» при фиксированном расстоянии между центрами масс частиц

Будем рассматривать задачу генерации начальных условий в методе классических траекторий. Опять же для наглядности покажем наши рассуждения на относительно простом примере системы «линейная молекула-атом». Сначала обратим внимание на случай большого фиксированного расстояния между центрами масс частиц R . Межмолекулярное расстояние R выбирается достаточно большим для того, чтобы можно было пренебречь влиянием межмолекулярного потенциала взаимодействия на распределение начальных условий. Функция Гамильтона зависит при этом от шести переменных, а плотность распределения выглядит следующим образом:

$$\rho(\Theta, p_R, p_\Theta, J_x, J_y, J_z) \sim \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Theta dp_R dp_\Theta dJ_x dJ_y dJ_z.$$

Посмотрим, как распределены импульсные переменные при фиксированном угле Θ :

$$\rho(p_R, p_\Theta, J_x, J_y, J_z | \Theta) \sim \left(\exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dp_R dp_\Theta dJ_x dJ_y dJ_z \right) d\Theta.$$

После чего можно совершить переход к переменным, в которых кинетическая энергия приведена к главным осям, как это было описано выше:

$$\rho(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5|\Theta) \sim [\text{Jac}] \left(\exp(-x_1^2 - \dots - x_5^2) dx_1 dx_2 dx_3 dx_4 dx_5 \right) d\Theta. \quad (1.26)$$

В случае системы «линейная молекула-атом» замена переменных задается следующим набором выражений:

$$\begin{cases} p_R = \sqrt{2\mu_2 kT} x_1 \\ p_\Theta = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} x_2 \\ J_x = \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} x_4 - \sqrt{2\mu_1 l^2 \cos^2 \Theta kT} x_5 \\ J_y = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} x_2 - \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} x_3 \\ J_z = \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2 \Theta kT} x_5. \end{cases} \quad (1.27)$$

Якобиан данного преобразования оказывается равным:

$$[\text{Jac}] = R^2 \sin \Theta.$$

Из (1.26):

$$\rho(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5|\Theta) \sim - \left(\exp(-x_1^2 - \dots - x_5^2) dx_1 dx_2 dx_3 dx_4 dx_5 \right) d(\cos \Theta).$$

Экспонента в новых переменных представляет из себя произведение нормальных распределений:

$$\rho(x_k) \sim e^{-x_k^2} dx_k,$$

при этом косинус угла Θ распределен равномерно на интервале $[-1 \dots 1]$. Подобную схему легко обобщить и на более сложный случай двух произвольных взаимодействующих волчков. При этом косинусы всех полярных углов (или углов нутации в случае волчка) мономеров будут распределены равномерно на $[-1 \dots 1]$, а азимутальные углы (или углы прецессии и углы собственного вращения в случае волчка) будут сами распределены равномерно на $[0 \dots 2\pi]$. Полное фазовое пространство для системы двух волчков будет выглядеть следующим образом:

$$\Gamma = \{R, \boldsymbol{\varepsilon}_1, \boldsymbol{\varepsilon}_2, p_R, p_{\boldsymbol{\varepsilon}_1}, p_{\boldsymbol{\varepsilon}_2}, \mathbf{J}\}.$$

При этом якобиан преобразования к переменным x_k будет равен

$$[\text{Jac}] = R^2 \sin \Theta_1 \sin \Theta_2.$$

Тогда общий алгоритм генерации начальных условий для произвольной системы представляет из себя такую последовательность:

- Генерация соответствующих углов таким образом, чтобы либо их косинус был распределен равномерно, либо сами углы были распределены равномерно, в зависимости от типа угла;
- Генерация n нормально распределенных точек $x_k \sim \mathcal{N}(0, 1/\sqrt{2})$;
- Расчет оригинальных импульсных переменных, используя выражения для полных квадратов (см. раздел 1.3.5).

Данный алгоритм необходимо повторять до получения необходимого количества начальных условий.

Система «линейная молекула-атом» в полном фазовом пространстве

Предложенную методику можно расширить и на тот случай, когда расстояние между центрами масс частиц пары не является фиксированным. Тогда плотность (1.26) будет записана следующим образом:

$$\begin{aligned} & \rho(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 | R, \Theta) \sim \\ & \sim \left(\exp(-x_1^2 - \dots - x_5^2) dx_1 dx_2 dx_3 dx_4 dx_5 \right) e^{-\frac{U(R, \Theta)}{kT}} d(\cos \Theta) d(R^3). \end{aligned} \quad (1.28)$$

В данном случае аналитически найти распределения углов и расстояния не представляется возможным по причине наличия анизотропного потенциала взаимодействия $U(R, \Theta)$. Однако если независимым образом получить распределения расстояния и углов, например, при помощи алгоритма Метрополиса [59] или выборки с отклонением, как это будет показано в следующей главе, далее импульсы можно вычислить аналогично предыдущему случаю, используя (1.27) и нормально распределенные переменные x_k .

1.5 Спектральные моменты

Важную роль при исследовании спектров столкновительно-индуцированного поглощения играют спектральные моменты. Они представляют из себя интегральные характеристики спектральных профилей и могут служить для анализа спектров даже при невозможности их прямого расчета. Различные характеристики как индуцированного поглощения, так и разрешенных линий могут быть получены при помощи расчета спектральных моментов [60; 61]. Спектральные моменты можно использовать для нахождения спектров индуцированного поглощения при использовании модельных профилей (например, для системы «вода-вода» в [62]). Профили индуцированных спектров несимметричных пар можно находить, комбинируя спектры исходных чистых газов, составляющих смесь, путем нормировки на спектральные моменты (как например, в парах $\text{CO}_2\text{-N}_2$ и $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ в [14]). Из относительно недавних работ, содержащих расчеты классических спектральных моментов для слабосвязанных пар, можно привести следующие: в области фундаментального перехода азота для пары $\text{N}_2\text{-N}_2$ [63], в области рототрансляционных переходов для пар $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ [64], $\text{CH}_4\text{-Ar}$ [65], $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ [66]. В работе [67] рассчитывался квантовый момент для системы $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ в приближении изотропного потенциала. Отметим также работу [68], в которой с применением теории сферических тензоров были получены выражения для нулевого и второго спектральных моментов пары линейных молекул. Подобный подход в виде представления анизотропного потенциала и матричных элементов корреляционной функции в виде разложения по сферическим гармоникам также использовался для нахождения спектральных моментов полос индуцированного комбинационного рассеяния молекул азота за рамками ударного приближения [69; 70].

1.6 Спектральные моменты и функции корреляции

В рамках полуклассической теории взаимодействия излучения с веществом спектральная плотность поглощения является преобразованием Фурье от функ-

ции автокорреляции дипольного момента [71]:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) e^{-2\pi i \omega t} dt. \quad (1.29)$$

В классическом пределе функция автокорреляции $C(t)$ выражается в виде усреднения по фазовому пространству следующего вида:

$$C(t) = V \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle. \quad (1.30)$$

Из (1.29) следует:

$$C(t) = 2\pi c \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{2\pi i \omega t} d\omega. \quad (1.31)$$

При этом связь коэффициента поглощения и спектральной плотности задается в виде:

$$\alpha(\omega) = \frac{(2\pi)^3 N_L^2}{3\hbar} \rho_1 \rho_2 \omega \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right) \right] J(\omega). \quad (1.32)$$

Обозначим

$$A = \frac{(2\pi)^3 N_L^2}{3\hbar} \rho_1 \rho_2.$$

Данная величина понадобится нам в дальнейшем для удобства работы со спектральными моментами.

1.6.1 Временные функции корреляции

Рассмотрим функцию корреляции:

$$C(t) = \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t) \rangle.$$

Поскольку в данном случае усреднение ведется по фазовому пространству равновесного ансамбля, то справедливо следующее:

$$\langle \mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t) \rangle = \langle \mathcal{A}(s) \mathcal{B}(t+s) \rangle.$$

Усреднение, обладающее таким свойством, называется *стационарным* [71]. Тогда можно выбрать $s = -t$:

$$\langle \mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t) \rangle = \langle \mathcal{A}(-t) \mathcal{B}(0) \rangle.$$

Обратим внимание также на разложение автокорреляционной функции в ряд:

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

Отметим, что

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

а также

$$\langle \mathcal{A}(0)\dot{\mathcal{A}}(0) \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{d}{dt} A^2(t) \right\rangle_{t=0} = 0,$$

что является следствием того, что при равновесии скорость изменения любой величины равна нулю. В итоге:

$$\langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(t) \rangle = \langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(0) \rangle - \frac{t^2}{2!} \langle \dot{\mathcal{A}}(0)\dot{\mathcal{A}}(0) \rangle + \dots$$

Далее нам потребуется этот результат. Также обратим внимание на то, что

$$\langle \dot{\mathcal{A}}(0)\mathcal{A}(t) \rangle = \langle \dot{\mathcal{A}}(-t)\mathcal{A}(0) \rangle = -\frac{d}{dt} \langle \mathcal{A}(-t)\mathcal{A}(0) \rangle = -\frac{d}{dt} \langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(t) \rangle.$$

1.7 Спектральные моменты как интегралы от коэффициента поглощения

Спектральные моменты по определению задаются в виде интегралов от спектральной плотности [9]:

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega. \quad (1.33)$$

Часто удобнее пользоваться выражением для спектральных моментов как интегралов от коэффициента поглощения. Для этого приведем выражение для детального баланса, которое связывает величину спектральной плотности при отрицательных и положительных частотах. Спектральная плотность при

отрицательных частотах отвечает процессу вынужденного испускания, а при положительных – поглощения. В результате, поскольку в квантово-механическом случае заселенность начального и конечного состояний отличается, вероятность этих процессов также различается:

$$J(-\omega) = \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right) J(\omega). \quad (1.34)$$

Однако в классическом случае понятие о начальном и конечном состоянии отсутствует, при этом движения, возбуждаемые в рамках отдельной траектории, отвечают всем возможным квантово-механическим переходам из состояний с данной энергией. При этом поскольку классические траектории обратимы во времени, корреляционная функция также симметрична, и выражение для детального баланса принимает следующий вид:

$$J(-\omega) = J(\omega). \quad (1.35)$$

Преобразуем выражение (1.33):

$$\begin{aligned} M_n &= \int_{-\infty}^0 \omega^n J(\omega) d\omega + \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega = \\ &= - \int_0^{-\infty} \omega^n J(\omega) d\omega + \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega = \\ &= - \int_0^{+\infty} (-\omega)^n J(-\omega) d(-\omega) + \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega = \\ &= (-1)^n \int_0^{+\infty} \omega^n J(-\omega) d\omega + \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Используя соотношение (1.34):

$$\begin{aligned} M_n &= (-1)^n \int_0^{+\infty} \omega^n \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right) J(\omega) d\omega + \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega = \\ &= \begin{cases} \int_0^{+\infty} \omega^n \left[1 + \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)\right] J(\omega) d\omega, & n - \text{четное,} \\ \int_0^{+\infty} \omega^n \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)\right] J(\omega) d\omega, & n - \text{нечетное.} \end{cases} \end{aligned}$$

Подставим выражение (1.32). Покажем на примере четного n :

$$M_n = \frac{1}{A} \int_0^{+\infty} \omega^{n-1} \frac{1 + \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)} \alpha(\omega) d\omega.$$

Отношение экспоненциальных факторов можно заменить на гиперболический котангенс по формуле:

$$\coth(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{(e^x + e^{-x})e^{-x}}{(e^x - e^{-x})e^{-x}} = \frac{1 + e^{-2x}}{1 - e^{-2x}}.$$

Тогда получаем, что

$$M_n = \begin{cases} A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega^{n-1} \coth\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) \alpha(\omega) d\omega, & n - \text{четное,} \\ A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega^{n-1} \alpha(\omega) d\omega, & n - \text{нечетное.} \end{cases}$$

Подставив классическое условие детального баланса (1.35) в (1.36),

$$\begin{aligned} M_n &= (-1)^n \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega + \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega = \\ &= \begin{cases} 2 \int_0^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega, & n - \text{четное,} \\ 0, & n - \text{нечетное.} \end{cases} \end{aligned}$$

Подставляя (1.32), получаем:

$$M_n = \begin{cases} 2A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega^{n-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)\right]^{-1} \alpha(\omega) d\omega, & n - \text{четное,} \\ 0, & n - \text{нечетное.} \end{cases}$$

Таким образом, возможны два варианта:

- Квантовое выражение для детального баланса

$$M_n = \begin{cases} A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega^{n-1} \coth\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) \alpha(\omega) d\omega, & n - \text{четное,} \\ A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega^{n-1} \alpha(\omega) d\omega, & n - \text{нечетное.} \end{cases} \quad (1.37)$$

- Классическое выражение для детального баланса

$$M_n = \begin{cases} 2A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega^{n-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)\right]^{-1} \alpha(\omega) d\omega, & n - \text{четное,} \\ 0, & n - \text{нечетное.} \end{cases} \quad (1.38)$$

Посмотрим дополнительно на выражение для второго момента в классическом случае:

$$\begin{aligned}
 M_2 &= 2A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right) \right]^{-1} \alpha(\omega) d\omega \approx \\
 &\approx 2A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega \left[1 - 1 + \frac{hc\omega}{kT} \right]^{-1} \alpha(\omega) d\omega = \\
 &= 2A^{-1} \int_0^{+\infty} \omega \frac{kT}{hc\omega} \alpha(\omega) d\omega = \\
 &= \frac{2kT}{Ahc} \int_0^{+\infty} \alpha(\omega) d\omega.
 \end{aligned}$$

Полученное выражение применимо при малых значениях величины $hc\omega/kT$.

Обозначим за γ_n спектральные моменты в виде интегралов от коэффициента поглощения.

Классическое условие детального баланса	Квантовое условие детального баланса
$\gamma_0^{class} = 2 \int_0^{+\infty} \omega^{-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right) \right]^{-1} \alpha(\omega) d\omega$	$\gamma_0^{quan} = \int_0^{+\infty} \omega^{-1} \coth\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) \alpha(\omega) d\omega$
$\gamma_2^{class} = 2 \int_0^{+\infty} \omega \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right) \right]^{-1} \alpha(\omega) d\omega$	$\gamma_2^{quan} = \int_0^{+\infty} \omega \coth\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) \alpha(\omega) d\omega$

При этом связь между M_n и γ_n выглядит следующим образом:

$$\gamma_n = A \cdot M_n = \frac{(2\pi)^3 N_L^2}{3\hbar} \rho_1 \rho_2 M_n. \quad (1.39)$$

1.8 Спектральные моменты как интегралы по фазовому пространству

Результаты данного раздела опубликованы в работе [35]³.

³При 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: [35] Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Y.N., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Viginin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and ab initio potential and induced dipole surfaces. II. CO₂-Ar rototranslational band including true dimer contribution // The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155, no. 6 – P. 064301. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

1.8.1 Общие выражения

Выражение (1.31) можно представить следующим образом:

$$C(t) = 2\pi c \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{2\pi i \omega c t} d\omega = 2\pi \sum_n \frac{1}{n!} (2\pi c i t)^n M_n \quad (1.40)$$

Здесь мы воспользовались разложением экспоненты в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{2\pi i \omega c t} d\omega &= \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \left(1 + (2\pi c i t)\omega + \frac{1}{2}(2\pi c i t)^2 \omega^2 + \dots \right) d\omega = \\ &= \sum_n \frac{1}{n!} (2\pi c i t)^n \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \omega^n d\omega \end{aligned}$$

Иными словами, спектральный профиль может быть получен, если известен весь набор спектральных моментов вплоть до бесконечности. Но реально чаще всего используются моменты не выше второго.

Воспользуемся выражением (1.30):

$$C(t) = V \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle.$$

Рассчитаем n -ю производную корреляционной функции при $t = 0$:

$$\left. \frac{d^n C(t)}{dt^n} \right|_{t=0} = V \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \left\langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \frac{d^n \boldsymbol{\mu}(t)}{dt^n} \right\rangle \Big|_{t=0} = 2\pi c (2\pi i c)^n M_n. \quad (1.41)$$

Тогда n -й спектральный момент:

$$M_n = V (2\pi i c)^{-n} \frac{1}{2\pi c} \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \left\langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \frac{d^n \boldsymbol{\mu}(t)}{dt^n} \right\rangle \Big|_{t=0}. \quad (1.42)$$

При учете классического условия детального баланса ненулевыми будут лишь четные моменты, как показано в разделе 1.6.1:

$$\begin{aligned} M_{2n} &= V (2\pi c)^{-2n} \frac{1}{2\pi c} \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \left\langle \left| \frac{d^n \boldsymbol{\mu}(t)}{dt^n} \right|^2 \right\rangle \Big|_{t=0}, \\ M_{2n+1} &= 0. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Можно установить также связь между производной по времени корреляционной функции и спектральными моментами (см. 1.41):

$$M_n = (2\pi i c)^{-n} \frac{1}{2\pi c} \left. \frac{d^n C(t)}{dt^n} \right|_{t=0}.$$

При этом в случае классического условия детального баланса:

$$\begin{aligned} M_0 &= \frac{1}{2\pi c} C(0), \\ M_1 &= 0, \\ M_2 &= -(2\pi c)^{-2} \frac{1}{2\pi c} \frac{d^2 C(t)}{dt^2} \Big|_{t=0}. \end{aligned} \tag{1.44}$$

1.8.2 Нулевой момент для системы двух жестких волчков

Выражение для нулевого момента выглядит следующим образом:

$$M_{0,full} = V \frac{\int \boldsymbol{\mu}^2(R, \boldsymbol{\varepsilon}_1, \boldsymbol{\varepsilon}_2) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma},$$

где $\boldsymbol{\mu}$ – дипольный момент системы.

Приведя кинетическую энергию к главным осям и проинтегрировав по импульсным переменным, находим:

$$M_{0,full} = V \frac{\int \boldsymbol{\mu}^2(R, \boldsymbol{\varepsilon}_1, \boldsymbol{\varepsilon}_2) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) [\text{Jac}] dR d\boldsymbol{\varepsilon}_1 d\boldsymbol{\varepsilon}_2}{\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) [\text{Jac}] dR d\boldsymbol{\varepsilon}_1 d\boldsymbol{\varepsilon}_2},$$

где $[\text{Jac}] = R^2 \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \sin \theta$.

1.8.3 Второй момент

Согласно (1.43), при $n = 2$ общее выражение для второго момента оказывается следующим:

$$M_{2,full} = V \frac{\int \dot{\boldsymbol{\mu}}^2(R, \boldsymbol{\varepsilon}_1, \boldsymbol{\varepsilon}_2) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) [\text{Jac}] dR d\boldsymbol{\varepsilon}_1 d\boldsymbol{\varepsilon}_2}{\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) [\text{Jac}] dR d\boldsymbol{\varepsilon}_1 d\boldsymbol{\varepsilon}_2}. \tag{1.45}$$

Производная дипольного момента по времени $\dot{\boldsymbol{\mu}}$ может быть вычислена посредством скобки Пуассона:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = [\boldsymbol{\mu}, H] = \sum_i \left\{ \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\}.$$

Квадрат производной дипольного момента в ЛСК может быть представлен в следующем виде при использовании функции Гамильтона в молекулярной системе отсчета:

$$\left(\dot{\boldsymbol{\mu}}^{\text{ЛСК}}\right)^2 = \left(\dot{\boldsymbol{\mu}}^{\text{МСК}}\right)^2 + 2\boldsymbol{\mu}^{\text{МСК}} \cdot \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{J}} \times \boldsymbol{\mu}^{\text{МСК}}\right] + (\boldsymbol{\mu}^{\text{МСК}})^+ \mathbb{O} \boldsymbol{\mu}^{\text{МСК}}, \quad (1.46)$$

где \mathbb{O} – матрица вида:

$$\mathbb{O}_{ij} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial J_k}\right)^2 \delta_{ij} - \left(\frac{\partial H}{\partial J_i}\right) \left(\frac{\partial H}{\partial J_j}\right),$$

при этом J_n – компоненты вектора углового момента. Производную дипольного момента в молекулярной системе можно вычислить через скобку Пуассона:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}^{\text{МСК}}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \boldsymbol{\mu}^{\text{МСК}}}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}^{\text{МСК}}}{\partial \mathbf{q}}\right)^+ \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}. \quad (1.47)$$

Функция Гамильтона в молекулярной системе координат может быть представлена в таком виде [57]:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbb{G}_{11} \mathbf{J} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbb{G}_{22} \mathbf{p} + \mathbf{J}^+ \mathbb{G}_{12} \mathbf{p}, \quad (1.48)$$

где \mathbf{q} – набор внутренних координат, \mathbf{p} – импульсы, им сопряженные, \mathbf{J} – вектор полного углового момента. Матрицы \mathbb{G} могут быть найдены из матриц кинетической энергии в форме Лагранжа:

$$\mathbb{G}_{11} = (\mathbb{I} - \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \mathbb{A}^+)^{-1},$$

$$\mathbb{G}_{22} = (\mathbb{K} - \mathbb{A}^+ \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A})^{-1},$$

$$\mathbb{G}_{12} = -\mathbb{G}_{11} \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1}.$$

Способ получения матриц \mathbb{I} , \mathbb{K} , \mathbb{A} был описан в разделе 1.4.1. При этом обратим внимание, что в явном виде представить матрицы \mathbb{G}_{ij} для произвольной системы нельзя ввиду их громоздкости. Однако, пользуясь формулами связи, их можно рассчитывать численно в процессе вычисления спектрального момента на основании матриц функции Лагранжа.

Теперь производные функции Гамильтона, необходимые для (1.47) и (1.46), могут быть вычислены из общей формы функции Гамильтона (1.48):

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \mathbb{G}_{12}^+ \mathbf{J} + \mathbb{G}_{22} \mathbf{p},$$

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{J}} = \mathbb{G}_{11} \mathbf{J} + \mathbb{G}_{12} \mathbf{p}.$$

Используя описанную выше последовательность формул, второй момент может быть рассчитан численно путем интегрирования по методу Монте-Карло. Временная производная дипольного момента в лабораторной системе отсчета при этом рассчитывается в каждой точке исходя из матриц функции Лагранжа.

1.8.4 Сравнение моментов по коэффициенту поглощения и по фазовому пространству между собой

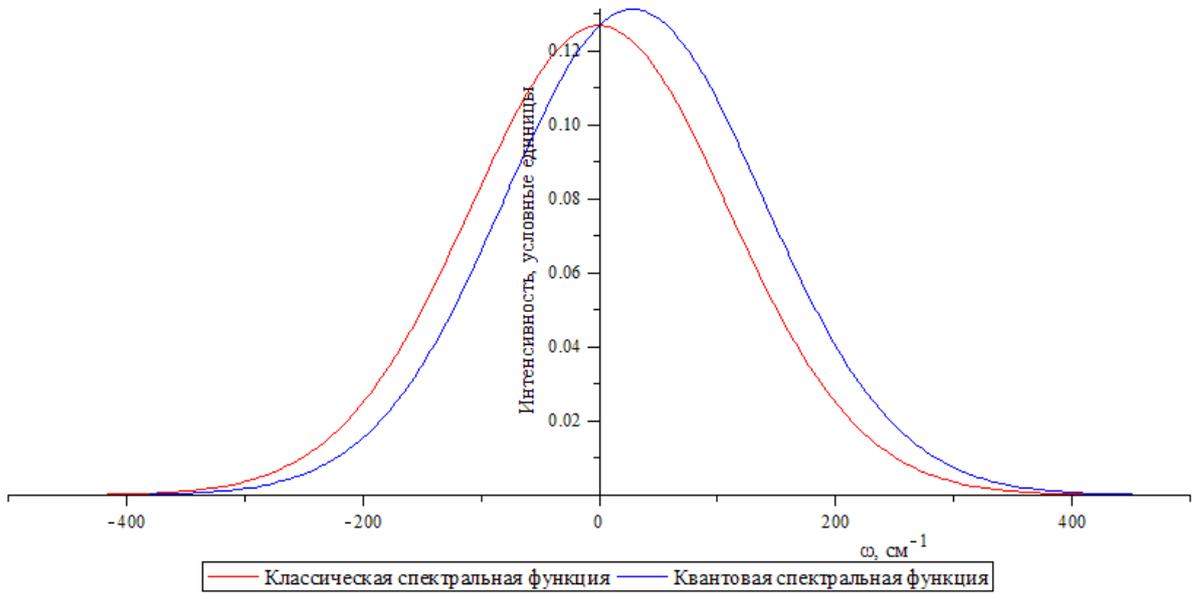


Рисунок 1.4: Сравнение квантовой и классической спектральной функции индуцированного поглощения.

Ранее было сказано, что классическая и квантовая спектральные функции принципиально отличаются по своим свойствам симметрии. Данное отличие описывается соответствующими выражениями для детального баланса. Напомним, что в классическом случае детальный баланс принимает вид

$$J(-\omega) = J(\omega),$$

тогда как в квантовом случае:

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

Рис. 1.4 демонстрирует различную форму спектральной функции для некоторой обобщенной слабосвязанной системы в рототрансляционной области. Вследствие того, что в рамках классического расчета получаемая спектральная функция не обладает нужной симметрией, её дополнительно десимметризируют при помощи некоторой специальной функции или процедуры [9; 72; 73]. В литературе описано достаточно большое число подобных процедур, однако в нашей работе на практике мы пользуемся лишь двумя – десимметризацией Эгельстафа (далее называемая **D4**) и десимметризацией Шефилда (**D3**). Десимметризация Эгельстафа выглядит следующим образом:

$$J^{D4}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega ct) C_{cl}(\sqrt{t(t - i\hbar/kT)}) dt, \quad (1.49)$$

где C_{cl} обозначает классическую функцию автокорреляции. Формула преобразования Шефилда задается следующим образом:

$$J^{D3}(\omega) = \exp\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) J_{cl}(\omega),$$

J_{cl} обозначает классическую спектральную плотность. Немного преобразуя выражение (1.49), можно заметить, что десимметризация **D3** является частным случаем десимметризации **D4**, в которой отсутствует сдвиг по времени в корреляционной функции:

$$J^{D4}(\omega) = \exp\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega ct) C_{cl}(\sqrt{t^2 + (\hbar/2kT)^2}) dt, \quad (1.50)$$

$$J^{D3}(\omega) = \exp\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega ct) C_{cl}(t) dt. \quad (1.51)$$

Как было установлено нами при моделировании спектров различных систем [74–77], в рототрансляционной области данные типы десимметризации показывают хороший результат при сравнении как с квантовыми расчетами, так и с экспериментальными данными. При высоких частотах десимметризация **D4** работает несколько лучше.

Спектральные моменты могут быть получены из разных источников. В частности, их можно рассчитывать путем статистического усреднения в фазовом пространстве по формуле (1.42), кроме того, они могут быть получены путем интегрирования спектров. Если имеющийся спектр – результат классического моделирования до применения десимметризации, то спектральные

моменты должны рассчитываться по формуле (1.38). Если же спектр имеет квантовую природу, то необходимо пользоваться выражением (1.37). При этом очевидно, что спектральные моменты, полученные как статистические средние в фазовом пространстве, должны быть численно эквиваленты спектральным моментам, полученным интегрированием классического спектра, рассчитанного усреднением функции автокорреляции дипольного момента в том же фазовом пространстве. При этом вопрос о сравнении моментов, рассчитанных при помощи экспериментального спектра, с их аналогами в фазовом пространстве несколько более сложный. Предположим, что спектральный профиль, рассчитанный в рамках классического траекторного расчета, сравнивается с экспериментом. При этом для корректного сравнения, как было сказано выше, необходимо классический профиль дополнительно десимметризовать. Обратим внимание, что на языке спектральных моментов такое сравнение будет отвечать двум качественно эквивалентным ситуациям. Во-первых, очевидно, можно сравнить между собой спектральные моменты, полученные интегрированием классического десимметризованного и экспериментального коэффициентов поглощения по формулам, использующим квантовое выражение для детального баланса (1.37). При этом можно поступить и наоборот: подействовать на экспериментальный спектр обратной десимметризацией, привести его к «симметризованному» аналогу классического спектра, после чего сравнить спектральные моменты, рассчитанные интегрированием симметризованного коэффициента поглощения с применением формул, учитывающих классическое условие детального баланса (1.38), со спектральными моментами, полученными усреднением в фазовом пространстве (1.42). На практике удобнее действовать по второму пути, поскольку он не предполагает необходимости расчета классического спектра.

Отдельно посмотрим на то, как влияет десимметризация на спектральные моменты, на примере функции **D3**. Обозначим:

$$M_0^{cl} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha_{cl}(\omega)}{\omega} \left[1 - e^{-\frac{hc\omega}{kT}} \right]^{-1} d\omega,$$

$$M_0^q = \int_0^\infty \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \coth \left(\frac{hc\omega}{2kT} \right) d\omega,$$

где α_{cl} – классический спектральный профиль, а α – результат применения десимметризации **D3**:

$$\alpha(\omega) = e^{\frac{hc\omega}{2kT}} \alpha_{cl}(\omega).$$

Раскроем M_0^q :

$$\begin{aligned}
 M_0^q &= \int_0^\infty \frac{\alpha_{cl}(\omega)}{\omega} e^{\frac{hc\omega}{2kT}} \left[1 - e^{-\frac{hc\omega}{kT}}\right]^{-1} \left(1 + e^{-\frac{hc\omega}{kT}}\right) d\omega = \\
 &= \int_0^\infty \frac{\alpha_{cl}(\omega)}{\omega} \left[1 - e^{-\frac{hc\omega}{kT}}\right]^{-1} \left(e^{\frac{hc\omega}{2kT}} + e^{-\frac{hc\omega}{2kT}}\right) d\omega \approx \\
 &\approx \int_0^\infty \frac{\alpha_{cl}(\omega)}{\omega} \left[1 - e^{-\frac{hc\omega}{kT}}\right]^{-1} \left(2 + \frac{h^2 c^2}{4k^2 T^2} \omega^2 + \frac{h^4 c^4}{192k^4 T^4} \omega^4 + \dots\right) d\omega = \\
 &= M_0^{cl} + \frac{h^2 c^2}{4k^2 T^2} M_2^{cl} + \frac{h^4 c^4}{192k^4 T^4} M_4^{cl} + \dots
 \end{aligned}$$

Данные соображения справедливы и для моментов более высокого порядка. Здесь видно, что применение десимметризации ведет к увеличению значения спектральных моментов, поскольку все спектральные моменты – величины неотрицательные. Таким образом, если не сделать поправку на десимметризацию, можно получить завышенное значение экспериментального спектрального момента по сравнению с моментом, рассчитанным в фазовом пространстве.

1.8.5 Пример для системы N₂-N₂

На примере системы «азот-азот» покажем использование предлагаемой схемы расчета спектральных моментов. На рис. 1.5 и 1.6 показаны, соответственно, температурные кривые нулевого и второго спектральных моментов, рассчитанные с помощью статистического усреднения в фазовом пространстве. Интегрирование проводилось при помощи алгоритма VEGAS, точность расчета интегралов 0.1%. При расчете использовались *ab initio* потенциал и диполь из работы [82]. Точками обозначены моменты, найденные по экспериментальным данным как с поправкой на десимметризацию, так и без нее. Как можно заметить, все данные неплохо совпадают с экспериментом, при этом для низких температур применение поправки на десимметризацию приводит к более хорошему согласию между расчетными данными и экспериментом. Необходимо подчеркнуть, что для расчета моментов по данным экспериментальных измерений необходимы значения интенсивности во всей области частот, где она не нулевая. При этом в области очень низких и очень высоких частот экспериментальные измерения часто затруднены, в результате чего имеющиеся

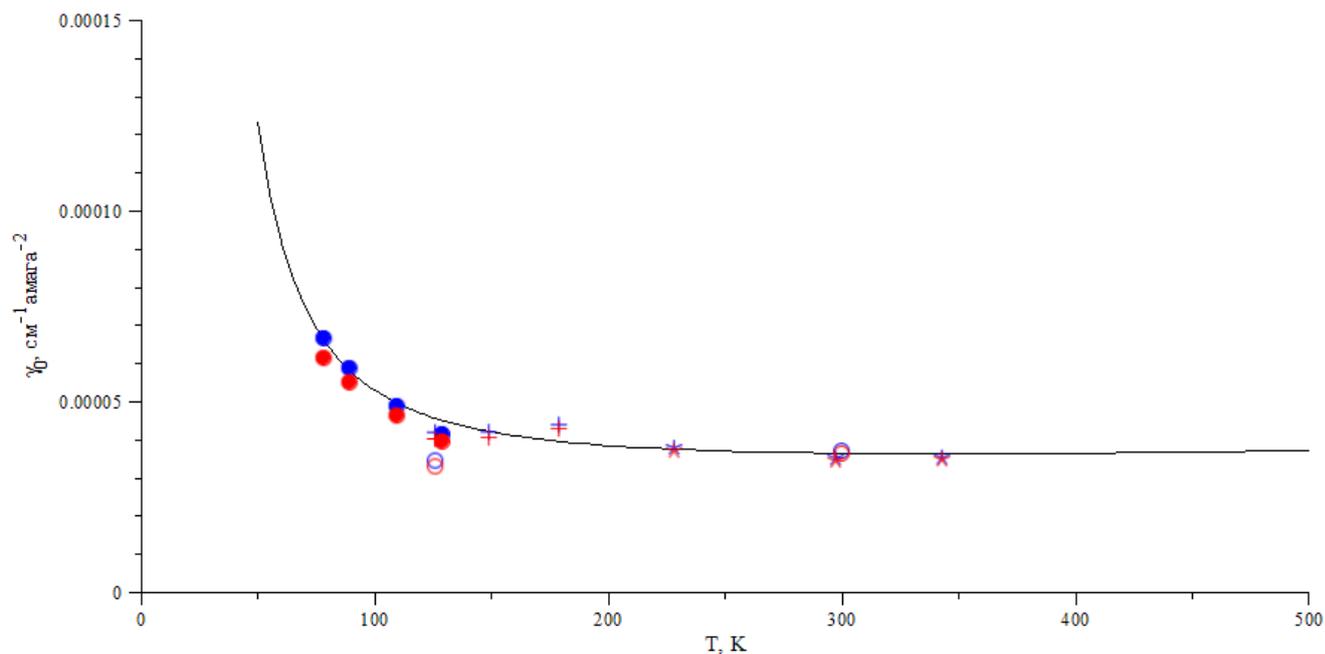


Рисунок 1.5: Сравнение рассчитанной температурной зависимости нулевого спектрального момента с экспериментальными данными для системы N_2-N_2 . Синими точками показаны моменты без поправки на десимметризацию, красными – с учетом поправки. Прозрачными кружками обозначены моменты, рассчитанные по данным из [78], закрашенными кружками – по данным из [79], крестиками – по данным из [80] и звездочками – по данным из [81].

экспериментальные спектры приходится экстраполировать на область очень низких и очень высоких частот для корректного определения моментов.

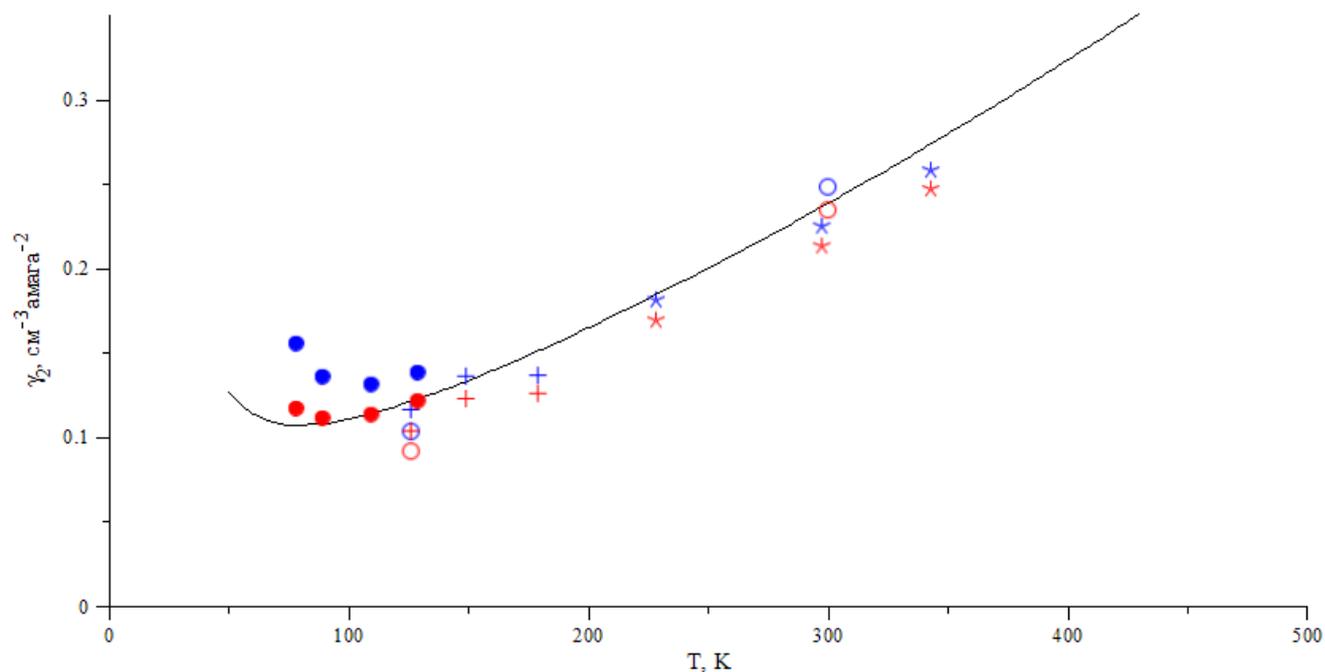


Рисунок 1.6: Сравнение рассчитанной температурной зависимости второго спектрального момента с экспериментальными данными для системы $\text{N}_2\text{-N}_2$. Синими точками показаны моменты без поправки на десимметризацию, красными – с учетом поправки. Прозрачными кружками обозначены моменты, рассчитанные по данным из [78], закрашенными кружками – по данным из [79], крестиками – по данным из [80] и звездочками – по данным из [81].

Таблица 1: Значения нулевого и второго спектральных моментов, найденные из спектров N₂-N₂. При 78, 89, 110 и 129 К – данные из [79], при 126 и 300 К – из [78], при 228, 298, 343 К – из [81], при 126, 149 и 179 К – из [80]. Значения моментов в колонках M_0 и M_2 обозначают моменты без поправки на десимметризацию, а значения в колонках M_0^d и M_2^d – с учетом поправки.

Т,К	$M_0 \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}\text{амага}^{-2}$	$M_0^d \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}\text{амага}^{-2}$	$M_2, \text{ см}^{-3}\text{амага}^{-2}$	$M_2^d, \text{ см}^{-3}\text{амага}^{-2}$
78	0.6649	0.6132	0.1167	0.1167
89	0.5866	0.5493	0.1110	0.1110
110	0.4872	0.4622	0.1131	0.1131
126	0.3444	0.3292	0.0916	0.0916
126	0.4184	0.4012	0.1036	0.1036
129	0.4134	0.3941	0.1212	0.1212
149	0.4192	0.4047	0.1228	0.1228
179	0.4382	0.4279	0.1258	0.1258
228	0.3777	0.3692	0.1690	0.1690
298	0.3500	0.3437	0.2129	0.2129
300	0.3696	0.3628	0.2345	0.2345
343	0.3519	0.3465	0.2467	0.2467

Таблица 2: Расчетные значения нулевого и второго спектральных моментов для системы N₂-N₂

T, K	$M_0 \cdot 10^4, \text{ см}^{-1} \text{ амага}^{-2}$	$M_2, \text{ см}^{-3} \text{ амага}^{-2}$
50	1.2336	0.1269
75	0.6905	0.1078
100	0.5298	0.1111
125	0.4591	0.1211
150	0.4215	0.1340
175	0.3993	0.1489
200	0.3854	0.1651
225	0.3768	0.1823
280	0.3668	0.2231
305	0.3651	0.2429
330	0.3643	0.2633
380	0.3646	0.3060
405	0.3657	0.3283
430	0.3671	0.3513
460	0.3691	0.3798
485	0.3711	0.4041
500	0.3722	0.4190

Глава 2. Расчет спектров столкновительно-индуцированного поглощения методом классических траекторий

Результаты данной главы опубликованы в работах [35; 74; 75]¹.

2.1 Введение

Данная глава будет посвящена классическим траекторным расчетам спектров СИП в рототрансляционной области для двух различных систем – N_2-N_2 и CO_2-Ar . В случае системы N_2-N_2 расчет проводился в молекулярно-фиксированной системе отсчета, в случае CO_2-Ar – в лабораторно-фиксированной. Использование лабораторно-фиксированной системы отсчета позволяет избежать проблем, связанных с сингулярными точками, о чем пойдет речь ниже. Особенность системы CO_2-Ar , по сравнению с системой N_2-N_2 , состоит в том, что для нее характерен существенный вклад связанных состояний, ввиду чего необходимо модифицировать схему расчета для учета истинных димеров.

Спектры столкновительно-индуцированного поглощения можно разделить на несколько типов, исходя из вида движения частиц, их порождающего. В

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: [35] Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Y.N., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and ab initio potential and induced dipole surfaces. II. CO_2-Ar rototranslational band including true dimer contribution // The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155, no. 6 – P. 064301. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%. [75] Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V. and Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and ab initio potential and induced dipole surfaces. I. Case study of N_2-N_2 rototranslational band // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – Vol. 151, no. 19. – P. 194106. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 65%. [74] Odintsova T.A., Serov E.A., Balashov A.A., Koshelev M.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Tretyakov M.Yu, Filippov N.N., Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V. and Vigasin A.A. CO_2-CO_2 and CO_2-Ar continua at millimeter wavelengths // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2021 – Vol. 258. – P.107400. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

частности, различают трансляционные спектры, рототрансляционные, колебательно-вращательные [9]. Трансляционные спектры возникают из-за переходов между состояниями относительного поступательного движения пары без изменения электронного или колебательно-вращательного состояния частиц самих по себе. Они наблюдаются у нулевой частоты, однако из-за довольно большой ширины линий крылья простираются до микроволновой и дальней ИК областей. Простейшие трансляционные спектры индуцированного поглощения наблюдаются в парах атомов благородных газов. В чистых благородных газах парные спектры не обнаруживаются из-за наличия инверсионной симметрии у пары атомов, ввиду чего отсутствует индуцированный дипольный момент. На Рис. 2.1 показаны спектры для пар He-Ar, Ne-Ar и Ar-Kr. В области показанных частот интенсивности меняются почти линейно от произведения плотностей для каждого из газов $\rho_1\rho_2$. Поэтому при изображении спектры принято нормировать на эту величину. Спектры представляют из себя широкие полосы с максимумом поглощения порядка 200 см^{-1} для наиболее легкой системы и при более низких частотах для более тяжелых. Рототрансляционные спектры СИП благородных газов достаточно просты для расчета как с применением квантово-механической теории рассеяния, так и классических методов и могут служить тестовыми объектами для сравнения между собой различных подходов [23; 83]. В том числе отметим исследования, направленные на развитие формализма фейнмановских интегралов по траекториям на примере спектров моноатомных систем [84].

Если рассматривать молекулярные газы, то могут возникать более сложные по своей структуре спектры, чем рассмотренные выше для смесей благородных газов. Кроме трансляционных спектров, могут возникать различные вращательные и рототрансляционные спектральные составляющие. В результате, если вращательная постоянная мономера достаточно велика, как в случае водорода, можно наблюдать отдельные линии с правилами отбора по вращательному квантовому числу $\Delta J = \pm 2$ [85]. Рототрансляционный спектр СИП водорода показан на Рис. 2.2. Если же вращательные постоянные все еще достаточно малы для получения отдельных разрешенных линий, но при этом в газовой смеси они достаточно сильно отличаются для двух разных мономеров, можно наблюдать некоторую мультимодальность в получающемся спектральном контуре. Так происходит, например, в случае спектра системы $\text{CH}_4\text{-N}_2$ (см. Рис. 2.3).

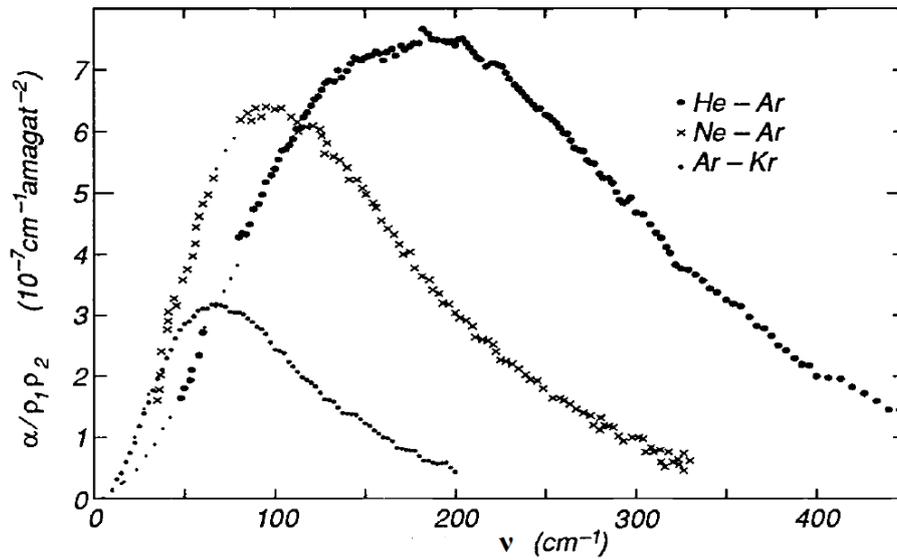


Рисунок 2.1: Столкновительно-индуцированный трансляционный спектр для He-Ar, Ne-Ar и Ar-Kr [9], комн. темп.

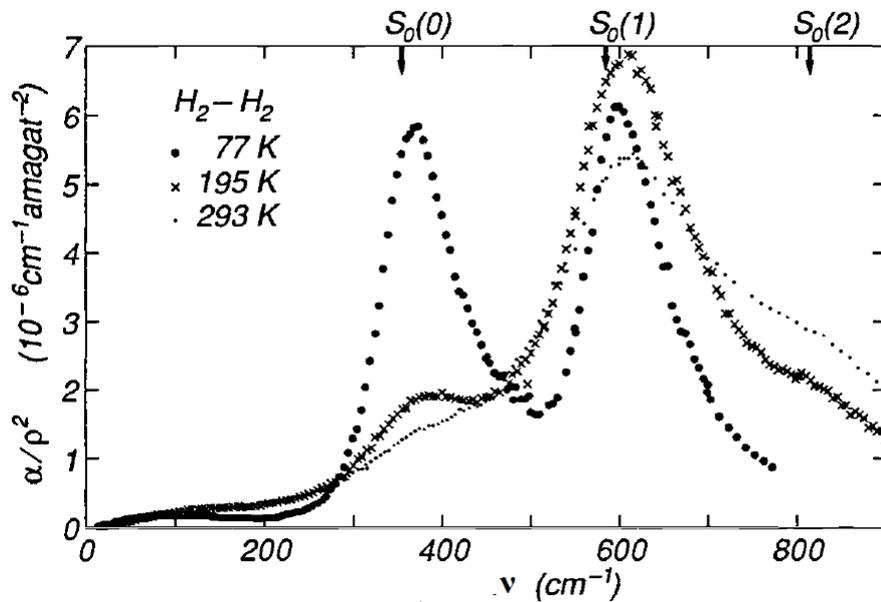


Рисунок 2.2: Рототрансляционный спектр для пары $\text{H}_2\text{-H}_2$, зарегистрированный при разных температурах. Используемые давления от 10 до 100 атм [86].

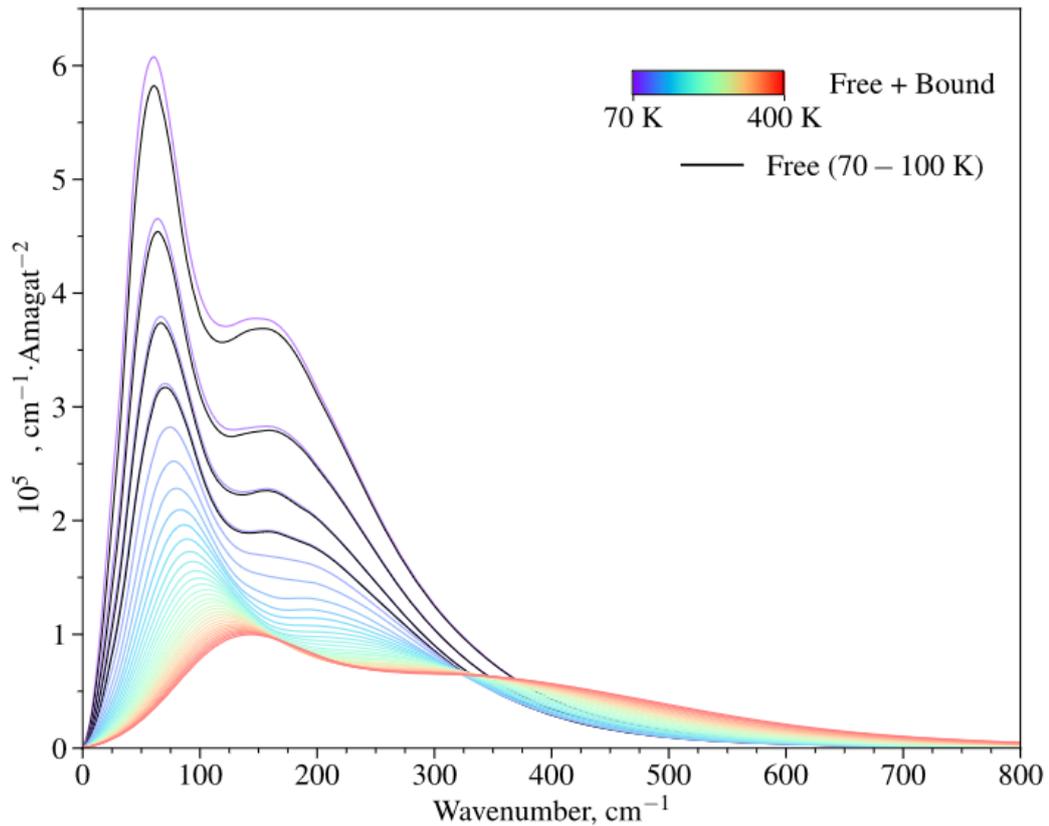


Рисунок 2.3: Серия рототрансляционных спектров, полученных в рамках метода классических траекторий, для системы $\text{CH}_4\text{-N}_2$ при температурах от 70 К до 400 К. Цветными линиями показаны полные спектры с учетом связанных и свободных состояний, черным цветом обозначены спектры только по свободным состояниям [76].

2.2 Траекторный расчет для системы $\text{N}_2\text{-N}_2$

Результаты данного раздела опубликованы в работе [75]².

В данном разделе классическая задача нерреакционного рассеяния рассматривается в молекулярно-фиксированной системе отсчета. Как будет видно далее, для моделирования столкновительно-индуцированных спектров необ-

²При 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: [75] Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and ab initio potential and induced dipole surfaces. I. Case study of $\text{N}_2\text{-N}_2$ rototranslational band // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – Vol. 151 – P. 195106. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 65%.

ходимо использовать компоненты индуцированного диполя, выраженные в лабораторной системе отсчета. Связь между компонентами вектора в лабораторной и молекулярных системах отсчета можно установить, если известны углы Эйлера, отвечающие за поворот одной системы отсчета относительно другой, как функции времени. В случае линейных молекул использование молекулярной системы отсчета приводит к проблеме сингулярности, обсуждение которой последует ниже. Основой классической динамики является функция Гамильтона для молекулярной системы:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{p}_\varepsilon) = T_H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{p}_\varepsilon) + U(\mathbf{q}), \quad (2.1)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon} = \{\varphi, \vartheta, \psi\}$ и $\mathbf{p}_\varepsilon = \{p_\varphi, p_\vartheta, p_\psi\}$ обозначают набор углов Эйлера и сопряженных им импульсов. В выражении (2.1) член T_H выражен через канонические переменные, отвечающие внутренним координатам системы и сопряженным им импульсам.

2.2.1 Система динамических уравнений

Уравнения Гамильтона для произвольной молекулярной пары в подвижной системе отсчета

Столкновительная динамика нами рассматривается в рамках решения уравнений Гамильтона, функция Гамильтона для которых (2.1) содержит точную классическую кинетическую энергию для двух взаимодействующих волчков. Функция Гамильтона в канонических переменных может быть представлена в следующем виде [57; 75]:

$$T_H = \frac{1}{2} \mathbf{p}_\varepsilon^\top \mathbb{G}_{11} \mathbf{p}_\varepsilon + \mathbf{p}_\varepsilon^\top \mathbb{G}_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^\top \mathbb{G}_{22} \mathbf{p}, \quad (2.2)$$

при этом классическая функция Лагранжа, как было показано в предыдущей главе, может быть записана таким образом:

$$T_L = \frac{1}{2} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^\top \mathbb{V}^\top \mathbb{I} \mathbb{V} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^\top \mathbb{V}^\top \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^\top \mathbb{K} \dot{\mathbf{q}}, \quad (2.3)$$

Соответствующие матрицы \mathbb{G}_{ij} , входящие в состав функции Гамильтона, связаны с матрицами, входящими в состав функции Лагранжа, следующей серией соотношений:

$$\begin{aligned}\mathbb{G}_{11} &= \mathbb{W}^\top \tilde{\mathbb{G}}_{11} \mathbb{W}, \\ \mathbb{G}_{12} &= \mathbb{W}^\top \tilde{\mathbb{G}}_{12}, \\ \mathbb{G}_{22} &= \tilde{\mathbb{G}}_{22},\end{aligned}\tag{2.4}$$

где $\mathbb{W} = (\mathbb{V}^\top)^{-1}$, а также

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbb{G}}_{11} &= \mathbb{I}_{\text{mod}}^{-1}, \\ \tilde{\mathbb{G}}_{22} &= (\mathbb{K} - \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A})^{-1}, \\ \tilde{\mathbb{G}}_{12} &= -\tilde{\mathbb{G}}_{11} \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1}, \\ \tilde{\mathbb{G}}_{21} &= -\tilde{\mathbb{G}}_{22} \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} = \tilde{\mathbb{G}}_{12}^\top,\end{aligned}\tag{2.5}$$

Здесь \mathbb{I}_{mod} обозначает матрицу модифицированного тензора инерции, определенного следующим соотношением:

$$\mathbb{I}_{\text{mod}} = \mathbb{I} - \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \mathbb{A}^\top.\tag{2.6}$$

Подставляя (2.2) в уравнения Гамильтона (2.7)

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, & \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_\varepsilon}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, & \dot{\mathbf{p}}_\varepsilon &= -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}},\end{aligned}\tag{2.7}$$

и совершая некоторые алгебраические преобразования, можно получить следующую систему динамических уравнений в общем виде:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \mathbb{G}_{22} \mathbf{p} + \mathbb{G}_{12}^\top \mathbf{p}_\varepsilon, & \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{1}{2} \mathbf{p}^\top \frac{\partial \mathbb{G}_{22}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \mathbf{p}_\varepsilon^\top \frac{\partial \mathbb{G}_{12}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \frac{1}{2} \mathbf{p}_\varepsilon^\top \frac{\partial \mathbb{G}_{11}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p}_\varepsilon - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} &= \mathbb{G}_{11} \mathbf{p}_\varepsilon + \mathbb{G}_{12} \mathbf{p}, & \dot{\mathbf{p}}_\varepsilon &= -\mathbf{p}_\varepsilon^\top \left(\frac{\partial \mathbb{G}_{12}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbb{G}_{11}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \mathbf{p}_\varepsilon \right).\end{aligned}\tag{2.8}$$

Выражения для элементов матриц \mathbb{G}_{ik} оказываются достаточно сложными, чтобы получить их в аналитическом виде для бимолекулярных систем с несколькими внутренними вращательными степенями свободы. Ввиду этого мы использовали алгоритм, позволяющий получать значения элементов матриц в численном виде, исходя из матриц, входящих в состав функции Лагранжа. Производные выражений для элементов этих матриц значительно проще, чем для

элементов матриц гамильтоновой формы. Обратим внимание, что выражения для матриц лагранжевой формы могут быть выписаны в аналитическом виде для двух произвольных жестких волчков, как показано в предыдущей главе (см. формулы раздела 1.3.5).

Вычислительная процедура интегрирования уравнений (2.8) организована следующим образом. Численный вектор, представляющий собой точку фазового пространства $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, \boldsymbol{\varepsilon}_0, \mathbf{p}_{\boldsymbol{\varepsilon},0})$, принимается в качестве входного аргумента. Сначала, используя только значения внутренних координат \mathbf{q}_0 , необходимо рассчитать матрицы $\mathbb{K}(\mathbf{q}_0)$, $\mathbb{A}(\mathbf{q}_0)$ и $\mathbb{I}(\mathbf{q}_0)$ (см. предыдущую главу диссертации, раздел 1.3.5). Затем, рассчитав значения элементов матрицы $\mathbb{W}(\boldsymbol{\varepsilon}_0)$, матрицы $\mathbb{G}_{ik}(\mathbf{q}_0)$ могут быть рассчитаны с использованием выражений (2.5) и (2.4). Производные матриц \mathbb{G}_{ik} по углам Эйлера вычисляются с использованием соответствующих производных матрицы \mathbb{W} по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbb{G}_{11}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} &= 2 \frac{\partial \mathbb{W}^\top}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \tilde{\mathbb{G}}_{11} \mathbb{W}, \\ \frac{\partial \mathbb{G}_{12}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} &= \frac{\partial \mathbb{W}^\top}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \tilde{\mathbb{G}}_{12}.\end{aligned}\quad (2.9)$$

Производные матриц \mathbb{G}_{ij} по внутренним координатам \mathbf{q} могут быть найдены по соответствующим формулам матричного анализа [87], исходя из производных матриц \mathbb{K} , \mathbb{I} и \mathbb{A} , из которых составлены матрицы \mathbb{G}_{ij} . Стоит отметить, что использование систем компьютерной алгебры существенно облегчает вычисление производных матриц и позволяет избежать случайных ошибок.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{11} &= -\mathbb{G}_{11} \left[\frac{\partial \mathbb{I}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbb{A}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1} \mathbb{A}^\top + \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \frac{\partial \mathbb{K}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1} \mathbb{A}^\top - \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \frac{\partial \mathbb{A}^\top}{\partial \mathbf{q}} \right] \mathbb{G}_{11} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{22} &= -\mathbb{G}_{22} \left[\frac{\partial \mathbb{K}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbb{A}^\top}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} + \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \frac{\partial \mathbb{I}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} - \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \frac{\partial \mathbb{A}}{\partial \mathbf{q}} \right] \mathbb{G}_{22} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{12} &= - \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{G}_{11} \right] \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} - \mathbb{G}_{11} \frac{\partial \mathbb{A}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1} + \mathbb{G}_{11} \mathbb{A} \mathbb{K}^{-1} \frac{\partial \mathbb{K}}{\partial \mathbf{q}} \mathbb{K}^{-1}\end{aligned}\quad (2.10)$$

Молекулярно-фиксированная система отсчета для комплекса из двух линейных молекул

Рассмотрим столкновительную динамику молекулярной пары, состоящей из двух жестких двухатомных (или линейных) молекул. В данном случае мы используем так называемое R -встраивание (R -embedding) [88], при котором ось Z молекулярно-фиксированной системы располагается вдоль вектора, соединяющего центры масс молекулярных фрагментов, а начало отсчета системы координат зафиксировано в центре масс молекулярной пары. Расположим молекулярную систему таким образом, что одна из линейных молекул, которую мы будем называть «основной», будет находиться в плоскости XOZ (левая молекула на Рис. 2.4). Соседняя молекула может покинуть эту плоскость, вследствие чего ориентация оси данной молекулы описывается двумя углами $\{\Phi, \Theta_2\}$, тогда как для «основной» молекулы достаточно определить только полярный угол $\{\Theta_1\}$.

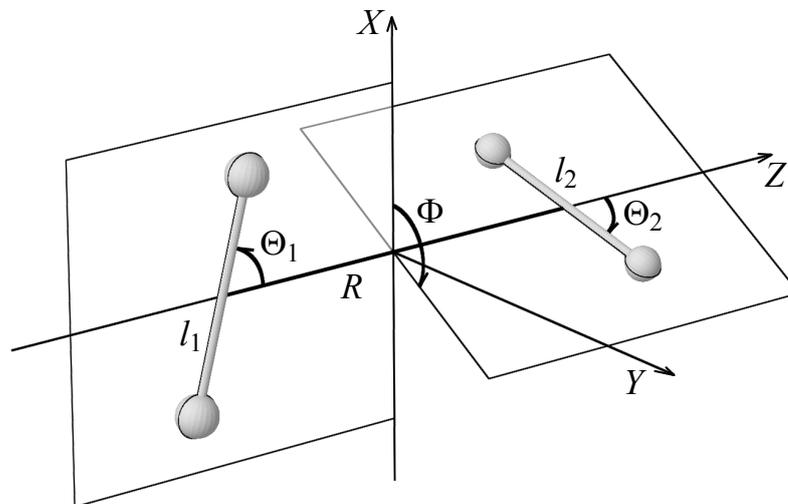


Рисунок 2.4: Схематичное изображение двух линейных молекул в молекулярно-фиксированной системе отсчета. R обозначает расстояние между центрами масс мономеров.

2.2.2 Ab initio параметры и детали численного расчета индивидуальных траекторий N_2-N_2

В нашем траекторном расчете для N_2-N_2 используются поверхности потенциальной энергии и дипольного момента из [82]. Квантово-химический расчет в этой работе был проведен методом связанных кластеров CCSD(T) с использованием расширенного валентно-расщепленного базисного набора aug-cc-pVQZ с поправкой на ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE). Использование тех же самых поверхностей дипольного момента и потенциальной энергии, как и в работе [82], позволяет провести более показательное сравнение между результатами квантово-механического моделирования, описанного в [82], и траекторного расчета, описанного в настоящей диссертации.

Поведение системы N_2-N_2 в рамках классической механики описывается системой из четырнадцати уравнений Гамильтона. Траектории рассчитываются при помощи пакета для решения дифференциальных уравнений SUNDIALS [89]. Известно, что данная система уравнений относится к классу так называемых жестких систем [90], ввиду чего необходимо использовать методы с применением разностных формул дифференцирования назад (Backward Differentiation Formulas, BDF) переменного порядка. Решение нелинейных уравнений на каждом шаге интегрирования производится с помощью стандартного метода Ньютона. Все расчеты производились с использованием двойной точности с параметром толерантности 10^{-10} и переменным шагом интегрирования в рамках фиксированного шага по времени $\Delta t = 200$ атомных единиц времени (приблизительно 5 фемтосекунд). Столкновительные траектории рассчитывались с начального расстояния между мономерами R_{\max} равного 30 боровских радиусов и обрывались, когда расстояние вновь возвращалось к этому же значению. Тестовые расчеты показали, что полная энергия и длина вектора углового момента сохранялись в пределах обозначенных границ толерантности. Дальнейшая проверка точности численного расчета состояла в том, чтобы в момент времени $t = t_{\text{end}}$ изменить знаки всех импульсов на противоположные и затем провести интегрирование до времени $t = 0$. За исключением случаев очень длинных осциллирующих траекторий, начальные условия воспроизводились с достаточной точностью.

Поскольку каждая траектория рассчитывается независимо от других, вычислительная процедура была модифицирована таким образом, чтобы рассчитывать несколько траекторий сразу. Код для расчета траекторий был написан с использованием интерфейса передачи сообщений (message passing interface, MPI) для распределения задач по нескольким процессорам.

На Рис. 2.5 показана типичная траектория, в результате которой образуется квазисвязанный комплекс, характеризующийся движениями, состоящими из различных тесно связанных внутренних мод.

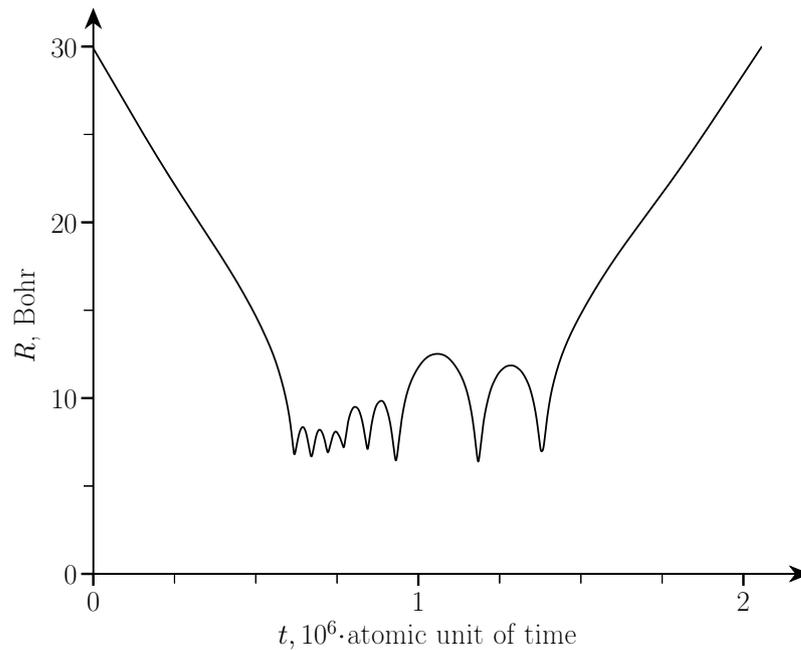


Рисунок 2.5: Пример типичной траектории, в ходе которой образуется столкновительный комплекс.

О проблеме сингулярностей в молекулярной системе координат для двух линейных молекул

В те моменты, когда «основная» молекула (левая молекула на Рис. 2.4) оказывается ориентированной вдоль межмолекулярной оси (оси Z), направления осей X и Y оказываются неопределенными. Дальнейшее вращение данной молекулы приводит к обращению осей X и Y в лабораторной системе координат. Мгновенное изменение в направлении осей приводит к сингулярности, которая вызывает

проблемы в численном расчете динамических уравнений (2.10). Следует обратить внимание, что никаких проблем в определении осей молекулярной системы отсчета не возникает при движении соседней молекулы (см. Рис. 2.4), в отличие от «основной». Несмотря на то, что положение, при котором ($\Theta_1 = 0$) выполняется строго, практически невероятно в ходе численного расчета, даже достаточно близкое к этой точке положение приводит к существенным вычислительным сложностям. Производные в правой части уравнений (2.10) могут увеличиваться на несколько порядков, в то время как траектория подходит к точке сингулярности.

В общем случае, чтобы избежать сингулярность, необходимо выбрать такие координаты, в которых она проявлялась бы только в физически недоступных конфигурациях или таких, появление которых крайне маловероятно. В случае пары слабосвязанных молекул ни одна из конфигураций не может быть исключена, кроме конфигураций при очень малых межмолекулярных расстояниях. Вследствие этого мы можем ожидать, что появление сингулярности является неотъемлемой частью моделирования траекторий в классической механике (по крайней мере, в случае динамики в молекулярной системе отсчета).

В случае когда адаптивный алгоритм численного решения дифференциальных уравнений сталкивается с устойчиво растущей правой частью уравнений, он пытается уменьшить внутренний шаг по времени, чтобы достичь требуемой точности. Как следствие, вычисление траектории, которая приближается к точке сингулярности слишком близко, может потребовать неоправданно много времени по сравнению с остальными обычными траекториями. Более того, чрезмерное разбиение шага по времени приводит к накоплению численных ошибок округления, в результате чего траектории рассчитываются некорректно. Исходя из наших тестовых расчетов, мы пришли к выводу, что подобные траектории не могут быть выброшены, поскольку их количество достигает нескольких процентов в зависимости от требуемой точности. Вследствие чего необходимо использовать вычислительный подход, который позволит уменьшить потерю точности, вызванную наличием сингулярностей.

Чтобы избежать влияние упомянутой выше сингулярности на рассчитываемые нами траектории, был использован следующий метод. Как только конфигурация молекулы становится близка к такой, в которой молекулярная система координат не определена, сразу же вводится новая система координат, в которой индексы молекул поменяны местами, $1 \leftrightarrow 2$. Введенная

таким образом молекулярно-фиксированная система координат будет корректно определенной, кроме того случая, когда оба мономера расположены вдоль межмолекулярной оси. Предположим, что в какой-то момент времени задан вектор, определяющий точку в фазовом пространстве $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, \boldsymbol{\varepsilon}_0, \mathbf{p}_{\varepsilon,0})$. Используя следующие соотношения, можно найти выражения для обобщенных скоростей:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}}_0 &= \mathbb{G}_{12}^\top(\mathbf{q}_0, \boldsymbol{\varepsilon}_0)\mathbf{p}_{\varepsilon,0} + \mathbb{G}_{22}(\mathbf{q}_0)\mathbf{p}_0, \\ \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 &= \mathbb{G}_{11}(\mathbf{q}_0, \boldsymbol{\varepsilon}_0)\mathbf{p}_{\varepsilon,0} + \mathbb{G}_{12}(\mathbf{q}_0, \boldsymbol{\varepsilon}_0)\mathbf{p}_0.\end{aligned}\quad (2.11)$$

Исходя из инвариантности функции Лагранжа по отношению к перестановкам молекул, можно получить следующие соотношения для преобразованных переменных (которые обозначаются штрихом):

$$\begin{aligned}\Theta'_{1,0} &= \pi - \Theta_{2,0}, & \dot{\Theta}'_{1,0} &= -\dot{\Theta}_{2,0}, \\ \Phi'_0 &= \Phi_0, & \dot{\Phi}'_0 &= \dot{\Phi}_0, \\ \Theta'_{2,0} &= \pi - \Theta_{1,0}, & \dot{\Theta}'_{2,0} &= -\dot{\Theta}_{1,0}, \\ \varphi'_0 &= \pi + \varphi_0, & \dot{\varphi}'_0 &= \dot{\varphi}_0, \\ \vartheta'_0 &= \pi - \vartheta_0, & \dot{\vartheta}'_0 &= -\dot{\vartheta}_0, \\ \psi'_0 &= \pi - \psi_0 - \varphi_0, & \dot{\psi}'_0 &= -\dot{\psi}_0 - \dot{\varphi}_0.\end{aligned}\quad (2.12)$$

Обратим внимание, что перестановка производится на основании лагранжевых переменных. Это удобно, поскольку преобразования для обобщенных скоростей можно получить дифференцированием выражений для преобразованных координат. В противоположность, преобразования сопряженных моментов оказываются нетривиальными и не связаны непосредственно с преобразованием координат. Чтобы после преобразования вернуться обратно в гамильтоновым переменным, используются следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\mathbf{p}'_0 &= \mathbb{A}(\mathbf{q}'_0)^\top \mathbb{V}(\boldsymbol{\varepsilon}'_0)\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}'_0 + \mathbb{K}(\mathbf{q}'_0)\dot{\mathbf{q}}'_0, \\ \mathbf{p}'_{\varepsilon,0} &= \mathbb{V}(\boldsymbol{\varepsilon}_0)^\top (\mathbb{I}(\mathbf{q}'_0)\mathbb{V}(\boldsymbol{\varepsilon}'_0)\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}'_0 + \mathbb{A}(\mathbf{q}'_0)\dot{\mathbf{q}}'_0).\end{aligned}\quad (2.13)$$

Расчет траекторий производится в штрихованных переменных до тех пор, пока не встречена новая сингулярность. Никаких артефактов не было обнаружено даже в том случае, когда перестановка искусственно совершалась тысячи раз на отдельных траекториях. Проведя тестовые расчеты, мы оцениваем, что

порядка 10^{-3} % траекторий не могут быть получены с использованием предложенной перестановки. Вероятнее всего, это именно те траектории, в которых в какой-то момент времени обе молекулы расположены вдоль оси Z . В данном случае алгоритм для обхода сингулярности уже не применим.

2.2.3 Распределение начальных условий

Правильное распределение начальных условий существенно для получения репрезентативного количества классических траекторий. Полученное множество траекторий должно быть достаточным для описания части фазового пространства, вносящего вклад в поглощение, которые мы пытаемся моделировать. Формализм для генерации начальных условий описан ниже на примере системы, состоящей из двух взаимодействующих линейных молекул. Он аналогичен описанному в первой главе для системы «линейная молекула-атом».

Рассмотрим случай N_2-N_2 , для которого вектора \mathbf{q} , \mathbf{p} имеют по семь компонент каждый. Для удобства мы включили углы Эйлера $\boldsymbol{\epsilon}$ и эйлеровы импульсы \mathbf{p}_ϵ в соответствующий набор обобщенных координат \mathbf{q} и импульсов \mathbf{p} . Ниже описан алгоритм по получению начальных условий из распределения Больцмана:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right), \quad (2.14)$$

где

$$Q = \int \cdots \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (2.15)$$

Как будет показано в следующем разделе, данный подход предполагает, что траектории начинаются с некоторого большого фиксированного расстояния между мономерами $R = R_{\max}$. Ввиду чего распределение, которое мы используем для получения начальных условий, не включает в себя переменную R . Как описано в предыдущей главе (см. раздел 1.3), классическая кинетическая энергия для системы двух волчков может быть приведена к диагональному виду, как любая квадратичная форма:

$$H = \frac{1}{2} (x_1^2 + \dots + x_7^2) + U(\mathbf{q}).$$

Таким образом, плотность распределения (2.14) преобразуется к следующему виду:

$$\rho(\mathbf{q}^*, \mathbf{x}) \sim [\text{Jac}] \cdot \exp\left(-\frac{|\mathbf{x}|^2 + 2U(R_{\max}, \mathbf{q}^*)}{2kT}\right). \quad (2.16)$$

Здесь $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_7)$, \mathbf{q}^* обозначает вектор внутренних координат, полученный путем исключения R из \mathbf{q} , $[\text{Jac}]$ – якобиан преобразования к переменным $x_1 \dots x_7$, вывод которого описан в предыдущей главе диссертации (раздел 1.3).

В случае системы двух линейных молекул (или более сложной) якобиан принимает следующую форму:

$$[\text{Jac}] = R_{\max}^2 \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \sin \vartheta. \quad (2.17)$$

Поскольку предполагается, что R_{\max} достаточно велико, мы можем приближенно считать, что $U(R_{\max}) \approx 0$, таким образом, влиянием потенциальной энергии на распределение начальных условий можно пренебречь. Тогда распределение (2.16) разделяется на семь независимых гауссовых распределений по переменным $x_i (i = 1 \dots 7)$:

$$\rho(\mathbf{q}^*, \mathbf{x}) \sim [\text{Jac}] \cdot \prod_{i=1}^7 \exp\left(-\frac{x_i^2}{2kT}\right). \quad (2.18)$$

Исходя из вида якобиана (2.17), мы можем заключить, что косинусы каждого из углов $\{\Theta_1, \Theta_2, \vartheta\}$ распределены равномерно на интервале $[-1 \dots 1]$, тогда как сами углы $\{\Phi, \varphi, \psi\}$ распределены равномерно на отрезке $[0 \dots 2\pi]$. Используя формулы раздела 1.3.5, можно построить матрицу \mathbb{T} , которая связывает координаты \mathbf{x} со скоростями \mathbf{v} :

$$\mathbf{x} = \mathbb{T}\mathbf{v}.$$

Как показано в предыдущей главе, справедливо следующее соотношение между векторами \mathbf{x} и \mathbf{p} :

$$\mathbf{x} = (\mathbb{T}^\top)^{-1}\mathbf{p}.$$

Таким образом, мы имеем:

$$\mathbf{p} = \mathbb{T}^\top \mathbf{x}. \quad (2.19)$$

Тогда алгоритм генерации начальных условий состоит из следующих шагов. Во-первых, необходимо получить аналитические выражения для элементов матрицы \mathbb{T} , как показано в предыдущей главе. Во-вторых, генерируется вектор \mathbf{x} , компоненты которого распределены нормально согласно $\mathcal{N}(0, kT)$ (с нулевым средним и дисперсией kT). В-третьих, углы или косинусы углов генерируются согласно соответствующим распределениям, как описано выше. Наконец, вектор \mathbf{x} умножается на матрицу \mathbb{T}^\top , зависящую от R , углов и выбранной температуры. Поскольку два последних шага определяют начальные условия каждой из траекторий, их необходимо далее повторять такое количество раз, которое потребуется для достижения сходимости получаемых в ходе расчета спектральных параметров. В качестве примера на Рис. 2.6 показаны плотности распределения для двух обобщенных импульсов.

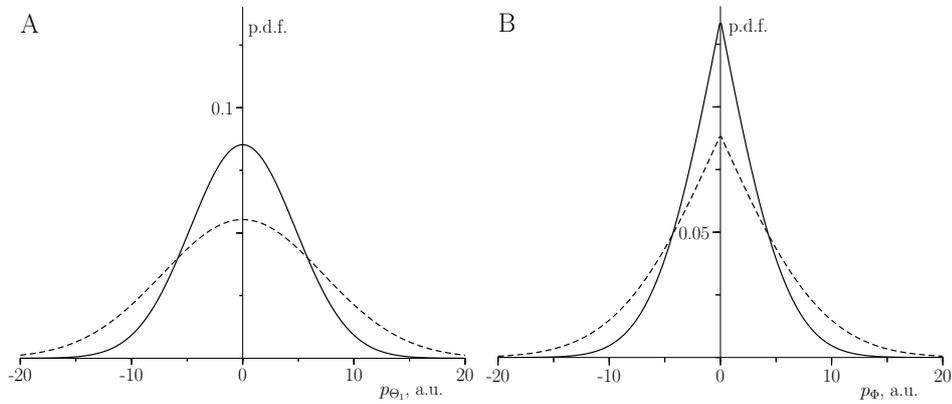


Рисунок 2.6: Примеры плотностей распределений начальных условий для p_{Θ_1} (слева) и p_{Φ} (справа) при 126 К (сплошные линии) и 300 К (штрихованные линии).

2.2.4 Расчет рототрансляционного спектра СИП методом классических траекторий

Зная то, как меняется индуцированный диполь во времени вдоль каждой индивидуальной траектории, мы можем рассчитать форму спектральной полосы в рототрансляционной области (см. например, [23]). Каждая траектория получается в результате решения классических уравнений движения, определяющих положения сталкивающихся молекул как функции времени. Форма спектра, по-

лучаемая с каждой индивидуальной траектории, рассчитывается как квадрат преобразования Фурье от временной зависимости дипольного момента. Полученные таким образом отдельные спектры должны соответствующим образом усредняться по ансамблю рассчитываемых классических траекторий.

Коэффициент поглощения, нормированный на квадрат плотности (в чистом газе), можно представить как [9]

$$\frac{\alpha_{\text{class}}(\omega)}{\rho^2} = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] V J_{\text{class}}(\omega), \quad (2.20)$$

где $J_{\text{class}}(\omega)$ обозначает классическую спектральную функцию [9], ω – угловая частота, T и V – температура и объем газа, c , k , и \hbar – скорость света, постоянная Больцмана и редуцированная постоянная Планка, соответственно.

Интегральное представление классической спектральной функции

Классическая спектральная функция $J_{\text{class}}(\omega)$ может быть представлена в виде преобразования Фурье от корреляционной функции дипольного момента [9]:

$$J_{\text{class}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.21)$$

где угловые скобки обозначают больцмановское усреднение по соответствующему фазовому пространству. Непосредственное использование (2.21) приводит к медленной сходимости на больших временах, по крайней мере, когда дело касается свободных и квазисвязанных состояний. Как было показано в работах [22; 91], преобразование Фурье от корреляционной функции (2.21) можно трансформировать в фазовый интеграл от квадрата преобразования Фурье по каждой отдельной траектории. Данное представление позволяет несколько облегчить расчет и улучшить сходимость для свободных состояний, когда при данной температуре в рассматриваемой системе количество связанных состояний можно считать несущественным.

Преобразование интеграла (2.21) нацелено на исключение интегрирования по R с заменой его интегрированием по времени τ и дальнейшим использованием корреляционной теоремы. Начальное значение межмолекулярного расстояния R_{\max} выбрано нами достаточно большим и фиксированным для всех траекторий. Значения p_R выбираются всегда отрицательными, чтобы не иметь дело с разлетающимися мономерами. Таким образом, рассчитываемые нами траектории покрывают только области *свободных* и *квазисвязанных* парных состояний в фазовом пространстве и игнорируют область истинно связанных димеров. Преобразование интеграла по R к интегралу по времени можно воспринимать формально как замену $dR = -p_R d\tau/\mu$ одновременно со сдвигом по времени $t \rightarrow t + \tau$:

$$J_{\text{class}}(\omega) = \frac{1}{2\pi Q} \int_{-\infty}^0 \frac{-p_R}{\mu} dp_R \int_{H>0} \cdots \int d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^* \times \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{K}(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2.22)$$

где μ – приведенная масса комплекса, а \mathbf{p}^* обозначает вектор обобщенных импульсов, из которого исключен p_R . Корреляционная функция $\mathcal{K}(t)$ выражается как

$$\mathcal{K}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\mu}(\tau) \boldsymbol{\mu}(t + \tau) d\tau. \quad (2.23)$$

Затем, применяя теорему Винера-Хинчина,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{K}(t) e^{-i\omega t} dt = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\mu}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (2.24)$$

мы приходим к следующему интегральному представлению спектральной функции:

$$J_{\text{class}}(\omega) = \frac{1}{2\pi Q} \int_{-\infty}^0 \frac{-p_R}{\mu} dp_R \int_{H>0} \cdots \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^* \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\mu}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (2.25)$$

Метод интегрирования Монте-Карло применяется для численного расчета интеграла (2.25). Выборка по значимости с целевым распределением

$\exp(-H/kT)$ по соответствующей области фазового пространства используется, чтобы уменьшить дисперсию статистической оценки. Имея в своем распоряжении набор случайных значений $\{\mathbf{q}_k^*, p_{R,k}, \mathbf{p}_k^*\}$, полученных согласно алгоритму, описанному выше при обсуждении распределения начальных условий, мы можем записать оценку по Монте-Карло следующим образом:

$$J_{\text{class}}(\omega) = \frac{Q^*}{2\pi Q} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{-p_{R,k}}{\mu} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\mu}(t; R_{\text{max}}, \mathbf{q}_k^*, p_{R,k}, \mathbf{p}_k^*) e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (2.26)$$

Здесь Q^* обозначает интеграл по фазовому пространству

$$Q^* = \int_{-\infty}^0 dp_R \int \cdots \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^*. \quad (2.27)$$

Отношение интегралов по фазовому пространству в оценке по Монте-Карло (2.26) может быть вычислено аналитически, и оно равно

$$\frac{Q^*}{2\pi Q} = \frac{3}{4\pi R_{\text{max}}}. \quad (2.28)$$

Преобразования фазового интеграла

Продемонстрируем, каким образом можно осуществить преобразование интеграла (2.21) к (2.22). Для большей наглядности сначала покажем данное преобразование на примере частиц с изотропным потенциалом взаимодействия, иными словами, на примере квазидвухатомной системы. Вводя полярные координаты в плоскости движения (R, η) , мы можем записать функцию Гамильтона для такой системы в системе центра масс следующим образом:

$$H = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{p_\eta^2}{2\mu R^2} + U(R). \quad (2.29)$$

Переход от набора переменных $\{R, p_R, \eta, p_\eta\}$ к $\{\tau, p'_R, \eta', p_\eta\}$ можно воспринимать следующим образом. Рассмотрим классическую траекторию, проходящую через определенную точку фазового пространства $\{R, p_R, \eta, p_\eta\}$.

Предположим, что в момент времени τ данная траектория пересекает гиперплоскость, соответствующую выбранному значению $R = R_{\max}$. Значения динамических переменных p_R, η в этот момент обозначим штрихами p'_R, η' . Переменная p_η и энергия E , являясь интегралами движения, не изменяются в рамках единичной траектории. Траектория, пересекающая указанную гиперплоскость, полностью определяется переменными $\{\tau, p'_R, \eta', p_\eta\}$ из-за единственности решения задачи Коши.

Присваивая R_{\max} некоторое конечное значение, мы исключаем из рассмотрения траектории, для которых межмолекулярное расстояние R всегда превышает R_{\max} . Однако, если R_{\max} выбрано достаточно большим, все исключенные таким образом траектории не вносят вклада в спектральный профиль СИП, поскольку индуцированные диполи исчезают на столь больших расстояниях.

Рассчитаем якобиан $\mathcal{J}_{\text{evol}}$ описываемого преобразования со сдвигом времени:

$$\mathcal{J}_{\text{evol}} = \det \left| \frac{\partial [\tau, p'_R, \eta', p_\eta]}{\partial [R, p_R, \eta, p_\eta]} \right|. \quad (2.30)$$

Согласно [92]:

$$\begin{aligned} \tau &= \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_R^{R_{\max}} \frac{d\xi}{\sqrt{E - U(\xi) - p_\eta^2/2\mu\xi^2}}, \\ \eta' &= \eta + \sqrt{\frac{1}{2\mu}} \int_R^{R_{\max}} \frac{p_\eta/\xi^2 d\xi}{\sqrt{E - U(\xi) - p_\eta^2/2\mu\xi^2}}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Необходимо отметить, что интегральные выражения (2.31) определяют только часть траектории между R_{\max} и поворотной точкой R_{turn} , неявно заданной уравнением

$$V(R_{\text{turn}}) + \frac{p_\eta^2}{2\mu R_{\text{turn}}^2} = E. \quad (2.32)$$

Выражение для радиального импульса можно получить из закона сохранения энергии, имея в виду, что знак для него выбран строго неположительным,

$$p'_R = -\sqrt{2\mu \left(E - \frac{p_\eta^2}{2\mu R_{\max}^2} - U(R_{\max}) \right)}. \quad (2.33)$$

Из уравнений (2.31), (2.33) мы получаем, что

$$J_{\text{evol}} = \frac{-p'_R}{\mu}. \quad (2.34)$$

Описанные рассуждения иллюстрируют появление фактора p'_R/μ в подынтегральном выражении (2.22). Уравнение (2.25) использовалось в нашем траекторном расчете. Отметим, что хотя данный раздел описывает преобразование в частном случае двухатомной системы и служит лишь для иллюстрации, можно доказать, что и в общем случае произвольной системы из двух волчков выражение наподобие (2.22) также будет справедливо.

2.2.5 Условие детального баланса и коррекция классического спектрального профиля

Непосредственное применение классической спектральной функции (2.25) для нахождения бинарного коэффициента поглощения $\alpha_{\text{class}}(\omega)/\rho^2$ приводит к получению спектра, не обладающего правильной интенсивностью, поскольку классическое выражение не учитывает квантовый принцип детального баланса.

Классическая спектральная функция четная (см. Рис. 2.7) и не удовлетворяет условию:

$$J(-\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) J(\omega), \quad (2.35)$$

которое обусловлено принципом детального баланса. Необходимо отметить, что частота ω в (2.35) обозначает абсолютную частоту, тогда как аргумент функции $J(\omega)$ в (2.20) относится к сдвигу частоты относительно центра колебательной полосы [9]. Однако для рототрансляционных переходов, о которых идет речь в данной диссертации, разницы между этими двумя трактовками фактически нет.

Среди различных процедур десимметризации, призванных внести асимметрию в классическую спектральную функцию $J_{\text{class}}(\omega)$, обусловленную принципом детального баланса, нами была выбрана процедура Шефилда, описанная в [9]. Среди различных процедур, описанных в литературе, нет возможности выбрать «наиболее хорошую», ввиду того что каждая из них лучше

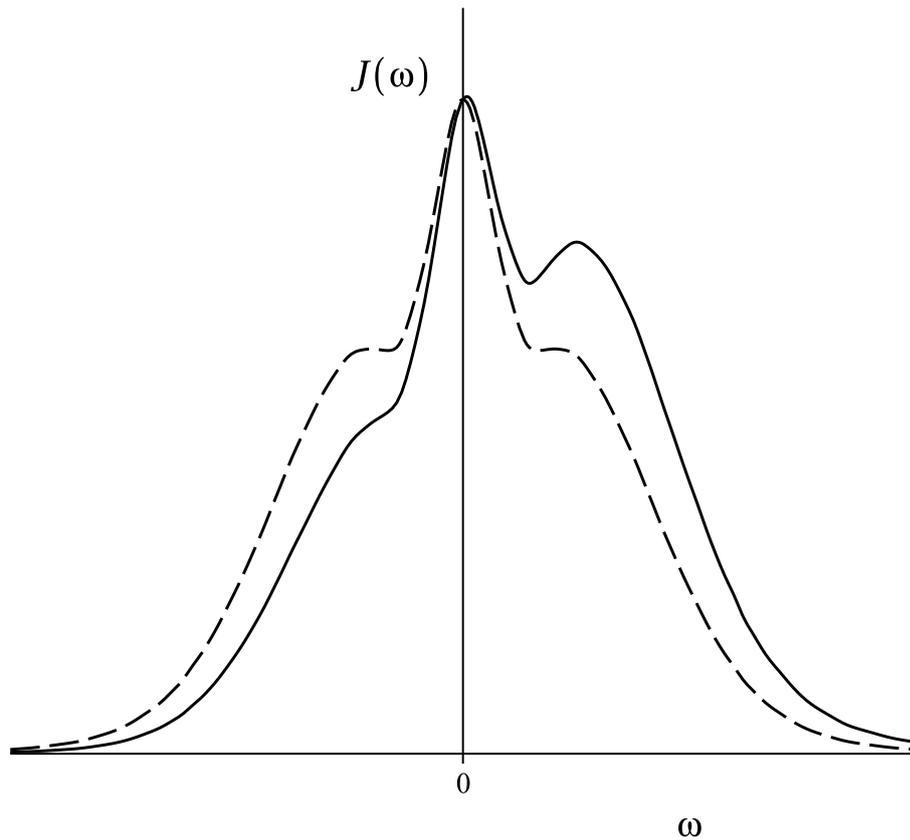


Рисунок 2.7: Схематичное изображение, демонстрирующее влияние процедуры десимметризации на классическую спектральную функцию $J_{\text{class}}(\omega)$ (прерывистая линия). Результатом применения десимметризации является функция $J_{\text{d}}(\omega)$ (сплошная линия), удовлетворяющая квантовому принципу детального баланса.

соотносится с точным квантовым решением в зависимости от того, о какой частотной области, температурном интервале и молекулярной паре идет речь. В случае рототрансляционных полос для не слишком низких температур и не слишком легких систем в результате численных экспериментов было обнаружено, что именно упомянутая процедура десимметризации Шефилда дает более точное согласие с квантово-механическим расчетом и экспериментом. Выражение для данной функции десимметризации выглядит следующим образом:

$$J_{\text{d}}(\omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) J_{\text{class}}(\omega). \quad (2.36)$$

Таким образом, десимметризованный профиль $J_{\text{d}}(\omega)$ является финальным результатом нашего полуклассического расчета. Как следствие, бинарный ко-

эффицент поглощения $\alpha(\omega)/\rho^2$ задается следующим выражением:

$$\frac{\alpha_d(\omega)}{\rho^2} = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] V J_d(\omega),$$

которое содержит спектральную функцию $J_d(\omega)$ вместо чисто классической $J_{\text{class}}(\omega)$.

2.2.6 Результаты

На Рис. 2.8 показаны расчетные и экспериментальные спектры N_2-N_2 . Необходимо отметить существенную разницу между чисто классическим спектром, полученным в результате траекторного моделирования, и его десимметризованной версией, как показано на верхнем левом графике. Как можно видеть, для всех температур, для которых доступны экспериментальные данные, согласие между траекторными спектрами и экспериментальными данными находится на уровне согласия с результатами квантово-механического моделирования, сделанного Т. Карманом и соавторами [82]. Стоит отметить, что результаты расчета спектра в [82] получены посредством ограниченного отбора значений интенсивности при некоторых температурах и частотах, ввиду высоких вычислительных затрат квантово-механического моделирования подобного рода спектров. В противоположность, траекторный расчет достаточно легко осуществить вне зависимости от шага по частоте и температуре. Единственное ограничение, которое присутствует в данном случае, – это отсутствие истинно связанных димеров, что не позволяет распространить данный подход на температуры ниже условной границы в 70-100 К. При этом исследованный температурный интервал пригоден в том числе для моделирования радиационных процессов в атмосфере Титана, спутника Сатурна. Для моделирования таких процессов количественный учет столкновительно-индуцированного поглощения оказывается необходимым [95]. Однако как будет показано в следующем разделе, посвященном расчету спектров CO_2-Ar , ограничение, связанное с истинными димерами, касается только расчета, в котором все траектории начинаются с фиксированного большого расстояния, и в случае использования для расчетов автокорреляционной функции данное ограничение можно снять.

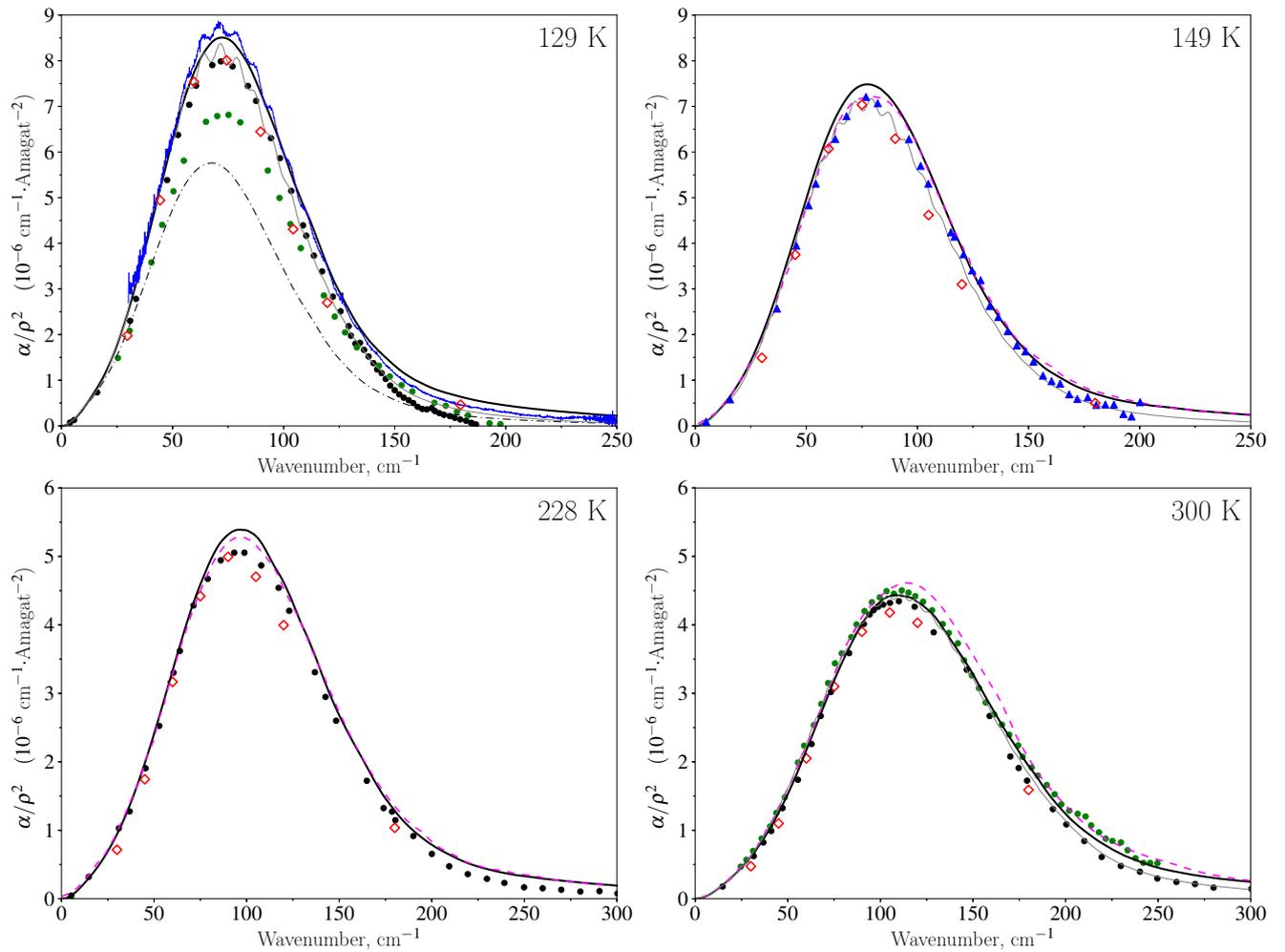


Рисунок 2.8: Столкновительно-индуцированные спектры N_2-N_2 при некоторых температурах. Кружками и треугольниками отмечены результаты измерений из [78; 80; 81]. Голубой линией отмечены результаты измерений Э. Вишну и др. из [79]. Незакрашенными красными ромбами показаны результаты расчетов Т. Кармана и др. [82], интерполированные к соответствующим значениям температур. Серой и малиновой прерывистой линиями показаны, соответственно, расчеты из [93] и [94]. Сплошной черной линией показаны рассчитанные нами траекторные спектры, удовлетворяющие квантовому принципу детального баланса. Штрих-пунктирной линией на верхней левой панели отмечен чисто классический результат.

Выводы

В данном разделе нами были представлены результаты траекторных расчетов спектров СИП для системы N_2-N_2 в рототрансляционной области. Мы использовали те же самые поверхности потенциальной энергии и дипольного момента, которые применялись Т. Карманом и соавт. [82] в ходе квантово-механического расчета с учетом анизотропии взаимодействия. Как было показано, в случае применения классических методов для расчета спектров СИП необходимо производить десимметризацию получающегося классического профиля для корректного сравнения с результатами эксперимента. Продемонстрировано хорошее согласие нашего подхода с имеющимися экспериментальными данными, а также с имеющимся квантово-механическим расчетом, проделанным Т. Карманом и др. [82]. Таким образом, траекторный метод действительно оказывается эффективным для расчета спектров СИП в рототрансляционной области в широком интервале температур. Несмотря на то, что в данном разделе не учитывался вклад связанных состояний, количество которых для системы N_2-N_2 достаточно невелико, классический траекторный метод также позволяет учитывать вклад истинных димеров, как будет показано в следующем разделе.

2.3 Траекторное моделирование спектра СИП системы CO₂-Ar

Результаты данного раздела опубликованы в работе [35]³.

2.3.1 Аналитическое представление и особенности потенциальной и дипольной поверхностей

В случае системы CO₂-Ar аналитическое представление, используемое для потенциала взаимодействия, $U(R, \Theta)$ имеет следующий вид:

$$U(R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} v_l(R) P_l(\cos \Theta). \quad (2.37)$$

Базисными функциями $P_l(\cos \Theta)$ являются полиномы Лежандра. Для потенциальной поверхности значения квантового числа l четные ввиду симметрии молекулы CO₂. Коэффициенты v_l получаются при помощи линейной регрессии методом наименьших квадратов на основании *ab initio* значений при каждом фиксированном значении R и затем аппроксимируются кубическими сплайнами по межмолекулярному расстоянию.

Поверхность дипольного момента представлена аналогично выражению (2.37) в виде суммы присоединенных полиномов Лежандра, умноженных на соответствующие коэффициенты разложения:

$$\mu_Z^{\text{BF}}(R, \Theta) = \sum_{l=1}^{\infty} a_{l,0}(R) P_l^0(\cos \Theta), \quad (2.38)$$

и

$$\mu_X^{\text{BF}}(R, \Theta) = \sum_{l=1}^{\infty} a_{l,1}(R) P_l^1(\cos \Theta). \quad (2.39)$$

³При 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: [35] Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Y.N., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and *ab initio* potential and induced dipole surfaces. II. CO₂-Ar rototranslational band including true dimer contribution // The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155, no. 6 – P. 064301. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

Коэффициенты разложения $a_{l,0}$ и $a_{l,1}$ были получены аналогично коэффициентам v_l .

В отличие от предыдущей части, касающейся спектра системы N_2-N_2 , в данном случае мы описываем динамику в лабораторной системе отсчета. Однако поверхности потенциальной энергии и дипольного момента представлены в виде разложения по функциям, зависящим от переменных молекулярно-фиксированной системы координат, ввиду чего необходимо использовать соотношения между переменными МСК и ЛСК. Проблема молекулярно-фиксированной системы отсчета состоит в том, что при некоторых фиксированных конфигурациях она становится некорректно определенной, что приводит к численным трудностям при решении уравнений движения. Лабораторная система отсчета лишена подобных недостатков. Подробнее этот вопрос обсуждался в предыдущем разделе диссертации.

Начало отсчета ЛСК помещено в центр масс бимолекулярного комплекса. Направление межмолекулярного вектора \mathbf{R} определяется в этой системе отсчета сферическими углами (Φ, Θ) . Ориентация молекулы CO_2 относительно лабораторной системы аналогичным образом описывается полярным углом χ и азимутальным углом η . Молекула CO_2 считается жесткой. В таких условиях классическая функция Гамильтона задается следующим выражением:

$$H = K + U = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{p_\Theta^2}{2\mu R^2} + \frac{p_\Phi^2}{2\mu R^2 \sin^2 \Theta} + \frac{p_\chi^2}{2I} + \frac{p_\eta^2}{2I \sin^2 \chi} + U(R, \Phi, \Theta, \eta, \chi), \quad (2.40)$$

где K – кинетическая энергия системы, μ и I – приведенная масса комплекса и тензор инерции молекулы CO_2 . Динамика комплекса описывается путем

решения уравнений Гамильтона, полученных из данной функции Гамильтона:

$$\begin{aligned}
\dot{R} &= \frac{p_R}{\mu} \\
\dot{p}_R &= \frac{p_\Theta^2}{\mu R^3} + \frac{p_\Phi^2}{\mu R^3 \sin^2 \Theta} - \frac{\partial U}{\partial R} \\
\dot{\Theta} &= \frac{p_\Theta}{\mu R^2} \\
\dot{p}_\Theta &= \frac{p_\Phi^2 \cos \Theta}{\mu R^2 \sin^3 \Theta} - \frac{\partial U}{\partial \Theta} \\
\dot{\Phi} &= \frac{p_\Phi}{\mu R^2 \sin^2 \Theta} \\
\dot{p}_\Phi &= -\frac{\partial U}{\partial \Phi} \\
\dot{\chi} &= \frac{p_\chi}{I} \\
\dot{p}_\chi &= \frac{p_\eta^2 \cos \chi}{I \sin^3 \chi} - \frac{\partial U}{\partial \chi} \\
\dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{I \sin^2 \chi} \\
\dot{p}_\eta &= -\frac{\partial U}{\partial \eta}.
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Наибольшая сложность при решении уравнений (2.41) заключается в том, чтобы найти производные потенциальной энергии U по углам Φ, Θ, η, χ . Потенциальная энергия раскладывается в ряд (2.37), в котором базисные функции (полиномы Лежандра) зависят от угла θ , а коэффициенты разложения – от межмолекулярного расстояния R . Вследствие этого нам необходимо уметь рассчитывать производные потенциальной энергии по углам лабораторной системы, имея значения производной по внутреннему углу θ .

Для нахождения искомых производных применяется цепное правило:

$$\frac{\partial U}{\partial \zeta} = \frac{\partial U}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta}, \quad \zeta = \Phi, \Theta, \eta, \chi. \tag{2.42}$$

Производные $\partial \theta / \partial \zeta$ могут быть найдены с использованием матриц поворота.

2.3.2 Методология распределения начальных условий

В случае системы N_2-N_2 схема расчета спектральной функции была устроена таким образом, что все траектории начинались при большом фиксированном начальном расстоянии между мономерами R_0 . У этого часто применяемого подхода есть, однако, несколько недостатков. В частности, он не позволяет учесть траектории, которые соответствуют связанным димерам. Кроме того, часть квазисвязанных состояний, в особенности таких, которые формируются при близких столкновениях, может быть учтена не полностью. Наконец, как будет показано далее, корреляционная функция может быть не равна нулю при $t \rightarrow \infty$, что указывает на существование бесконечно длинных связанных траекторий, которые не могут быть корректно учтены, если траектории начинаются при большом фиксированном R_0 .

В случае системы $Ar-CO_2$ мы используем непосредственно выражение (2.21) для временной функции корреляции, чтобы на его основе построить расчет методом Монте-Карло с использованием ансамбля статистически распределенных начальных точек в фазовом пространстве.

Распределение с использованием больцмановской плотности,

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) = \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T}\right), \quad (2.43)$$

проводится согласно следующей процедуре. Для начала случайные значения генерируются согласно вспомогательному распределению $\rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, которое получается при условии равенства нулю межмолекулярного потенциала. На втором этапе применяется алгоритм выборки с отклонением таким образом, что принимаемые значения распределены согласно больцмановскому распределению. Для каждой точки в фазовом пространстве, распределенной согласно ρ_0 , рассчитывается вес w , и затем данная точка принимается, если $uW < w$, где W – максимальный вес (см. уравнение (2.47)), и u – случайное число, взятое из равномерного распределения, такое что $0 < u < 1$; в противном случае точка отклоняется. В результате данной процедуры принятые значения распределены согласно распределению Больцмана. После этого точки можно отфильтровать по энергии, таким образом получив распределения Больцмана в области $\Omega = \{H < 0\}$ или $\{H > 0\}$. С помощью данного разбиения по энер-

гии можно отделить начальные условия для истинно связанных димеров от условий, отвечающих квазисвязанным и свободным состояниям.

Для нахождения выборки из вспомогательного распределения

$$\rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) = \exp\left(-\frac{K(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T}\right) \quad (2.44)$$

применяется подход, описанный в предыдущем разделе, посвященном N_2-N_2 . Диагональное представление кинетической энергии в лабораторно-фиксированной системе координат достигается заменой переменных от p_i к x_i в классической функции Гамильтона:

$$\begin{bmatrix} p_R \\ p_\Theta \\ p_\Phi \\ p_\chi \\ p_\eta \end{bmatrix} = \sqrt{k_B T} \begin{bmatrix} \sqrt{\mu} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\mu} R & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\mu} R \sin \Theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{I} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{I} \sin \chi \end{bmatrix} \mathbf{x}. \quad (2.45)$$

Замена переменных приводит к появлению якобиана в плотности ρ_0 , приводя к следующему виду плотности вспомогательного распределения (с точностью до константы) в терминах введенных переменных:

$$\begin{aligned} \rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{x}; T) &= \left| \frac{\partial[\mathbf{q}, \mathbf{x}]}{\partial[\mathbf{q}, \mathbf{p}]} \right| \rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) \\ &\sim R^2 \sin \Theta \sin \chi \prod_{i=1}^5 \exp\left(-\frac{1}{2} x_i^2\right), \end{aligned} \quad (2.46)$$

где x_i ($i = 1, \dots, 5$) – компоненты вектора \mathbf{x} . Отсюда непосредственно следует, что компоненты вектора x_i распределены нормально $x_i \sim \mathcal{N}(0, 1)$, углы Φ и η распределены равномерно на отрезке $[0, 2\pi]$, а углы Θ и χ распределены так, что их косинусы распределены равномерно на $[-1, 1]$. Распределения переменной R могут быть получены путем выбора R^3 равномерно на отрезке $[R_{\min}^3, R_{\max}^3]$, где R_{\min} и R_{\max} – минимальное и максимальное межмолекулярное расстояние в данном ансамбле траекторий. Значение R_{\min} выбрано достаточно малым, так чтобы области фазового пространства с R_{\min} были практически недостижимы при используемой в ходе моделирования температуре T . Значение R_{\max} соответствует очень большому межмолекулярному расстоянию, при

котором достаточно правомерно положить $U(R_{\max}) \approx 0$. Нами выбраны значения $R_{\min} = 4.0 a_0$ и $R_{\max} = 35.0 a_0$ для всех расчетов корреляционной функции $\text{CO}_2\text{-Ar}$.

Необходимо отметить, что вспомогательная функция ρ_0 , умноженная на константу W , больше по значению, чем искомая плотность ρ , для всех $\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$ в области определения ρ_0 :

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) \leq W \rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T), \quad W = \exp\left(-\frac{U_{\min}}{k_B T}\right), \quad (2.47)$$

где U_{\min} – минимальное значение потенциальной энергии. Вес случайной точки в фазовом пространстве $\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$ задается отношением искомого и вспомогательного распределений $w = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T) / \rho_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T)$.

Для удобства введем следующее обозначение для частичной суммы по состояниям:

$$Q_{\Omega}(R_1, R_2; T) = \int_{R_1}^{R_2} dR \int_{-\infty}^{+\infty} dp_R \int_{\Omega} \cdots \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\mathbf{q}^* d\mathbf{p}^*, \quad (2.48)$$

где \mathbf{q}^* и \mathbf{p}^* обозначают вектора обобщенных координат и импульсов, полученных исключением R и p_R соответственно. Полная сумма по состояниям $Q(T)$ при температуре T может быть получена, если установить границы интегрирования так, что $R_1 = 0$ и $R_2 = +\infty$.

Если имеется N точек в фазовом пространстве $\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$, полученных при помощи выборки с отклонением, временная функция корреляции в области Ω может быть оценена по Монте-Карло при помощи следующей суммы:

$$C_{\Omega}(t; T) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{V}{N} \frac{Q_{\Omega}(R_{\min}, R_{\max}; T)}{Q(T)} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left[\boldsymbol{\mu}(0; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \boldsymbol{\mu}(t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) + \boldsymbol{\mu}(0; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \boldsymbol{\mu}(-t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \right]. \quad (2.49)$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}(t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ – значение дипольного момента во время t при расчете классической траектории, которая в начальный момент времени находилась в точке $\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$. Усреднение произведения дипольных моментов в (2.49), содержащих положительные и отрицательные значения времени, обеспечивает

обратимость по времени общего значения корреляционной функции $C_{\Omega}(t) = C_{\Omega}(-t)$. Корреляционная функция $C_{\Omega}(t)$ рассчитывается от 0 до t_{\max} на равномерно распределенной сетке t_{step} .

Сходимость оценки по Монте-Карло (2.49) в области Ω контролируется при помощи расчета двух первых спектральных моментов. С одной стороны, нулевой и второй спектральный момент могут быть рассчитаны при помощи корреляционной функции (1.44). С другой стороны, спектральные моменты могут быть найдены как статистические средние по фазовому пространству, согласно (1.42). Спектральные моменты, рассчитываемые по фазовому пространству, являются функциями только *ab initio* потенциальной и дипольной поверхностей и не связаны с рассчитанным ансамблем траекторий, в связи с чем данное сравнение может быть устойчивым индикатором сходимости траекторного расчета. Введенная в оценку обратимость по времени корреляционной функции (2.49) обеспечивает более быструю сходимость второго спектрального момента к значению, получаемому усреднением в фазовом пространстве.

В случае комплекса, состоящего из жесткой линейной молекулы и атома, полная сумма по состояниям может быть найдена в терминах параметров молекулярного комплекса следующим образом:

$$Q(T) = 4\pi V (2\pi k_B T)^{5/2} \mu^{3/2} I. \quad (2.50)$$

Сумма по состояниям $Q_{\Omega}(R_{\min}, R_{\max}; T)$ рассчитывается предварительно до вычисления корреляционной функции при помощи варианта адаптивного метода Монте-Карло VEGAS [96; 97].

2.3.3 Расчет для нескольких температур

Траекторный метод предоставляет надежный и относительно простой подход для расчета спектров столкновительно-индуцированного поглощения при различных температурах. С вычислительной точки зрения наиболее трудоемким процессом является решение уравнений движения. Можно существенно уменьшить временные затраты, если позволить одной и той же траектории

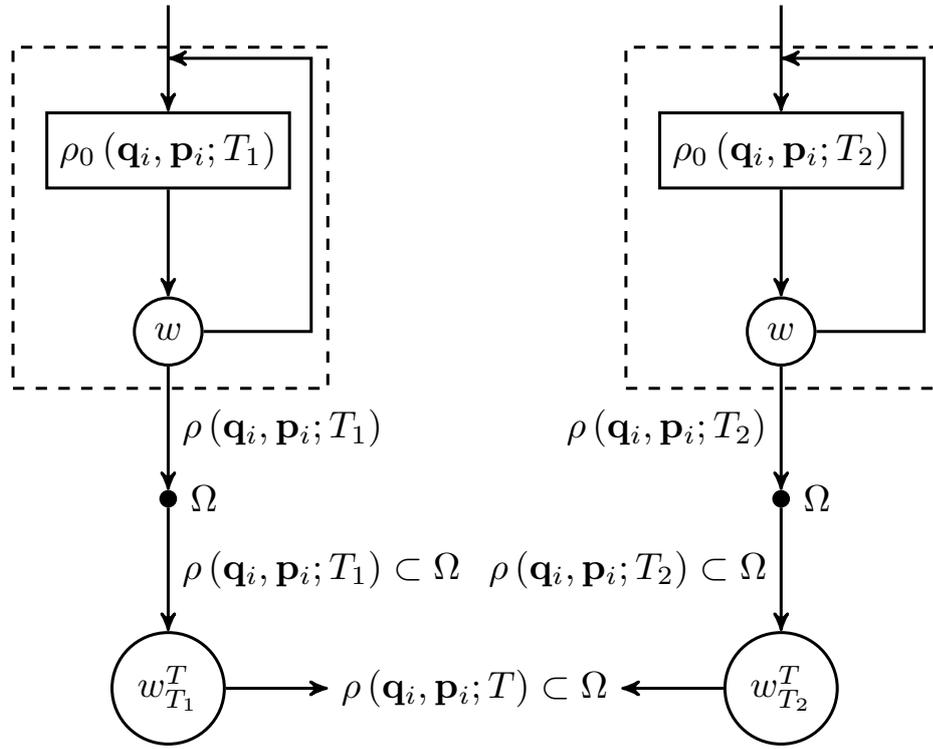


Рисунок 2.9: Схематическое изображение алгоритма Монте-Карло при расчете для нескольких температур.

участвовать в расчете спектра для разных температур. Данный подход возможен в связи с тем, что каждая траектория в отдельности – микроканонический объект, который не зависит явным образом от температуры. В некотором ограниченном температурном интервале возможно «перевзвесить» исходный ансамбль траекторий для получения оценки при температуре, отличной от исходной.

Предположим, что нами рассчитан ансамбль траекторий, полученный из набора N начальных условий в фазовом пространстве, распределенных по Больцману $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T_1)$, при помощи выборки с отклонением при температуре T_1 . Тогда можно оценить функцию корреляции при температуре T по следующей формуле:

$$C_{\Omega}(t; T \leftarrow T_1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{V}{N_{T_1}^T} \frac{Q_{\Omega}(R_{\min}, R_{\max}; T)}{Q(T)} \times \sum_{i=1}^N w_{T_1}^T(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \left[\mu(0; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \mu(t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) + \mu(0; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \mu(-t; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \right]. \quad (2.51)$$

Принимая во внимание изменение плотности вероятности при переходе от температуры T_1 к T , множитель перевешивания $w_{T_1}^T$ задается следующим образом:

$$w_{T_1}^T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{W_{T_1}^T} \frac{\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T)}{\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T_1)}. \quad (2.52)$$

Здесь $W_{T_0}^{T_1}$ – максимально возможное значение отношения больцмановских плотностей по области фазового пространства Ω :

$$W_{T_0}^{T_1} = \max_{\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\} \subset \Omega} \left(\frac{\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T_1)}{\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; T_0)} \right). \quad (2.53)$$

Сумму этих множителей

$$N_{T_1}^T = \sum_{i=1}^N w_{T_1}^T(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \quad (2.54)$$

можно рассматривать как эффективное число траекторий при температуре T в том смысле, что статистические флуктуации оценки (2.51) изменяются пропорционально обратному корню из $N_{T_0}^{T_1}$.

Для области истинно связанных состояний $\Omega = \{H < 0\}$ множитель $W_{T_0}^{T_1}$ задается как

$$W_{T_0}^{T_1} = \begin{cases} \exp\left(-\frac{U_{\min}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right), & T < T_1, \\ 1, & T > T_1. \end{cases} \quad (2.55)$$

Поскольку энергия в области $\Omega = \{H > 0\}$ не ограничена сверху, выражение (2.52) для свободных состояний можно использовать только для более низких целевых температур $T < T_1$:

$$W_{T_0}^{T_1} = \begin{cases} 1, & T < T_1, \\ +\infty, & T > T_1. \end{cases} \quad (2.56)$$

Таким образом, стартуя с некоторой фиксированной температуры T_1 , оценки корреляционной функции по (2.51)–(2.54) могут быть получены для области связанных состояний при любой температуре $T \leq T_1$, в то время как для области свободных состояний только для более низких температур $T < T_1$.

Отношение эффективного числа траекторий к реальному исходному числу траекторий при температуре T_1

$$\xi_{T_1}^T = \frac{N_{T_1}^T}{N}. \quad (2.57)$$

является подходящей мерой надежности алгоритма «перевзвешивания» при температуре T .

Поскольку дисперсия оценки корреляционной функции (2.51) при температуре T уменьшается пропорционально обратному корню квадратному из $N_{T_1}^T$, применение алгоритма «перевзвешивания» разумно в интервале температур, в котором эффективность $\xi_{T_1}^T$ достаточна для обеспечения желаемой сходимости спектральных моментов к своим аналогам по фазовому пространству.

Имея две оценки корреляционной функции $C_\Omega(t; T \leftarrow T_1)$ и $C_\Omega(t; T \leftarrow T_2)$ для температуры T на основании двух исходных температур T_1 и T_2 , а также эффективные количества траекторий $N_{T_1}^T$ и $N_{T_2}^T$, можно построить объединенную оценку:

$$C_\Omega(t; T \leftarrow T_1, T_2) = \frac{1}{N_{T_1}^T + N_{T_2}^T} (N_{T_1}^T C_\Omega(t; T \leftarrow T_1) + N_{T_2}^T C_\Omega(t; T \leftarrow T_2)). \quad (2.58)$$

Объединенные отношения $\xi_{T_1}^T + \xi_{T_2}^T$ являются мерой общей эффективности такой объединенной мультитемпературной статистической оценки. Усреднение в (2.58) может быть легко обобщено для случая большего числа начальных температур, так чтобы каждая оценка входила пропорционально соответствующему эффективному количеству траекторий.

Предположение о жесткости молекулы CO_2 накладывает верхнюю границу на температуры, при которых моделирование траекторным методом можно считать надежным. Нами была установлена граница около 400 К как некоторое разумное ограничение.

Для получения достоверных оценок корреляционных функций в интервале 200-400 К стартовые температуры были расположены таким образом, чтобы нулевой и второй моменты, рассчитанные по корреляционным функциям при помощи полной мультитемпературной схемы, совпадали с оценками, полученными при помощи статистических средних в фазовом пространстве, на уровне 0.3–0.5% и 0.1–0.2% для несвязанных и связанных состояний, соответственно.

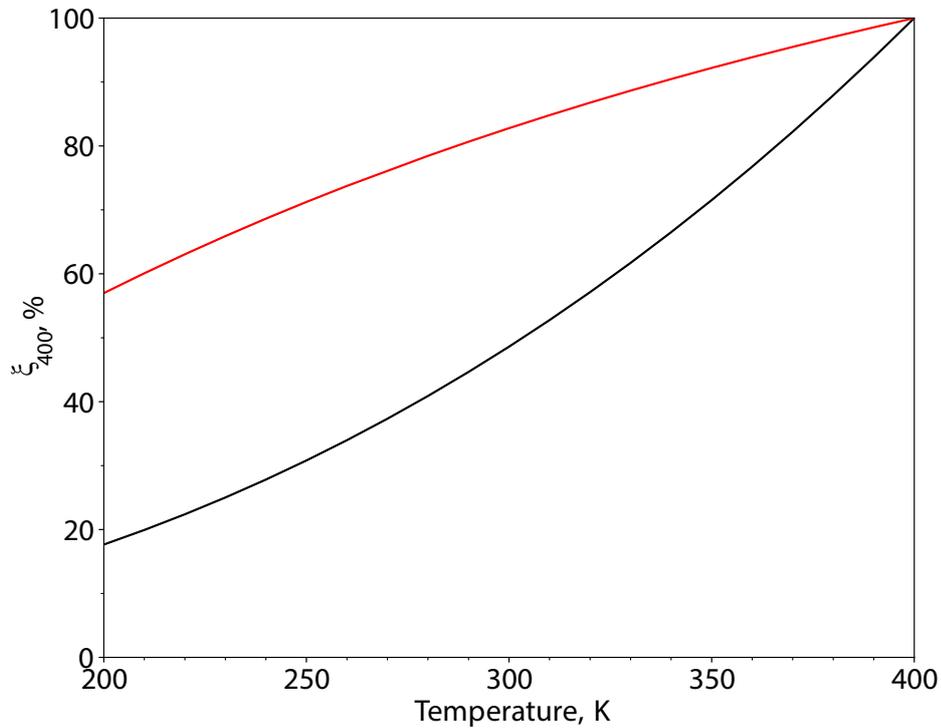


Рисунок 2.10: Зависимость эффективности алгоритма перевзвешивания, согласно (2.57), в зависимости от температуры для области несвязанных (черная кривая) и связанных (красная кривая) состояний, стартовая температура 400 К.

Как показано на Рис. 2.10, эффективность алгоритма «перевзвешивания» для связанных состояний уменьшается с температурой значительно медленнее, чем для несвязанных состояний. Таким образом, расчет связанных состояний был проведен с использованием единственной стартовой температуры $T_{\text{ref}} = 400$ К, при этом для несвязанных состояний использовались две стартовые температуры $T_{\text{ref}} = 290$ и 400 К. Указанная выше сходимости спектральных моментов была достигнута при расчете одного миллиона траекторий для связанных состояний, а для несвязанных – 10 и 20 миллионов для двух разных стартовых температур, соответственно. Уравнения движения решались численно при помощи пакета для решения систем дифференциальных уравнений SUNDIALS [89]. В связи с тем, что система уравнений жесткая, нами выбран алгоритм CVODE. Значения корреляционной функции вдоль каждой траектории рассчитывались при фиксированных интервалах времени $t_{\text{step}} = 200$ ат.ед. до достижения $t_{\text{max}} = 131\,072\,000$ и $65\,536\,200$ ат.ед., соответственно, для несвязанных и связанных состояний.

2.3.4 Обработка корреляционной функции и расчет спектрального профиля

Классическая спектральная функция $J(\nu)$ может быть получена в виде преобразования Фурье от корреляционной функции дипольного момента $C(t)$, см. (2.21).

Несмотря на то, что, строго говоря, интегрирование в (1.29) должно проводиться вдоль всей оси времени, корреляционная функция в рамках траекторного расчета известна только в некотором конечном интервале $[0, t_{\max}]$, где t_{\max} – максимальное время, до которого рассчитываются траектории. Данная особенность не вызывала бы проблем, если бы значения корреляционной функции сходились к нулю при стремлении времени к бесконечности. Однако, в случае системы $\text{CO}_2\text{—Ar}$ корреляционная функция $C(t)$ сходится к некоторой положительной константе

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = C_{\text{inf}} > 0. \quad (2.59)$$

Физические причины такого поведения корреляционной функции становятся очевидными, если рассмотреть связанные состояния ($H < 0$) бимолекулярного комплекса. Соответствующие классические траектории $\mathbf{q}(t)$ часто периодические или квазипериодические, состоящие лишь из движений малой амплитуды возле точки равновесия. Однако исходя из симметрии комплекса $\text{CO}_2\text{—Ar}$, такого рода квази-жесткие состояния обладают дипольным моментом, который практически сохраняет свою ориентацию в лабораторной системе координат аналогично случаю жесткого ротатора. Таким образом, имеется часть корреляционной функции $C(t)$, которая не исчезает при устремлении времени к бесконечности. В действительности, можно показать, что такие же траектории существуют также и в области $H > 0$ фазового пространства. Такие квази-связанные состояния не будут распадаться с течением времени на мономеры и тоже могут приводить к ненулевой составляющей корреляционной функции при бесконечном времени.

Стандартные процедуры для численного расчета преобразования Фурье предполагают, что целевая функция либо периодическая, либо равна нулю вне интервала, на котором она задана. Поскольку это не так для функции $C(t)$,

непосредственное использование данных процедур может приводить к появлению артефактов. Чтобы избежать этого, мы применяли подход, который позволил бы экстраполировать значения корреляционной функции и определить её на всей полуоси $t \in [0, \infty)$. Полная корреляционная функция $C(t)$ представляется в виде

$$C(t) = C_{\text{num}}(t) + C_{\text{tail}}(t) + C_{\text{inf}}. \quad (2.60)$$

Здесь C_{inf} – положительная константа, определенная в (2.59). Максимальное время, до которого рассчитываются траектории t_{max} , должно быть достаточно большим, чтобы данная константа была хорошо определена путем экстраполяции корреляционной функции при больших временах. Аппроксимирующая функция $C_{\text{tail}}(t)$ выбирается так, чтобы описать спадающее поведение корреляционной функции в интервале $[t_{\text{mid}}, t_{\text{max}}]$, при этом эта функция должна стремиться к нулю при бесконечном времени (см. Рис. 2.11):

$$C_{\text{tail}}(t) \approx C(t) - C_{\text{inf}}, \quad t \in [t_{\text{mid}}, t_{\text{max}}]; \quad (2.61)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{\text{tail}}(t) = 0. \quad (2.62)$$

Тогда численная составляющая корреляционной функции определена как

$$C_{\text{num}}(t) = \begin{cases} C(t) - C_{\text{tail}}(t) - C_{\text{inf}}, & t \in [0, t_{\text{max}}], \\ 0, & t \in (t_{\text{max}}, \infty). \end{cases} \quad (2.63)$$

Точка t_{mid} , определяющая сдвиг аппроксимирующей функции, может быть выбрана приблизительно в середине интервала $[0, t_{\text{max}}]$, например, $t_{\text{mid}} = t_{\text{max}}/2$ или $t_{\text{mid}} = t_{\text{max}}/3$. Точный выбор не должен иметь большого значения в предположении, что максимальное время, до которого рассчитывается траектория, достаточно велико, чтобы успешно провести экстраполяцию корреляционной функции.

Более того, спектральная функция, получающаяся в результате данного подхода, не зависит от явной формы аппроксимирующей функции C_{tail} в начальный период времени $[0, t_{\text{mid}}]$, поскольку сумма $C_{\text{num}} + C_{\text{tail}}$ остается неизменной в интервале $[0, t_{\text{max}}]$. Таким образом, среди различных функций, способных аппроксимировать корреляционную функцию при больших временах, удобнее всего использовать такие, преобразование Фурье которых может быть найдено в аналитическом виде.

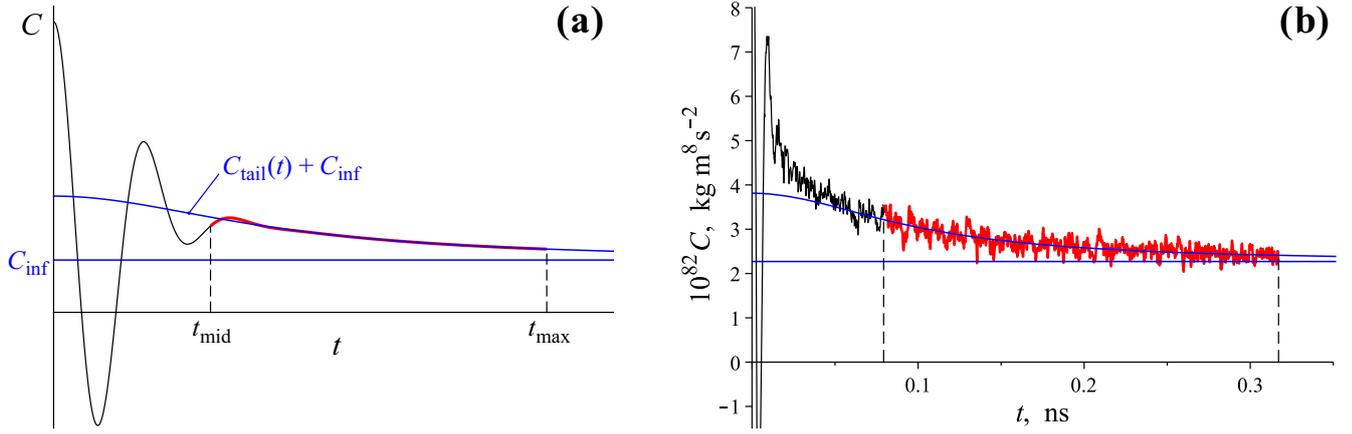


Рисунок 2.11: Разложение корреляционной функции и её экстраполяция: (a) схематичное изображение (см. текст, где введены показанные на рисунке обозначения) (b) пример рассчитанной корреляционной функции ($T = 300 \text{ K}$, $\Omega = \{H > 0\}$). Та часть корреляционной функции, которая использовалась для нахождения $C_{\text{tail}}(t)$ и C_{inf} , показана красным. Заметим, что глобальные минимум и максимум корреляционной функции на панели (b) расположены за пределами представленной на рисунке области.

Спектральная функция $J(\nu)$ может быть разбита на сумму:

$$\begin{aligned} J(\nu) &= J_{\text{num}}(\nu) + J_{\text{tail}}(\nu) + J_{\text{inf}}(\nu) \\ &= \widehat{C}_{\text{num}}(\nu) + \widehat{C}_{\text{tail}}(\nu) + \widehat{C}_{\text{inf}}(\nu), \end{aligned} \quad (2.64)$$

где «шляпка» обозначает преобразование Фурье. Последний член в (2.64) представляет из себя масштабированную дельта-функцию,

$$J_{\text{inf}}(\nu) = \frac{C_{\text{inf}}}{2\pi c} \delta(\nu), \quad (2.65)$$

которая может быть описана как пик при нулевой частоте, имеющий нулевую ширину, но конечную площадь. Значение этого члена в классической спектральной функции будет рассмотрено ниже.

Чтобы аппроксимировать корреляционную функцию при больших значениях времени, нами была использована функция Лоренца:

$$C_{\text{tail}}(t) = \frac{a}{1 + b^2 t^2}. \quad (2.66)$$

Это приводит к появлению другого острого пика при нулевой частоте, при этом имеющего ненулевую ширину:

$$J_{\text{tail}}(\nu) = \frac{a \exp(-2\pi c|\nu|/b)}{2b}. \quad (2.67)$$

Принимая во внимание симметрию по времени $C(t) = C(-t)$, преобразование численной составляющей корреляционной функции \widehat{C}_{num} производится при помощи дискретного преобразования Фурье типа II (DCT-II из [98]).

Сглаживание и уменьшение шума в спектральной функции производится при помощи стандартной процедуры аподизации при получении компоненты J_{num} . Нами была использована функция аподизации Коннеса $A(t)$ [99]:

$$J_{\text{num}}(\nu) = \text{DCT} [A(t) C_{\text{num}}(t)], \quad (2.68)$$

$$A(t) = (1 - t^2/t_{\text{max}}^2)^2. \quad (2.69)$$

Пример разложения и аппроксимации реальной корреляционной функции показан на Рис. 2.11б. Константа C_{inf} , а также параметры a и b из (2.66) находятся одновременно при использовании нелинейного метода наименьших квадратов на интервале $[t_{\text{mid}}, t_{\text{max}}]$.

Дельта-функция и экспоненциальный пик, обозначаемые J_{inf} и J_{tail} , составляют Q -ветвь рототрансляционного спектра. Необходимо отметить, что форма Q -ветви, получаемая как есть посредством классического траекторного расчета, не совсем отвечает физике образования спектра. Тройные и более высокого порядка столкновения, не рассматриваемые в рамках нашего подхода, существенно изменили бы зависящую от давления структуру Q -ветви. Тем не менее, эта проблема не является существенной, поскольку наблюдаемый коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ стремится к нулю при $\nu \rightarrow 0$ по причине ν^2 -асимптотики в (1.32).

В то время как точная форма рототрансляционной Q -ветви остается неизвестной, её интенсивность тем не менее важна. Нулевой момент спектральной функции $J(\nu)$ определяется исключительно значением $C(0)$ (см. (1.44)). Таким образом, если не выделить интенсивность, соответствующую Q -ветви, как описано в данном разделе, форма рототрансляционного спектра, определяемая $J_{\text{num}}(\nu)$, может оказаться искусственно искаженной.

J_{tail} и J_{inf} включены в результирующий спектральный профиль $J(\nu)$, при этом пик J_{inf} добавлялся с той же шириной, что и J_{tail} . Ввиду экспоненциального спада, вклад в интенсивность от этих пиков быстро оказывается несущественным при увеличении частоты. Однако, классически рассчитанные

спектральные функции при этом следует считать недостоверными в небольшом начальном интервале частот (около 1 см^{-1}).

Дополнительное сглаживание применялось к основной компоненте спектральной функции J_{num} , получаемой численно. Сглаживание проводилось при помощи локальных квадратичных аппроксимаций в окне с переменной шириной, которая увеличивается при росте частоты. Параметры сглаживания различаются в зависимости от полного числа траекторий, температуры и типа состояний (связанные или свободные/квазисвязанные). Цель такого сглаживания – избавиться от остаточного шума, неизбежного в рамках расчета по Монте Карло, при этом сохраняя все существенные спектральные особенности. Число траекторий увеличивалось нами до тех пор, пока не становилось возможным достоверно отличить шум от спектральных особенностей.

Результирующая спектральная функция $J^{\text{cl}}(\nu)$ затем подвергалась процедуре десимметризации Шефилда (2.36). В конечном итоге, коэффициент поглощения рассчитывался из десимметризованной спектральной функции согласно (1.32).

2.3.5 Рассчитанные спектры

Нами проведены расчеты спектральных профилей рототрансляционных спектров при помощи мультитемпературного подхода в интервале 200-400 К с шагом в 10 К. Результаты расчетов помещены в спектроскопическую базу данных HITRAN, в секцию, посвященную столкновительно-индуцированному поглощению [1].

Рассчитанные спектры показаны на Рис. 2.12 при выбранных температурах совместно с известными экспериментальными данными в дальней ИК области. На Рис. 2.13 показано сравнение с микроволновыми измерениями. Детальное сравнение описано в работе [74]. Существенным оказывается вклад истинно связанных димеров. Сравнение с данными микроволновых измерений показывает отличное согласие редуцированной спектральной функции $\tilde{J}(\nu) = \alpha(\nu)\nu^{-2}$ с результатами расчетов.

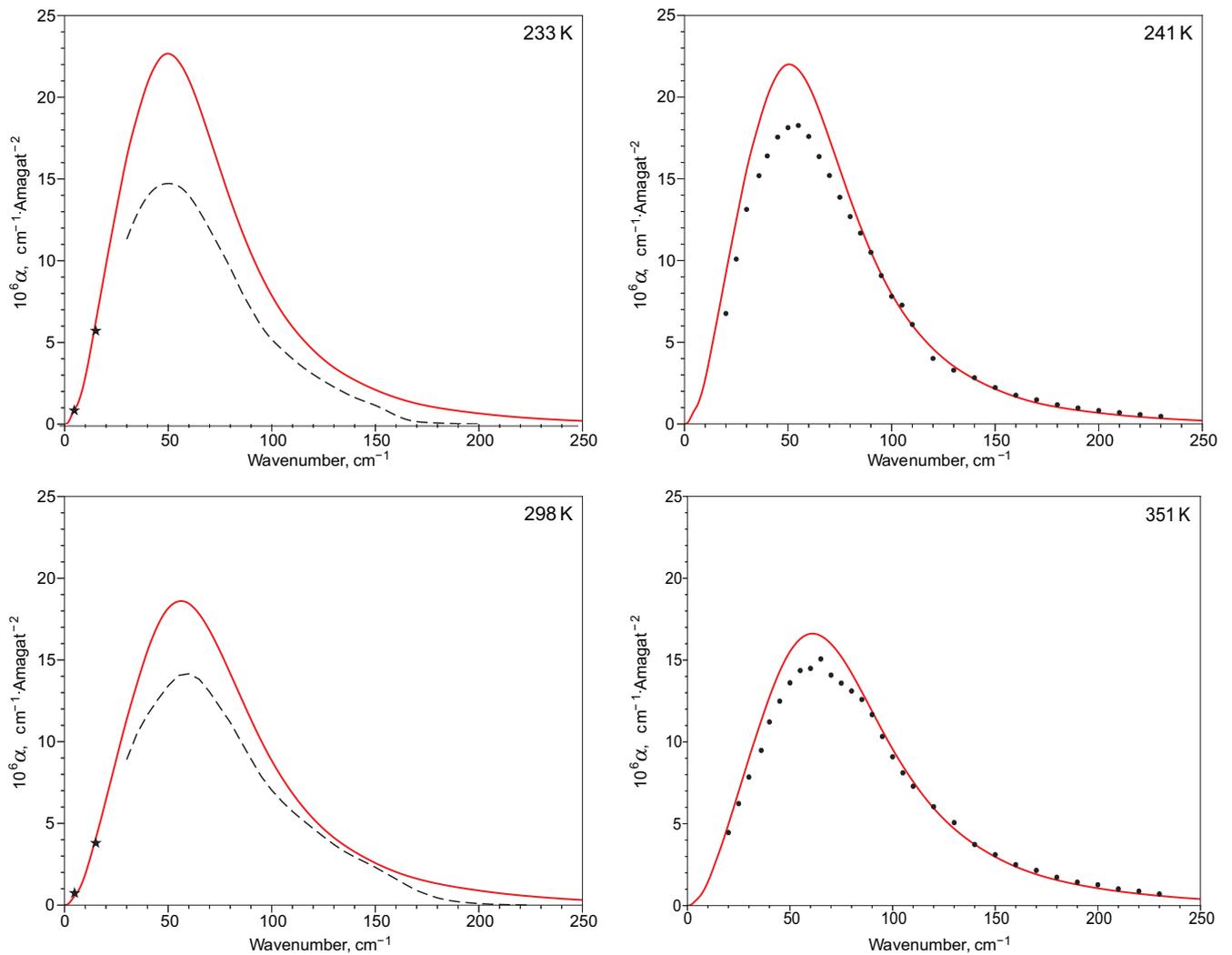


Рисунок 2.12: Спектры СИП для системы $\text{CO}_2\text{—Ar}$ при некоторых температурах. Красными сплошными линиями показаны результаты наших траекторных расчетов. Результаты экспериментальных измерений с использованием Фурье-спектрометра и лазерных измерений из [100] показаны прерывистыми линиями и черными звездочками, соответственно. Черные кружки изображают результаты измерений из [101].

2.3.6 Спектр истинно связанных димеров в зависимости от температуры

Траекторные расчеты спектров связанных димеров $\text{CO}_2\text{—Ar}$ были произведены при нескольких температурах: 300, 100, 30, 10, 3 и 1 К. Ввиду существенного расширения температурного интервала, эти расчеты проведены без мультитемпературной процедуры «перевзвешивания». Корреляционные функции вдоль индивидуальных траекторий рассчитывались до максимального времени $t_{\text{max}} =$

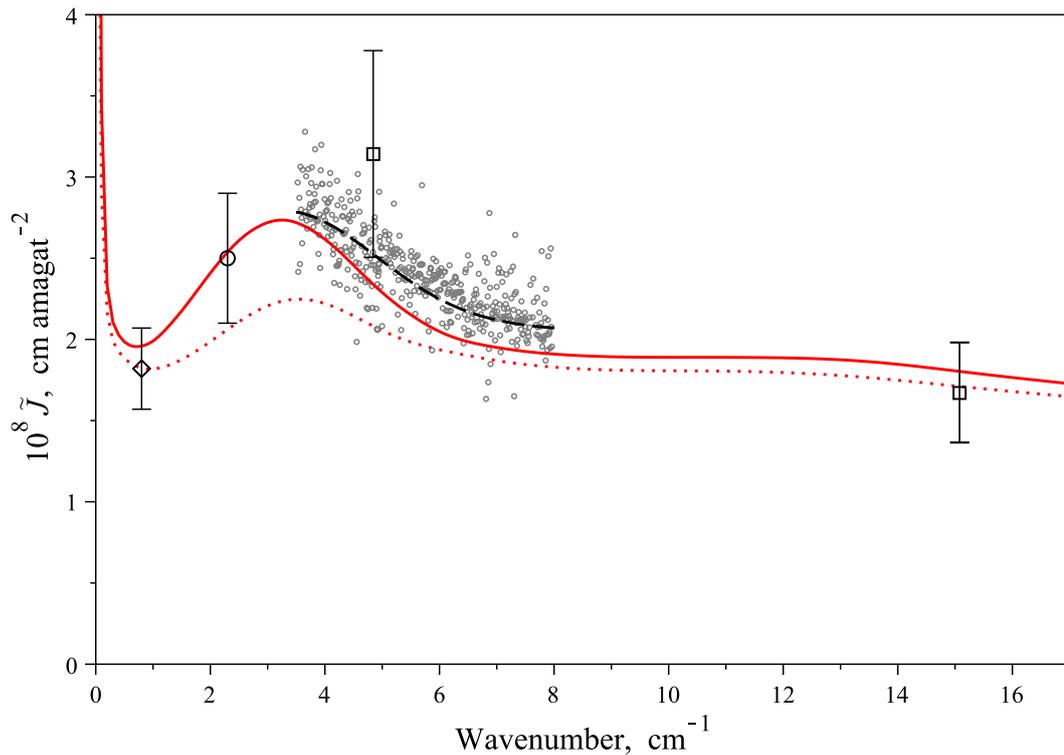


Рисунок 2.13: Приведенные спектральные функции для $\text{CO}_2\text{-Ar}$. Красные сплошная и прерывистая линии демонстрируют результаты траекторных расчетов при температуре $T = 297.3$ К. Сплошная линия относится к полному фазовому пространству, а прерывистая линия – к области фазового пространства, из которого исключены истинно связанные димеры. Данные микроволновых измерений из [74] показаны серыми кружками, короткая черная прерывистая кривая показывает аппроксимацию измеренных значений методом наименьших квадратов. Результаты более ранних экспериментальных измерений показаны следующими символами: \circ [102], \square [100], \diamond [103].

65 536 200 ат.ед. с шагом $t_{\text{step}} = 200$ ат.ед. Корреляционные функции при $T = 3, 10, 30,$ и 100 К были рассчитаны на основании двух миллионов траекторий, а при 1 К – четырех миллионов. Нулевой и второй спектральные моменты, полученные на основании оценки корреляционной функции, отличаются от моментов, рассчитанных как средние по фазовому пространству, на $0.01\text{-}0.05\%$ и $0.1\text{-}0.3\%$, соответственно. Рассчитанные спектры показаны на Рис. 2.14. Как видно, при понижении температуры спектр $\text{CO}_2\text{-Ar}$ становится более структурированным. Рассчитанные профили демонстрируют существенные трансформации от практически бесструктурных спектров, напоминающих спектры СИП, вплоть до привычных спектров димеров с наблюдаемыми чисто вращательными и колебательными межмолекулярными компонентами.

Прежде чем обсуждать полученные спектральные профили, необходимо прокомментировать, в какой степени классический траекторный расчет можно считать надежным при столь низкой температуре. При расчете второго виртуального коэффициента квантовые поправки начинают играть существенную роль при температурах ниже порядка 100 К [104]. Насколько нам известно, вопрос о том, как квантовые поправки влияют на классическое моделирование спектров СИП, практически не исследован. Применение десимметризации для модифицирования формы классического спектра при экстремально низких температурах также порождает некоторые проблемы. Ввиду этого, нет достаточных свидетельств, которые позволили бы заключить, в какой степени классические расчеты количественно точны при температурах порядка нескольких Кельвин. Однако структура межмолекулярных колебательных полос, которая возникает в траекторных спектрах при $T = 1$ или 3 К, по крайней мере качественно правильная. Димерные спектры возникают в результате больцмановского усреднения по большому ансамблю траекторий, и, как следствие, положения межмолекулярных колебательных полос стремятся к своему гармоническому пределу при стремлении температуры к нескольким Кельвинам. В спектральном интервале до 10 см^{-1} наблюдается систематическое сужение чисто вращательной полосы и сдвиг ее максимума к значению, которое можно получить из вращательных констант жесткого димера $\text{CO}_2\text{-Ar}$. В спектральном интервале от 10 см^{-1} до 50 см^{-1} наблюдается практически бесструктурный профиль при 300 К, напоминающий по своей форме сглаженный контур рототрансляционной столкновительно-индуцированной полосы в молекуле CO_2 . С понижением температуры начинают проявляться более выраженные острые формы, которые преобразуются при 1 К в разделенные полосы межмолекулярных деформационного и валентного колебаний с положением центров при 34 см^{-1} и 43.5 см^{-1} , соответственно. Вращательная структура этих колебательно-вращательных полос качественно воспроизводится, если процедура десимметризации применяется отдельно к каждой из полос. Более того, очень слабые обертоновые и составные полосы межмолекулярных колебаний также возникают в ходе траекторного расчета.

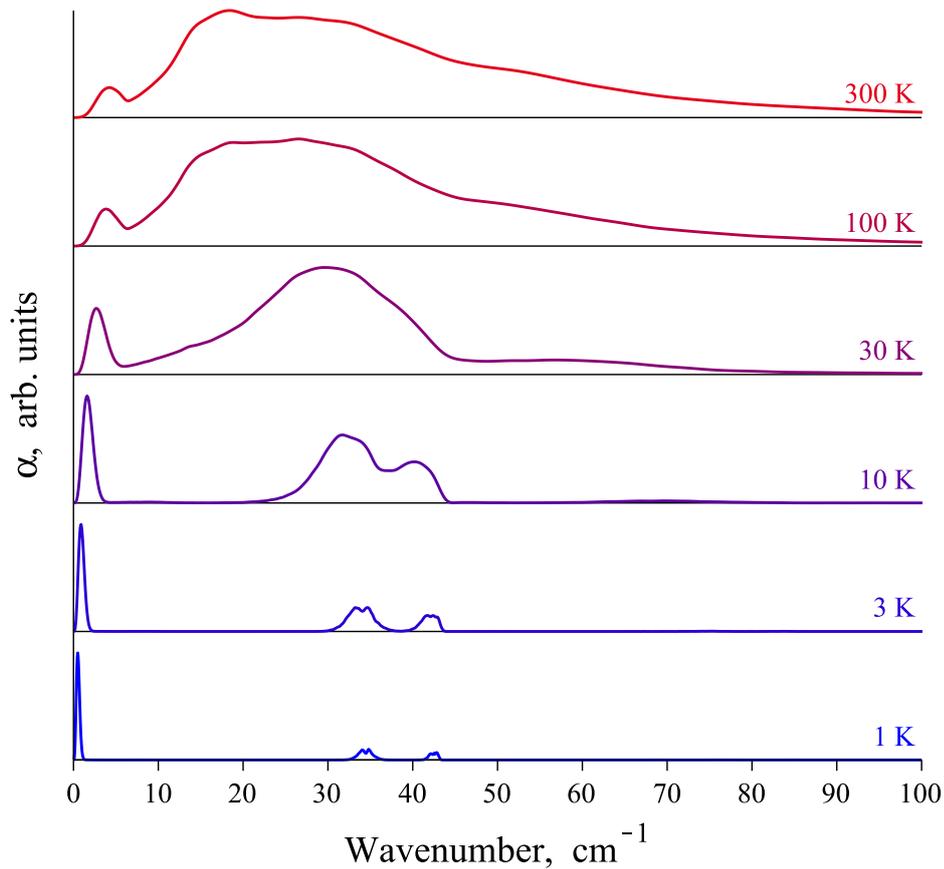


Рисунок 2.14: Вариации спектрального профиля при $T=1, 3, 10, 50, 100,$ и 300 К (снизу вверх, соответственно). Каждая спектральная кривая нормирована на максимум поглощения и равномерно сдвинута вверх (при $T \geq 3$ К) для более ясного представления.

Выводы

При помощи построенного аналитического представления для *ab initio* рассчитанных поверхностей комплекса $\text{CO}_2\text{-Ag}$ в приближении жесткого CO_2 реализована схема траекторного расчета рототрансляционного спектра СИП. Классические траектории получены в рамках решения уравнений движения в форме Гамильтона в лабораторной системе отсчета. Впервые предложена схема для расчета спектров при нескольких температурах с использованием одного и того же статистически распределенного массива траекторий при некоторой стартовой температуре. Использование данного подхода позволяет существенно сократить вычислительные затраты при расчете траекторных спектров. Результаты наших расчетов показывают хорошее согласие с измерениями в рототрансляционной области из [100] и [101]. Несмотря на то что согласие с экс-

периментальными данными не идеальное, мы можем сделать предположение о том, что точность расчетов, возможно, превосходит точность экспериментальных измерений. Данный вывод опирается на сравнение результатов нашего расчета с современными микроволновыми измерениями, для которых достигнута значительно более высокая точность.

Глава 3. Магнитно-дипольный и квадрупольный спектр CO₂

Результаты данной главы опубликованы в работе [105].

До недавнего времени магнитно-дипольное поглощение в многоатомных молекулах не рассматривалось по своей сути как имеющее какую-либо значимость. Ввиду этого очень неожиданным было обнаружение полосы магнитно-дипольного поглощения CO₂ в атмосфере Марса [30]. Исследование спектра, полученного *in situ* в ходе миссии орбитального аппарата для исследования атмосферы (Trace Gas Orbiter, TGO) в рамках программы ExoMars, привело к обнаружению слабой полосы с частично разрешенной вращательной структурой, расположенной в области 3.3 мкм, где проводились поиски следов атмосферного метана. Величина интервалов между вращательными линиями позволила однозначно определить, что данная полоса отвечает поглощению основного изотополога молекулы углекислого газа. Вследствие этого было высказано разумное предположение (см. [30]), что наблюдаемый спектр является запрещенной в рамках дипольного (E1) приближения полосой перехода 01111-00000¹, который ранее наблюдался только в рамках столкновительно-индуцированного поглощения [107]. Принимая во внимание очень низкую плотность марсианской атмосферы на высоте порядка 20 км, идея о том, что упомянутый спектр имеет столкновительно-индуцированную природу, кажется скорее маловероятной. Выбор между квадрупольным (E2) и магнитно-дипольным (M1) механизмом был сделан в [30] в пользу последнего, поскольку измеренная Q-ветвь существенно более интенсивная, чем ожидалось бы для квадрупольного поглощения [31], и, кроме того, отсутствовали ожидаемые O- и S-ветви в спектре, полученном в марсианской атмосфере. В предположении, что обнаруженная полоса состоит из переходов типа M1, значение магнитно-дипольного момента перехода было оценено в 0.96 μ_N [30], где μ_N – ядерный магнетон. Это значение существенно превосходит все ранее известные в литературе значения для CO₂ [32].

Результат, полученный при исследовании Марса, затем был воспроизведен в ходе лабораторных измерений в области 3.3 мкм окна прозрачности CO₂ как при помощи Фурье-спектроскопии в многопроходной кювете [108], так и

¹По поводу номенклатуры колебательно-вращательных состояний CO₂ см., например, [106]

при помощи очень чувствительного метода лазерной спектроскопии с оптической обратной связью (optical-feedback-cavity enhanced absorption spectroscopy, OFCEAS) [109]. Результаты, полученные в ходе изучения Фурье-спектров, позволили уточнить оценку магнитно-дипольного момента перехода. Обновленное значение оказалось примерно на 40% меньше, чем то, которое было найдено в ходе анализа спектра в атмосфере Марса. Высокая чувствительность и разрешающая способность OFCEAS спектрометра позволила разделить M1 и E2 линии и доказать, что, действительно, квадрупольные линии по меньшей мере в пять раз менее интенсивные, чем магнитно-дипольные в данной спектральной области. Тщательный теоретический анализ квадрупольных переходов в CO₂ [27] в целом подтвердил экспериментальные наблюдения и позволил заключить, что квадрупольный механизм ответственен за порядка 20% полной интенсивности в R- и R-ветвях 3.3 мкм полосы, доказывая таким образом, что магнитно-дипольный механизм в данном случае играет преимущественную роль.

Насколько нам известно, практически отсутствуют теоретические исследования, посвященные M1 переходам в многоатомных молекулах, проведенные из первых принципов, то есть без аппроксимации существующих спектров. Исключением является недавняя работа К.В. Казакова и А.А. Вигасина [32], в которой авторы развивают и анализируют теорию вращательного и колебательного магнетизма в линейных молекулах, имеющих вырожденную деформационную колебательную моду. Как мы увидим в дальнейших разделах, посвященных магнитно-дипольному спектру CO₂, рассмотрение, предложенное в [32], в некоторой степени неполное касательно анализа магнитно-дипольных матричных элементов перехода. Более того, теория, развитая в [32], не может быть непосредственно использована для количественного расчета интенсивности магнитных переходов в $\nu_2 + \nu_3$ полосе CO₂, пока не будет получен необходимый набор молекулярных параметров при помощи квантовой химии. В данном разделе мы преследуем цель далее развить теорию магнитно-дипольных переходов в линейных молекулах и затем использовать её для количественной характеристики поглощения в области $\nu_2 + \nu_3$ полосы CO₂, опираясь на *ab initio* квантово-химические и вариационные колебательно-вращательные расчеты.

3.1 Магнитно-дипольные спектры

Магнитный дипольный момент системы заряженных частиц по определению [110] есть

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (3.1)$$

где q_i , \mathbf{r}_i и $\dot{\mathbf{r}}_i$ – заряд, радиус-вектор и скорость i -й частицы, соответственно. Магнитный момент антисимметричен относительно обращения времени, в противоположность дипольному, квадрупольному и другим электрическим моментам более высокого порядка, которые являются симметричными относительно обращения времени функциями. Поэтому поверхность магнитного дипольного момента молекулы – функция одновременно координат всех атомов, а также их скоростей (или импульсов) [111]:

$$m_j = \sum_{\alpha,i} \frac{\partial m_j}{\partial p_{\alpha,i}} p_{\alpha,i}. \quad (3.2)$$

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

Выражение $\frac{\partial m_j}{\partial p_{\alpha,i}}$ приводит к появлению так называемых атомных аксиальных тензоров (atomic-axial tensors, ААТ) [112], которые широко применяются в теории колебательного кругового дихроизма (vibrational circular dichroism, VCD). В системе центра масс ориентация и положения атомов в молекуле задаются набором углов Эйлера (α, β, γ) и набором $3N - 6$ внутренних координат (где N – количество атомов). Таким образом, магнитный момент можно разделить на две составляющие:

$$m_j = \sum_{i=\alpha,\beta,\gamma} \frac{\partial m_j}{\partial p_i} p_i + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial m_j}{\partial p_i} p_i. \quad (3.3)$$

Первая сумма здесь представляет из себя вращательную часть полного магнитного момента, а вторая – колебательную часть. Используя выражения для углового момента молекулы,

$$J_j = \sum_{\alpha,k,m} r_{\alpha,k} p_{\alpha,m} \varepsilon_{kmj}, \quad (3.4)$$

где ϵ_{kmj} – символ Леви-Чивиты, а также выражения для углового момента в терминах импульсов, сопряженных углам Эйлера [113], можно преобразовать первую сумму в (3.3) следующим образом:

$$m_j^{\text{rot}} = \frac{\mu_N}{\hbar} \sum_i g_{ji} J_i. \quad (3.5)$$

В результате мы приходим к так называемому вращательному g-тензору g_{ji} . Эта величина являлась предметом большого количества исследований как с теоретической точки зрения, так и с экспериментальной. Её можно вычислить с помощью различных методов квантовой химии (DFT [114], MCSCF [115], MP2 [116], CC [117] и т.д.), а её расчет включен в состав многих квантово-химических пакетов [6; 118; 119].

В случае линейных молекул экспериментально могут наблюдаться перпендикулярная и параллельная компоненты полного вращательного магнитного момента. Первая возникает в ходе вращения линейной молекулы как целого, а вторая связана с возбуждением вырожденной деформационной моды. В частности, это следует из того, что дважды вырожденное деформационное колебание можно рассматривать как вращение в плоскости, перпендикулярной оси линейной молекулы. Экспериментальные измерения вращательного магнитного момента линейных молекул были проведены для OCS, CS₂ and CO₂ ([120], перпендикулярная компонента) и OCS, HCN ([121], перпендикулярная и параллельная компоненты). Браун и Ребане [122] провели расчет перпендикулярной и параллельной компоненты магнитного момента HCN с использованием метода МКССП и лондоновских атомных орбиталей. Полученные значения совпадают со значениями, полученными в рамках экспериментальных измерений, в пределах ошибки эксперимента.

Необходимо подчеркнуть, что чисто колебательная часть магнитного момента (включающая в себя производные по импульсам, сопряженным колебательным координатам в (3.3)) не вносит вклад в колебательно усредненный магнитный момент (т.е. диагональный матричный элемент относительно колебательных волновых функций), а вносит вклад только в магнитный момент перехода. Причины этого факта будут обсуждаться ниже.

Вращательный g-тензор состоит из чисто адиабатической ядерной и неадиабатической электронной компоненты, которые обычно примерно сравнимы по

порядку величины. Как показано Флайгером [123], электронный вклад в диагональную компоненту вращательного g -тензора всегда отрицательный, в то время как ядерный вклад – положительный. Существуют примеры, когда ядерный и электронный вклад практически компенсируют друг друга (например, в CO_2 , $g_{xx} \sim 0.05$ [120]), в ином случае доминирует ядерный вклад (например, в H_2 , $g_{xx} \sim 0.89$ [124]) или электронный вклад (например, в CH^+ , $g_{xx} \sim -7.8$ [125]).

Насколько нам известно, отсутствуют теоретические или экспериментальные исследования колебательно-вращательных магнитно-дипольных спектров в линейных многоатомных молекулах, кроме работ по полосе $\nu_2 + \nu_3$ в CO_2 , процитированных выше. Касательно двухатомных молекул мы можем упомянуть работу [126], в которой с теоретической точки зрения рассмотрены магнитно-дипольные колебательно-вращательные переходы в молекуле водорода.

В случае симметричных двухатомных молекул только вращательная часть магнитного момента вносит вклад в магнитно-дипольные переходы исходя из требований симметрии. Колебательный вклад в магнитный момент перехода без анализа вращательной структуры соответствующих спектральных полос тщательно изучался в теории VCD с применением формализма атомных аксиальных тензоров (в качестве обзора, см., например [127]). В молекуле CO_2 как вращательная, так и колебательная составляющая магнитного момента вносят вклад в интенсивность наблюдаемых переходов, причем колебательный вклад доминирует, как мы увидим далее. Сначала мы рассмотрим вращательный вклад в магнитно-дипольные переходы в линейных молекулах.

3.1.1 Вращательный вклад в магнитно-дипольные переходы

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

$$S_{fi} = I_a \frac{8\pi^3 g_i \nu_{fi}}{3 h Q(T)} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{fi}}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) P_{fi}, \quad (3.6)$$

где I_a – коэффициент распространности изотополога, $Q(T)$ – молекулярная сумма по состояниям, E_i – энергия начального состояния, g_i – статистический

вес начального состояния и P_{fi} – квадрат матричного элемента магнитного момента перехода:

$$\begin{aligned} P_{fi} &= \sum_{a=x,y,z} |\langle J' M' n' | m_a^{\text{SF}} | J M n \rangle|^2 = \\ &= \sum_{\Omega=-1,0,1} |\langle J' M' n' | m_{\Omega}^{\text{SF}} | J M n \rangle|^2, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где m_a^{SF} и m_{Ω}^{SF} – декартовы и сферические компоненты оператора магнитного момента, соответственно; J , M и n – соответственно, квантовые числа полного углового момента и его проекции на лабораторно-фиксированную ось Z , а также квантовое число, отвечающее колебательно-вращательному уровню в рамках фиксированного набора $\{J, M\}$. Отметим, что если не указано иное, все компоненты векторов в данном разделе записаны относительно лабораторно-фиксированной системы отсчета.

Колебательно-вращательная волновая функция линейной молекулы имеет следующий вид:

$$|J M n\rangle = \sum_{\mathbf{v}l} C_{\mathbf{v}l}^{J M n} |J M l\rangle |\mathbf{v}l\rangle, \quad (3.8)$$

где $|\mathbf{v}l\rangle$ – колебательная базисная функция, $|J M l\rangle$ – D-функция Вигнера, l – проекция полного углового момента на молекулярно-фиксированную ось z , а \mathbf{v} – обобщенное колебательное квантовое число. Для того чтобы рассчитать матричный элемент магнитного момента с использованием этих базисных функций,

$$\mathfrak{M}_q^{\text{rot}}(J', M', l'; J M l) = \langle J' M' l' | \langle \mathbf{v}' l' | m_q^{\text{SF,rot}} | \mathbf{v} l \rangle | J M l \rangle, \quad (3.9)$$

уравнение (3.5) можно представить с использованием сферических тензоров в следующем виде:

$$m_q^{(1),\text{SF,rot}} = \frac{\mu_N}{\hbar} \left(-\sqrt{\frac{5}{3}} \sum_{q_1, q_2} g_{q_1}^{(2)} J_{q_2}^{(1)} \langle 2q_1 1q_2 | 1q \rangle + \sum_{q_1, q_2} g_{q_1}^{(1)} J_{q_2}^{(1)} \langle 1q_1 1q_2 | 1q \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} g_0^{(0)} J_q^{(1)} \right), \quad (3.10)$$

где надстрочные индексы обозначают ранг сферического тензора, а J_j – компоненты полного углового момента в лабораторной системе отсчета. Данное представление является следствием того, что произвольный тензор второго ранга в декартовом представлении можно представить как комбинацию сферического тензора второго ранга, вектора и скаляра. Вектор оказывается нулевым для симметричных тензоров, а скаляр равен нулю для бесследовых тензоров.

Вращательный g -тензор в общем случае не является ни симметричным, ни бесследовым.

Подставляя разложение единицы $1 \equiv \sum_{J''l''M''} |J''M''l''\rangle\langle J''M''l''|$ в каждое из трех тензорных произведений и используя затем теорему Вигнера-Эккарта и свойство ортогональности $3j$ -символов [128], в конце получаем:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_q^{\text{rot}}(J', M', l'; JMl) &= \mu_N (-1)^{J-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)J(J+1)} \times \\ &\times \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \sum_{\Omega, \Omega'} (-1)^{J'-l'+\Omega} \sqrt{2\Omega+1} \begin{Bmatrix} \Omega & 1 & 1 \\ J & J' & J \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J' & \Omega & J \\ -l' & \Omega' & l \end{pmatrix} \langle \mathbf{v}'l' | g_{\Omega\Omega'}^{\text{BF}} | \mathbf{v}l \rangle. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Таким же образом для полной колебательно-вращательной волновой функции (3.8) находим:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_q^{\text{rot}}(J', M', n'; JMn) &\equiv \langle J'M'n' | m_q^{\text{rot}} | JMn \rangle = \\ &= \sum_{l'\mathbf{v}'} C_{l'\mathbf{v}'}^{J'M'n'*} C_{\mathbf{v}l}^{JMn} \langle \mathbf{v}'l' | \langle J'M'l' | m_q^{\text{rot}} | JMl \rangle | \mathbf{v}l \rangle = \\ &= \mu_N \sum_{l'\mathbf{v}'} C_{l'\mathbf{v}'}^{J'M'n'*} C_{\mathbf{v}l}^{JMn} (-1)^{J-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)J(J+1)} \times \\ &\times \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \sum_{\Omega, \Omega'} (-1)^{J'-l'+\Omega} \sqrt{2\Omega+1} \begin{Bmatrix} \Omega & 1 & 1 \\ J & J' & J \end{Bmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} J' & \Omega & J \\ -l' & \Omega' & l \end{pmatrix} \langle \mathbf{v}'l' | g_{\Omega\Omega'}^{\text{BF}} | \mathbf{v}l \rangle. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Когда квантово-механический оператор магнитного момента (3.5) преобразуется из молекулярно-фиксированной в лабораторно-фиксированную систему координат, он становится неэрмитовым [129], поскольку оператор углового момента не коммутирует с направляющими косинусами. Чтобы иметь дело с эрмитовыми операторами, необходима стандартная квантово-механическая симметризация. В терминах матричных элементов она может быть представлена следующим соотношением:

$$\mathfrak{M}_{q, \text{sym}}^{\text{rot}}(J', M', n'; JMn) \equiv \frac{1}{2} (\mathfrak{M}_q^{\text{rot}}(J', M', n'; JMn) + \mathfrak{M}_q^{\text{rot}}(J, M, n; J'M'n')). \quad (3.13)$$

Данные симметризованные матричные элементы приведены также в [129]. Мы убедились, что они совпадают с (3.11) для случая линейной молекулы, ко-

торая совершает колебания в плоскости XOZ . Соотношения для сферических компонент тензора второго ранга $g_{\Omega\Omega'}^{BF}$ можно найти, например, в [128].

Описанная симметризация не требуется для случая двухатомной молекулы, таким образом выражение (3.12) упрощается:

$$\begin{aligned} \langle J'M'n' | m_q^{\text{rot}} | JMn \rangle_{\text{diatomic}} &= \mu_N \delta_{J,J'} (-1)^{J-M'} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)J(J+1)} \times \\ &\times \sqrt{(2J+1)(2J+1)} \sum_{\Omega=0,2} (-1)^{J+\Omega} \sqrt{2\Omega+1} \begin{Bmatrix} \Omega & 1 & 1 \\ J & J & J \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J & \Omega & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle n' | g_{\Omega 0}^{\text{BF}} | n \rangle. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Здесь мы приняли во внимание, что $l, l' = 0$ и $g_{10}^{\text{BF}} = 0$, в то время как

$$\begin{aligned} g_{00}^{\text{BF}} &= -\frac{2}{\sqrt{3}} g_{xx}, \\ g_{20}^{\text{BF}} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} g_{xx}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где g_{xx} обозначает вращательный g -фактор двухатомной молекулы, который является функцией межъядерного расстояния.

Из уравнения (3.14) непосредственно видно, что для двухатомной молекулы разрешены только переходы с $\Delta J = 0$. Иными словами, формируется только Q -ветвь в соответствующей спектральной полосе. Также обратим внимание, что чисто вращательный магнитно-дипольный спектр запрещен для двухатомных молекул.

С целью проверки выражения (3.14) для матричного элемента нами были рассчитаны A -коэффициенты Эйнштейна для магнитно-дипольной полосы $0 \leftarrow 1$ в молекуле водорода. Для этой цели мы использовали значения g -фактора H_2 , взятые из [126], как функцию межъядерного расстояния. Кривая потенциальной энергии была рассчитана методом полного КВ в базисе aug-cc-pVQZ в квантово-химическом пакете GAMESS [130]. Колебательно-вращательные волновые функции в данном потенциале были рассчитаны матричным методом Нумерова [131].

A -коэффициент Эйнштейна для магнитно-дипольных переходов может быть рассчитан по следующей формуле:

$$A_{J'n'Jn}^{M1} = \frac{16\pi^3 \mu_0 \nu^3}{3hc^3 (2J+1)} P_{J'n'Jn}, \quad (3.16)$$

где P_{fi} для двухатомной молекулы задается следующим образом:

$$P_{J'n'Jn} = \mu_N^2 (2J+1)J(J+1)(2J+1)^2 \times \\ \times \delta_{JJ'} \left[\sum_{\Omega=0,2} \sqrt{2\Omega+1} \begin{Bmatrix} \Omega & 1 & 1 \\ J & J & J \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J & \Omega & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle n' | g_{\Omega 0}^{\text{BF}} | n \rangle \right]^2. \quad (3.17)$$

Как следует из Таблицы 3, рассчитанные нами численные результаты совпадают со значениями коэффициентов Эйнштейна из [126] с точностью до порядка 0.05%.

3.1.2 Колебательный вклад

Вклад в интенсивность спектральной линии от колебательной части магнитного дипольного момента задается следующим выражением:

$$\mathfrak{M}_q^{\text{vib}}(J', M', n'; JMn) \equiv \langle J' M' n' | m_q^{\text{SF, vib}} | JMn \rangle. \quad (3.18)$$

Как видно из выражения (3.3), колебательная часть магнитного момента действует только на колебательные переменные и содержит тривиальную зависимость от углов Эйлера посредством вращательной D-матрицы Вигнера. D-матрица Вигнера служит для преобразования компонент магнитного момента из лабораторно-фиксированной (space-fixed, SF) в молекулярно-фиксированную (body-fixed, BF) системы отсчета. Таким образом, искомые матричные элементы могут быть легко рассчитаны с использованием стандартных формул для электрического дипольного момента [128]:

$$\langle J' M' n' | m_q^{\text{vib}} | JMn \rangle = \sum_{l' \mathbf{v}'} C_{l' \mathbf{v}'}^{J' M' n' *} C_{l \mathbf{v}}^{J M n} \langle \mathbf{v}' l' | \langle J' M' l' | m_q^{\text{vib}} | J M l \rangle | \mathbf{v} l \rangle = \\ = \sum_{l' \mathbf{v}'} C_{l' \mathbf{v}'}^{J' M' n' *} C_{l \mathbf{v}}^{J M n} \sqrt{2J'+1} \sqrt{2J+1} \times \\ \times \sum_{\Omega'} (-1)^{M'+l'} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ l & \Omega' & -l' \end{pmatrix} \langle \mathbf{v}' l' | m_{\Omega'}^{\text{BF, vib}} | \mathbf{v} l \rangle. \quad (3.19)$$

В общем случае колебательный матричный элемент также необходимо симметризовать, поскольку производные $\partial t / \partial p_i$ могут содержать r_i , делая таким образом произведение $\partial t / \partial p_i \cdot p_i$ неэрмитовым.

Таблица 3: A-коэффициенты Эйнштейна для колебательно-вращательных переходов в полосе $1 \rightarrow 0$ молекулы H_2 . Сравнение величин, приведенных в [126], с результатами расчетов в настоящей диссертации. Размерность величин – 10^{-8} c^{-1}

J	Ref. [126]	наш расчет
1	0.07131	0.07136
5	1.072	1.072
10	3.932	3.934

$$\mathfrak{M}_{q,\text{sym}}^{\text{vib}}(J', M', n'; JMn) \equiv \frac{1}{2}(\mathfrak{M}_q^{\text{vib}}(J', M', n'; JMn) + \mathfrak{M}_q^{\text{vib}}(J, M, n; J'M'n')). \quad (3.20)$$

Вращательный (3.13) и колебательный (3.20) симметризованные матричные элементы затем должны быть подставлены в (3.7) и (3.6) для расчета магнитно-дипольного спектра.

3.2 Расчет магнитно-дипольного спектра молекулы CO_2

3.2.1 Вариационные колебательно-вращательные расчеты

Колебательно-вращательные волновые функции, используемые для вычисления матричных элементов магнитного дипольного момента (3.12) и (3.19), рассчитываются путем решения колебательно-вращательного уравнения Шредингера с использованием изоморфного гамильтониана Ватсона. Нами был использован базис функций гармонического осциллятора-жесткого ротатора, как было предложено Уайтхедом и Хенди [132]. Вариационная задача с использованием гамильтониана, записанного в нормальных координатах, позволяет найти точные волновые функции и энергии в случае относительно небольших колебательных возбуждений, как в случае полосы $\nu_2 + \nu_3$ молекулы CO_2 . Гамильтониан Ватсона для линейных трехатомных молекул записывается следующим образом:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 P_i^2 + \frac{1}{2} \mu (\pi_x^2 + \pi_y^2) + \frac{1}{2} \mu (J_x^2 + J_y^2) - \mu (J_x \pi_x + J_y \pi_y) + V, \quad (3.21)$$

где колебательный угловой момент π_α есть

$$\pi_\alpha = \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l$$

и

$$\mu = \frac{\sum_i m_i (r_{zi}^0)^2}{\left[\sum_i m_i (r_{zi}^0)^2 + \sum_{ik} \sqrt{m_i} r_{zi}^0 l_{zi,k} Q_k \right]^2}.$$

Коэффициенты Кориолиса ζ_{kl}^α задаются следующим образом:

$$\zeta_{kl}^\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i l_{\beta i,k} l_{\gamma i,l},$$

где $l_{\alpha i,k}$ – матрица нормальных координат,

$$Q_k = \sum_{i,\alpha} l_{\alpha i,k} \sqrt{m_i} (r_{\alpha i} - r_{\alpha i}^0).$$

Базисные функции для вариационной задачи – решения уравнения Шредингера нулевого порядка для жесткого ротатора-гармонического осциллятора:

$$|vl\rangle = H_{n_1}(Q_1) H_{n_3}(Q_3) F_{n_2}^{|l|}(Q_2) \times e^{-\frac{1}{2}(Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)} e^{il\delta}, \quad (3.22)$$

где $Q_2^2 = Q_{2x}^2 + Q_{2y}^2$, $\text{tg } \delta = Q_{2y}/Q_{2x}$, $H_n(x)$ – полиномы Эрмита, а функции $F_n^{|l|}$ выражаются через присоединенные полиномы Лагерра $L_n^{|l|}$ следующим образом:

$$F_{n_2}^{|l|}(x) = x^{|l|} L_{\frac{1}{2}(n_2 - |l|)}^{|l|}(x^2). \quad (3.23)$$

Матричные элементы функции потенциальной энергии V рассчитываются при помощи квадратур Гаусса-Эрмита и Гаусса-Лагерра для валентных и деформационной мод соответственно.

Матричные элементы полного углового момента могут быть рассчитаны аналитически, и соответствующие формулы приведены в [132]. В наших расчетах мы использовали 16-точечные квадратуры. Базисные функции с $n_1 + n_2 + n_3 \leq 10$ были использованы для построения матрицы гамильтониана. Диагонализация матрицы проводилась при помощи итеративного алгоритма Ланцоша с

использованием C++ библиотеки Spectra [133]. Этого было достаточно для достижения сходимости энергетических уровней вплоть до 0.01 cm^{-1} в сравнении с экспериментальными значениями. В расчетах использовались следующие значения масс: $m(^{12}\text{C}) = 11.996709 \text{ Da}$, $m(^{16}\text{O}) = 15.990525 \text{ Da}$. Применялся Ames-2 потенциал за авторством С. Хуанга и др. [134]. Параметры нормальных координат были получены путем решения гармонической GF-задачи в использованном потенциале (см. [135]):

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{L}\Lambda, \quad (3.24)$$

где \mathbf{G} – матрица кинетической энергии:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^T,$$

\mathbf{F} – матрица потенциальной энергии во внутренних координатах, а \mathbf{B} – матрица линеаризованных внутренних координат:

$$\mathbf{s} = \mathbf{B}\mathbf{r},$$

где \mathbf{s} – линеаризованные внутренние координаты, а \mathbf{r} – набор декартовых координат. Матрица нормальных координат \mathcal{L} получается из уравнения (3.24) следующим образом:

$$\mathcal{L}^T = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{M}^{-1/2}. \quad (3.25)$$

Соотношение между частотно-нормализованными нормальными координатами и декартовыми координатами задается следующим соотношением:

$$\mathbf{Q} = \Lambda^{1/2}\mathcal{L}^T\mathbf{M}^{1/2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (3.26)$$

3.2.2 Расчеты электронной структуры

Поверхность вращательного g-тензора молекулы CO_2 рассчитывалась на уровне CCSD(T)/aug-cc-pVDZ с использованием лондоновских калибровочно-независимых атомных орбиталей (gauge-independent atomic orbitals, GIAOs) в квантово-химическом пакете CFOUR [6]. Для аппроксимации компонент g-тензора относительно внутренних координат нами было сгенерировано 30 точек

в пространстве (r_1, r_2, θ) , таких, что общая потенциальная энергия в каждой точке не превосходит 10000 см^{-1} . Аппроксимация проводилась в системе главных осей инерции, при этом ось z соответствует оси с наименьшим моментом инерции, а ось y – оси с наибольшим моментом инерции (иными словами ось y перпендикулярна плоскости ОСО изогнутой молекулы CO_2).

Как можно видеть из уравнения (22) в [117], g -тензоры умножаются справа на обратный тензор инерции, что приводит к расходимости значений g_{zx} и g_{xz} в области линейной геометрии. Кроме того, это является причиной того, что значение g_{zz} сходится к константе при приближении молекулы к линейной геометрии. Таким образом, чтобы избавиться от расходимости, мы домножили рассчитанные g -тензоры справа на тензор инерции и затем аппроксимировали получившуюся величину

$$\xi_{\alpha\beta} \equiv g_{\alpha\gamma} I_{\gamma\beta} = \sum_{ijk} C_{ijk}^{\alpha\beta} (\Delta r_1)^i (\Delta r_2)^j \theta^k. \quad (3.27)$$

Угол θ здесь обозначает $\theta \equiv \pi - \angle(\text{OSO})$. Разрешенные по симметрии произведения вплоть до 4-го порядка ($i + j + k \leq 4$) использовались в этом разложении. Отношение среднеквадратичного отклонения σ_{rms} аппроксимации к среднему значению соответствующей величины на рассчитанных точках порядка $3 \cdot 10^{-3}$. В ходе колебательно-вращательных расчетов величина $\xi_{\alpha\beta}$ должна быть вновь домножена на обратный тензор инерции с целью получить исходные g -тензоры.

Таблица 4 показывает сравнение экспериментального значения вращательного g -фактора CO_2 со значениями, рассчитанными нами при использовании различных квантово-химических подходов. Как можно видеть, вращательный g -фактор для молекулы CO_2 практически не зависит от выбранного метода и базиса. Все рассчитанные значения отличаются от экспериментального значения в пределах 1%. Однако это справедливо только для g -фактора в равновесной геометрии. Если мы рассмотрим пример искаженной геометрии (см. пример в Таблице 5, $r_1 = 1.1988 \text{ \AA}$, $r_2 = 1.1264 \text{ \AA}$, $\theta = 5.243^\circ$, потенциальная энергия в этой геометрии порядка 1000 см^{-1} относительно энергии в равновесии), то сразу заметим, что влияние эффекта динамической электронной корреляции на значение g_{zz} и недиагональные элементы достигает 15%, однако эффект изменения базиса так же не очень значительный.

К сожалению, расчет колебательной части магнитного дипольного момента (т.е. атомных аксиальных тензоров) доступен лишь в небольшом числе кван-

Таблица 4: Вращательный g-фактор CO₂ в равновесной геометрии, $r_e = 1.1614\text{\AA}$

Experiment	(-)0.05508±0.00005 [120]
CCSD(T)/AVDZ	-0.0536
CCSD(T)/AVDZ, vib. averaged	-0.0542
RHF/AVDZ	-0.0539
CCSD(T)/AVTZ	-0.0540

Таблица 5: Компоненты вращательного g-тензора молекулы CO₂ в искаженной геометрии, $r_1 = 1.1988\text{\AA}$, $r_2 = 1.1264\text{\AA}$, $\theta = 5.243^\circ$

	g_{xx}	g_{xz}	g_{zx}	g_{zz}
CCSD(T)/AVDZ	-0.0536	0.554	$3.16 \cdot 10^{-4}$	0.137
RHF/AVDZ	-0.0539	0.464	$2.65 \cdot 10^{-4}$	0.162
CCSD(T)/AVTZ	-0.0540	0.554	$3.16 \cdot 10^{-4}$	0.136
RHF/AVTZ	-0.0547	0.475	$2.71 \cdot 10^{-4}$	0.160

тово-химических пакетов, включая Dalton (Хартри-Фок, МКССП), Gaussian (Хартри-Фок, DFT), PQS (Хартри-Фок, DFT), ADF (DFT). Насколько мы знаем, на данный момент отсутствует публично доступный программный пакет для расчета ААТ с применением пост-Хартри-Фоковских методов, способных учесть динамическую электронную корреляцию. Как мы видели ранее, использование метода Хартри-Фока достаточно для получения предварительных результатов для вращательных g-факторов. Для того чтобы получить более точные результаты, необходима дальнейшая работа в данном направлении в области квантовой химии. В настоящей диссертации атомные аксиальные тензоры рассчитаны на уровне Хартри-Фок/aug-cc-pVTZ с применением лондоновских атомных орбиталей в квантово-химическом пакете Dalton [118].

Магнитный момент (3.1) можно разложить на ядерную и электронную составляющие:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \sum_k q_k \mathbf{R}_k \times \dot{\mathbf{R}}_k - \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (3.28)$$

Аналогичным образом, ААТ тоже можно разложить на ядерную и электронную компоненты:

$$\frac{\partial m_\beta}{\partial p_{k\alpha}} = \frac{q_k}{2M_k} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} R_\gamma + \frac{\partial m_\beta^{\text{el}}}{\partial p_{k\alpha}}, \quad (3.29)$$

здесь $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ – символ Леви-Чивиты. Электронная часть может быть рассчитана в следующем виде [127; 136]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{\beta}^{\text{el}}}{\partial p_{k\alpha}} &= -\frac{\partial^2 E^{\text{el}}}{\partial B_{\beta} \partial p_{k\alpha}} = -\frac{\partial \langle \psi_0 | \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial p_{k\alpha}} | \psi_0 \rangle}{\partial B_{\beta}} = \\ &= \frac{2i}{M_k} \left\langle \frac{\partial \psi_0}{\partial B_{\beta}} \left| \frac{\partial \psi_0}{\partial R_{\alpha}} \right. \right\rangle \Bigg|_{\substack{\mathbf{R}_{\alpha}=\mathbf{R}_{0,\alpha} \\ \mathbf{B}=0}} = \\ &= -\frac{2}{M_k} \text{Im} \left\langle \frac{\partial \psi_0}{\partial B_{\beta}} \left| \frac{\partial \psi_0}{\partial R_{\alpha}} \right. \right\rangle \Bigg|_{\substack{\mathbf{R}_{\alpha}=\mathbf{R}_{0,\alpha} \\ \mathbf{B}=0}}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Здесь B_{β} – компонента внешнего магнитного поля, а ψ_0 – адиабатическая волновая функция основного электронного состояния. Мы также использовали тот факт, что матричный элемент перекрывания чисто мнимый в случае чисто мнимого оператора, такого как оператор магнитного дипольного момента. Сравнивая (3.29) и (3.30) с соответствующими формулами (8) из [137], мы обнаруживаем, что искомое выражение

$$\frac{\partial m_{\beta}}{\partial p_{k\alpha}} = -\frac{2i}{M_k} (I_{\alpha,\beta}^{\lambda} + J_{k\alpha,\beta}^{\lambda}) \quad (3.31)$$

должно содержать дополнительный множитель $-2i/M_k$. Этот множитель возникает по причине того, что ААТ определены нами, следуя Бакингеми [111], как производные магнитного диполя по отношению к импульсам ядер. В то время как Стивенс определяет их как матричный элемент перекрывания, входящий в (3.30). Необходимо отметить, что в Dalton определение ААТ совпадает с определением Стивенса (см. [138]). Для того чтобы использовать эти ААТ в терминах производных магнитного момента, необходимо учесть мультипликативный фактор $-2i/M_k$ из выражения (3.31). Для сравнения различных определений необходимо иметь в виду также следующее соотношение:

$$\left\langle \frac{\partial \psi_0}{\partial B_{\beta}} \left| \frac{\partial \psi_0}{\partial R_{\alpha}} \right. \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \psi_0}{\partial R_{\alpha}} \left| \frac{\partial \psi_0}{\partial B_{\beta}} \right. \right\rangle,$$

которое следует из мнимого характера данного матричного элемента.

Также заметим, что в отличие от вращательной части, колебательная часть магнитного момента не вносит вклад в среднее значение магнитного момента в некотором колебательно-вращательном состоянии. Действительно, колебательный магнитный момент описывается чисто мнимым оператором, в то время как колебательные волновые функции действительные и в общем случае невырожденные. Как следствие, колебательный магнитный момент не может иметь

ненулевой диагональный матричный элемент. Это объясняет, почему лишь вращательная часть магнитного момента измеряется в экспериментах при помощи зеемановского расщепления.

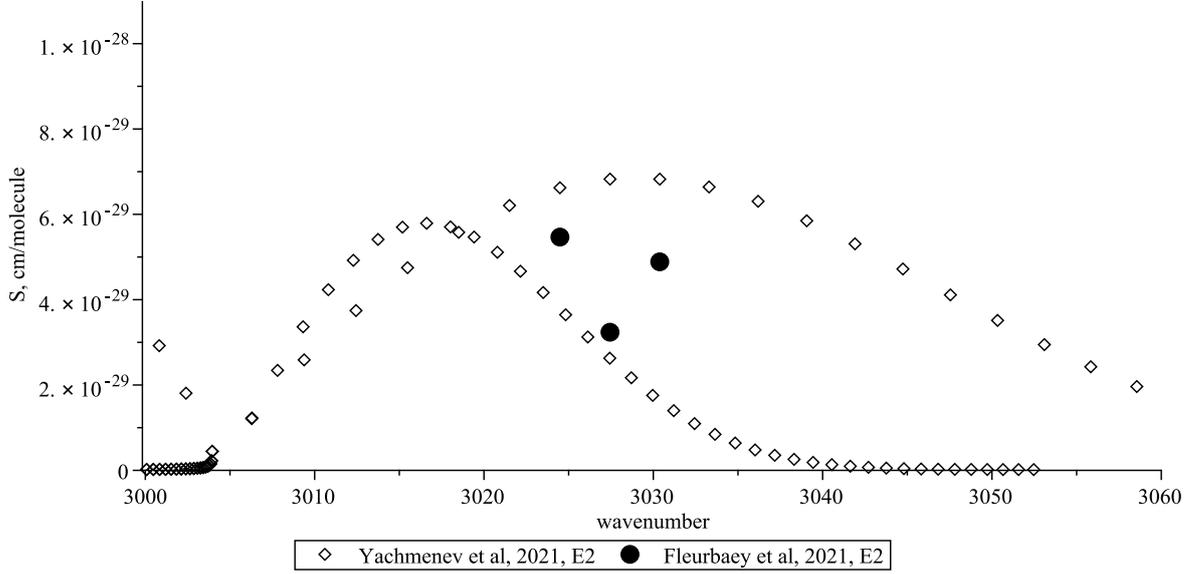


Рисунок 3.1: Сравнение теоретически предсказываемой интенсивности квадрупольных S-линий из [27] и экспериментальных данных из [109].

Определим, как ААТ связаны с колебательной частью магнитного момента (3.3). Колебательная часть задается следующим матричным соотношением:

$$\mathbf{m}^{\text{vib}} = \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{P}} \mathbf{P}, \quad (3.32)$$

где \mathbf{P} – вектор импульсов, сопряженных нормальным координатам (3.26). Производные $\partial \mathbf{m} / \partial \mathbf{P}$ можно связать с производными по декартовым импульсам следующим образом:

$$\frac{\partial m_q}{\partial P_i} = \frac{\partial m_q}{\partial p_{k\alpha}} \frac{\partial p_{k\alpha}}{\partial P_i}. \quad (3.33)$$

Используя выражение для нормальных координат (3.26), можно установить соотношение между нормальными и декартовыми импульсами:

$$\mathbf{p} = -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = -i \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} = (\boldsymbol{\Lambda}^{1/2} \mathcal{L}^T \mathbf{M}^{1/2})^T \mathbf{P}. \quad (3.34)$$

Затем, комбинируя предыдущие соотношения, мы находим:

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{M}^{1/2} \mathcal{L} \boldsymbol{\Lambda}^{1/2} = -2i \mathbf{X} \mathbf{M}^{-1/2} \mathcal{L} \boldsymbol{\Lambda}^{1/2}, \quad (3.35)$$

где \mathbf{X} – атомные аксиальные тензоры по определению Стивенса ($\mathbf{X} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$, см. (3.31)), и

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{p}} = -2i\mathbf{X}\mathbf{M}^{-1}.$$

В случае молекулы CO_2 колебательная часть магнитного момента содержит производные по P_1 , P_2 и P_3 , где P_1 , P_2 и P_3 – импульсы, сопряженные нормальным координатам, соответственно, симметричного валентного, деформационного и антисимметричного валентного колебаний. Деформационную моду можно разложить на угловую и радиальную компоненту. Первая относится к вращательному магнитному моменту, поскольку справедливо следующее соотношение:

$$J_z^{\text{BF}} = Q_{2x}P_{2y} - Q_{2y}P_{2x} = -i\frac{\partial}{\partial \delta}. \quad (3.36)$$

Радиальная компонента может быть рассчитана следующим образом:

$$-i\frac{\partial}{\partial Q_2} = \frac{-i}{\cos \delta} \frac{\partial}{\partial Q_{2x}} = -i\frac{\partial}{\partial Q_{2x}}, \quad (3.37)$$

в предположении, что молекула колеблется в плоскости XOZ , а угол $\delta = 0$

ААТ были рассчитаны нами в тех же 30 геометриях, что и g -тензоры. Затем они были преобразованы в производные по импульсам, сопряженным нормальным координатам, используя (3.35). Эти производные были аппроксимированы методом наименьших квадратов в полиномиальном базисе относительно внутренних координат (см. выражение (3.27)). Были использованы полиномы вплоть до пятого порядка. Отношение среднеквадратичного отклонения σ_{rms} аппроксимации к среднему значению соответствующей величины в данных геометриях порядка $1 \cdot 10^{-3}$. Из-за свойств симметрии молекулы CO_2 лишь компоненты $\partial m_y / \partial P_{2x}$, $\partial m_y / \partial P_1$ и $\partial m_y / \partial P_3$ ненулевые. $\partial m_x / \partial P_{2y}$ и $\partial m_z / \partial P_{2y}$ также ненулевые, но они отвечают компонентам $g_{xz}J_z^{\text{BF}}$ и $g_{zz}J_z^{\text{BF}}$ вращательной части.

3.3 Квадрупольный спектр

Операторы квадрупольного момента и магнитного дипольного момента оба четные и имеют схожие правила отбора, поэтому при изучении магнитно-дипольных переходов необходимо также помнить про возможность

квадрупольных переходов в той же области. Квадрупольный спектр для молекулы CO_2 в области полосы $\nu_2 + \nu_3$ уже рассматривался в [27], где был рассчитан список линий в инфракрасной области в диапазоне 0-10000 cm^{-1} . Сравнение рассчитанного спектра с результатами экспериментальных измерений [109] в области S-линий приведено на Рис. 3.1. Как можно заметить, существует систематическое отклонение (порядка 30%) между измеренными и теоретически рассчитанными значениями интенсивности. Несмотря на то, что рассчитанные значения интенсивности из [27] лежат в пределах ожидаемых экспериментальных погрешностей (30%), нами было решено пересмотреть квадрупольный спектр CO_2 самостоятельно.

3.3.1 Интенсивность квадрупольных переходов

A-коэффициент Эйнштейна для квадрупольных линий задается следующим выражением [139]:

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

Интенсивность в спектре поглощения связана с коэффициентом Эйнштейна следующим образом:

$$S_{if}^{\text{quad}} = I_a \frac{A_{if}}{8\pi c \nu^2} \frac{g_f e^{-\beta E_i} (1 - e^{-\beta \nu})}{Q(T)}. \quad (3.38)$$

Здесь P_{if} – вероятность перехода:

$$P_{if} = \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} |\langle J' M' n' | Q_{\alpha\beta}^{SF} | J M n \rangle|^2. \quad (3.39)$$

Данное выражение подразумевает сумму квадратов девяти элементов тензора [140]. Квадрупольный момент определяется следующим образом:

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_i q_i \left(r_{i\alpha} r_{i\beta} - \frac{1}{3} r_i^2 \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (3.40)$$

Данное определение отличается множителем 3/2 от традиционного определения Бакингема [141], которое обычно используется в квантово-химических

пакетах.

Тензор квадрупольного момента можно преобразовать из декартова базиса в сферический при помощи следующего соотношения:

$$Q_s = \sum_c U_{sc} Q_c, \quad (3.41)$$

где c представляет из себя декартовый набор $\{xx, xy, xz, yx, yy, yz, zx, zy, zz\}$, а s – сферический набор $\{(0,0), (1, -1), (1,0), (1,1), (2, -2), (2, -1), (2,0), (2,1), (2,2)\}$ и \mathbf{U} – матрица 9×9 , которую можно найти, например, в [128].

Можно убедиться в том, что эта матрица \mathbf{U} унитарна

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = 1. \quad (3.42)$$

Это означает, что выражение (3.39) может быть записано в эквивалентной сферической форме:

$$P_{if} = \sum_{\omega, q} \left| \langle J' M' n' | Q_{\omega q}^{\text{SF}} | J M n \rangle \right|^2, \quad (3.43)$$

где $Q_{\omega q}^{\text{SF}}$ – девять сферических компонент тензора \mathbf{Q} . Принимая во внимание, что квадрупольный момент – бесследовый симметричный тензор, только пять компонент с $\omega = 2$ могут быть ненулевыми.

Используя колебательно-вращательную волновую функцию (3.8) и применяя теорему Вигнера-Эккарта, можно найти вероятность перехода в квадрупольном спектре:

$$\begin{aligned} P_{if} &= \sum_{M' M q} \left| \langle J' M' n' | Q_{2q} | J M n \rangle \right|^2 = \\ &= (2J' + 1)(2J + 1) \left| \sum_{\substack{l' \nu' \\ l \nu}} C_{J' l' \nu'}^{n' *} C_{J l \nu}^n \sum_{\Omega'} (-1)^{J' - l'} \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -l' & \Omega' & l \end{pmatrix} \langle \nu' l' | Q_{2\Omega'}^{\text{BF}} | \nu l \rangle \right|^2. \end{aligned}$$

3.3.2 Расчет электронной структуры

Поверхность квадрупольного момента была получена схожим с g -тензором образом. Значения квадрупольного момента для 30 различных геометрий CO_2 , случайно выбранных в интервале энергий до 10000 cm^{-1} , были

рассчитаны при помощи квантово-химического пакета CFOUR на уровне CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Затем они были аппроксимированы при помощи метода наименьших квадратов полиномами вплоть до четвертого порядка по внутренним координатам. Разложение было выполнено в системе главных осей инерции, а затем в ходе расчета колебательно-вращательных матричных элементов преобразовывалось в локальную эккартову систему отсчета. Условившись, что молекула CO_2 колеблется в плоскости XOZ , только Q_{zz} , Q_{xx} , Q_{yy} и Q_{xz} оказываются ненулевыми. Ввиду того что тензор квадрупольного момента бесследовый, выполняется соотношение $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$. Отношение среднеквадратичного отклонения σ_{rms} аппроксимации к среднему значению соответствующей величины порядка $1 \cdot 10^{-3}$.

Если мы сравним усредненное по нулевому колебательному уровню значение квадрупольного момента $Q_{zz}^{\text{ZPVA}} = -3.194$ ат.ед., рассчитанное нами, со значением, полученным в [27], $Q_{zz}^{\text{ZPVA}} = -3.1627$ ат.ед., то обнаружим, что они хорошо согласуются между собой. Разница при этом связана с более маленьким базисным набором, используемым нами при квантово-химическом расчете. Также заметим, что эти значения приведены в определении Бакингема, поэтому, чтобы трансформировать их к определению Кондона и Шортли (см. выражение (3.40)), их необходимо разделить на $3/2$. Для сравнения рассчитанных значений квадрупольного момента с экспериментальными значениями, см. [27].

На Рис. 3.2 показаны квадрупольные линии CO_2 в полосе $\nu_2 + \nu_3$, рассчитанные нами с использованием вариационных колебательно-вращательных функций и *ab initio* поверхности квадрупольного момента, в сравнении с экспериментальными данными и значениями, рассчитанными в [27]. Как можно видеть, рассчитанные нами значения существенно отличаются от результатов предыдущего расчета. Отношение интенсивностей, рассчитанных в [27], к интенсивностям, рассчитанным нами, составляет порядка 1.4 и остается постоянным на всем интервале частот. С целью выявить причину этого расхождения мы провели расчет чисто вращательной квадрупольной линии, используя данные, приведенные в [27]. Анализ полученных результатов приведен в следующем разделе.

3.3.3 Чисто вращательная полоса CO₂

Интенсивность чисто вращательных квадрупольных линий в единицах см/молекула задается выражением (3.38), в котором вероятность чисто вращательного перехода равна

$$P_{if} = (2J + 1)(2J' + 1) \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 (Q_{20}^{BF})^2. \quad (3.44)$$

Сферическая компонента тензора квадрупольного момента задается следующим выражением:

$$Q_{20}^{BF} = \frac{3}{\sqrt{6}} Q_{zz}^{ZPVA}.$$

Следующие значения взяты из [27]:

$$\begin{cases} E_i = 133.4393 \text{ см}^{-1} \\ \nu = 30.429153 \text{ см}^{-1} \\ Q_{zz}^{ZPVA} = -2.1085 \text{ ат.ед.} \\ Q(296 \text{ K}) = 286.094 \\ I(626) = 0.9842 \end{cases}$$

Обращаем внимание, что значение квадрупольного момента, усредненного по нулевому колебательному уровню, приведено в определении Кондона и Шортли. Рассмотрим пример произвольного перехода ($J = 20 \leftarrow J = 18$). Подставляя приведенные выше значения в уравнения (3.44) и (3.38), получаем:

$$I(20 \leftarrow 18) = 1.5138 \cdot 10^{-31} \text{ см/молекула.}$$

Для того же самого перехода находим в списке линий в приложении к [27] следующее значение:

$$I^{LL}(20 \leftarrow 18) = 2.149 \cdot 10^{-31} \text{ см/молекула.}$$

Их отношение равно

$$R = \frac{I^{LL}(20 \leftarrow 18)}{I(20 \leftarrow 18)} \approx 1.42.$$

По всей видимости, фактор R состоит из двух компонент:

$$R \approx \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot 0.63.$$

Множитель $3/2$ происходит из различия в определении квадрупольного момента, а множитель 0.63 связан с трансформацией от сферического к декартовому базису в (3.41). Этот множитель может возникнуть, например, в следующем случае:

$$\sum_{M, M', d} \left| \sum_m (U'_{2m})^{-1} (-1)^{M'} \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix} \right|^2 \approx 0.63,$$

где U'_{2m} – матрица 5×6 , связывающая $\{xx, xy, xz, yx, yz, zz\}$ и $\{(2, -2), (2, -1), (2, 0), (2, 1), (2, 2)\}$ в предположении, что тензор симметричный и бесследовый.

По нашему мнению, интенсивности в квадрупольном спектре, приведенные в [27], должны быть скорректированы на множитель R во всем интервале частот.

3.3.4 Чисто вращательная полоса H_2

Чтобы подтвердить наши выводы, сформулированные в предыдущем разделе, показательно будет сделать дополнительные пояснения на примере квадрупольных переходов в H_2 . Рассмотрим произвольный чисто вращательный переход ($J = 4 \leftarrow J = 2$) в основном колебательном состоянии:

$$\begin{cases} E_i = 354.37320 \text{ cm}^{-1} \\ \mathbf{v} = 814.424300 \text{ cm}^{-1} \\ Q_{zz}^{4 \leftarrow 2} = 0.32698 \text{ a.u.} \\ Q(296 \text{ K}) = 7.6712 \\ I(626) = 0.9997 \\ g_{ns} = 1 \end{cases}$$

Значение квадрупольного момента перехода получено интегрированием квадрупольного момента H_2 , взятого из [142], как функции межъядерного расстояния. Нами были использованы колебательно-вращательные функции H_2 , рассчитанные, как описано в разделе 3.1.1. Заметим, что определение квадрупольного момента в [142] отличается от (3.40).

Подставляя эти значения в (3.44) и (3.38), мы находим следующее значение интенсивности:

$$I(4 \leftarrow 2) = 1.134 \cdot 10^{-27} \text{ cm/molecule.}$$

Сравнение полученного значения со значением интенсивности того же самого перехода, взятого из базы HITRAN [1],

$$I^{\text{HITRAN}} = 1.132 \cdot 10^{-27} \text{ cm/molecule,}$$

показывает, что они совпадают по крайней мере с точностью до 0.2%.

Результаты этого раздела показывают, что, действительно, множитель R , введенный в предыдущем разделе, должен быть учтен для получения верных значений интенсивности квадрупольных линий.

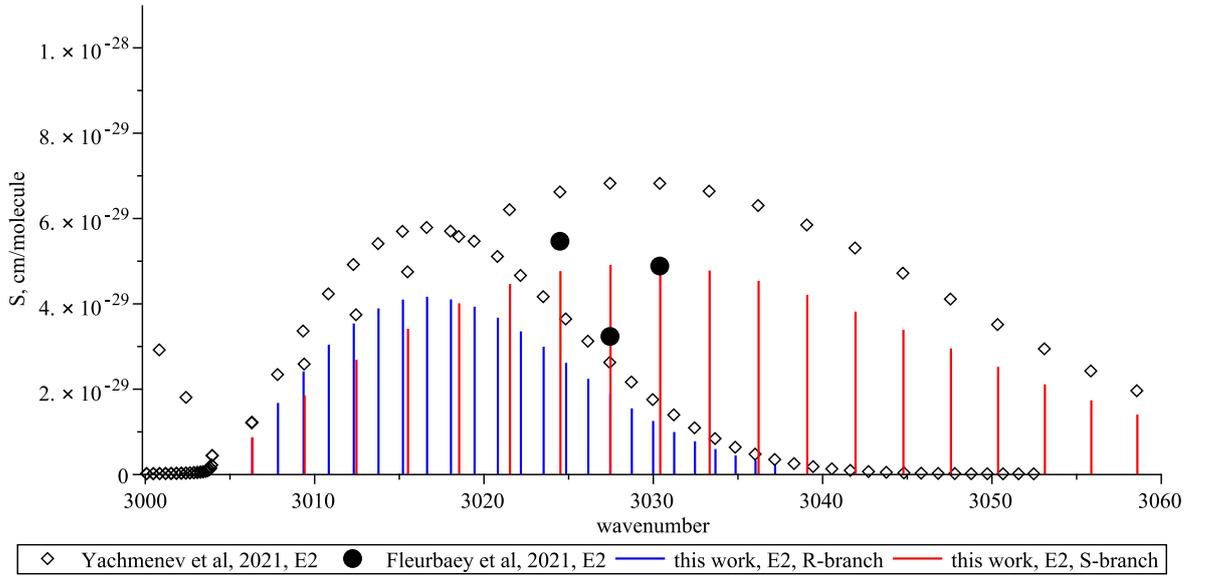


Рисунок 3.2: Сравнение квадрупольных линий в R- и S-ветвях, рассчитанных в [27], с полученными в рамках настоящего исследования. Также показаны экспериментальные данные из [109].

3.4 Обсуждение

Магнитно-дипольные и квадрупольные спектры, рассчитанные в рамках настоящего исследования для полосы $\nu_2 + \nu_3$ углекислого газа, показаны на

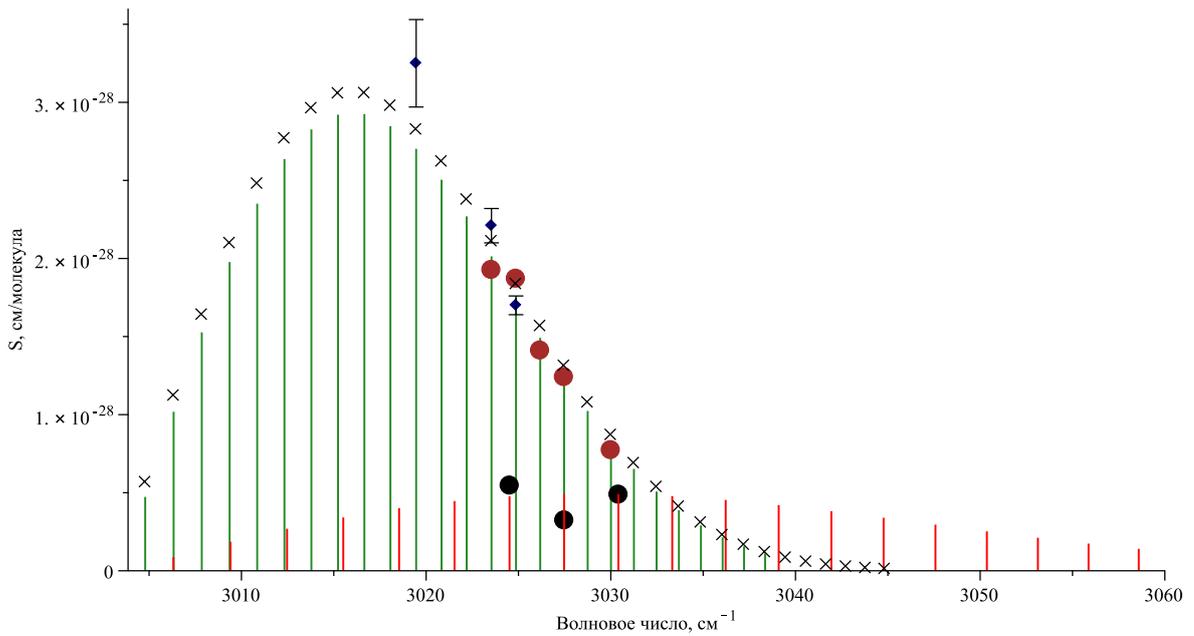


Рисунок 3.3: Магнитно-дипольный и квадрупольный спектр в области R-ветви, рассчитанный в рамках настоящего исследования (зеленые столбики соответствуют R-ветви, а красные – S-ветви), показан в сравнении с экспериментальными данными из [109] (черные кружки соответствуют S-ветви, а коричневые – R-ветви) и [108] (ромбы), а также данными из базы HITRAN [143] (крестики).

Рис. 3.3 - 3.5 совместно с измерениями, сделанными методом OFCEAS [109], а также аппроксимацией результатов измерений методом Фурье-спектроскопии из базы данных HITRAN [143]. Зеленые столбики обозначают сумму квадрупольных и магнитно-дипольных линий в R- и P-ветвях, красные столбики изображают квадрупольные S-линии. Разница между рассчитанными M1+E2 линиями и данными измерений из [109] составляет порядка 2.5%, что ниже экспериментальных неопределенностей в 8%. Рассчитанные нами значения лежат на порядка 6% ниже в R-ветви и на порядка 2% выше в P-ветви по отношению к данным из базы HITRAN. В Q-ветви разница больше и составляет порядка 20% (см. Рис. 3.5). По всей видимости, объяснением для этого факта могут служить как минимум три различные причины. Во-первых, неопределенность в измерениях в Q-ветви больше, чем в P- или R-ветвях, как видно из данных в [108], где представлены результаты соответствующих измерений методом Фурье-спектроскопии. Вторая возможная причина заключается в том, что вышеупомянутая аппроксимация была произведена в предположении, что вся интенсивность поглощения относится к магнитно-дипольному меха-

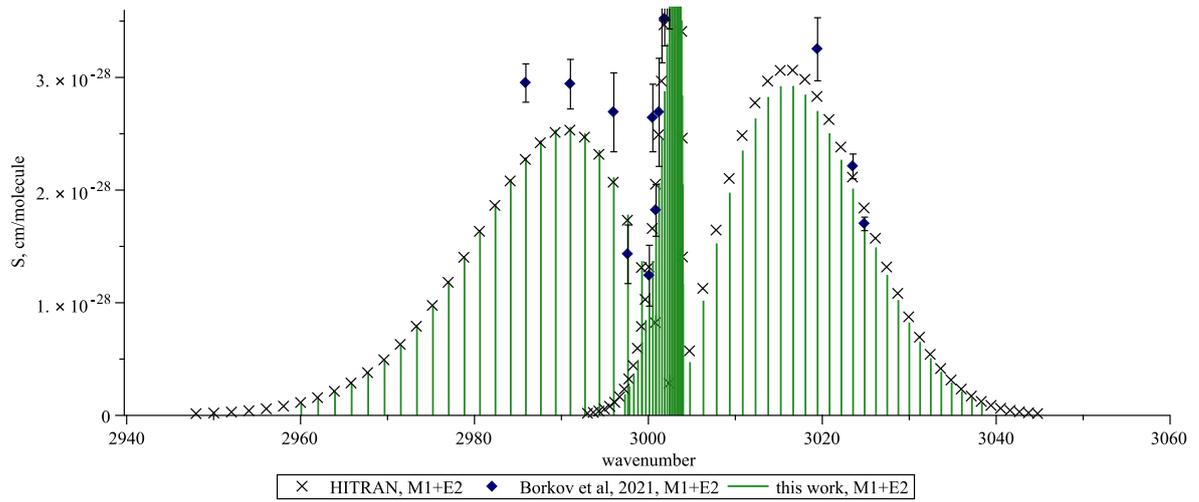


Рисунок 3.4: P-, Q- и R-ветви суммы квадрупольного и магнитно-дипольного спектра, рассчитанного в рамках настоящего исследования, показаны в сравнении с данными из [143] (крестики) и [108] (ромбы). Квадрупольные S-линии не показаны для простоты.

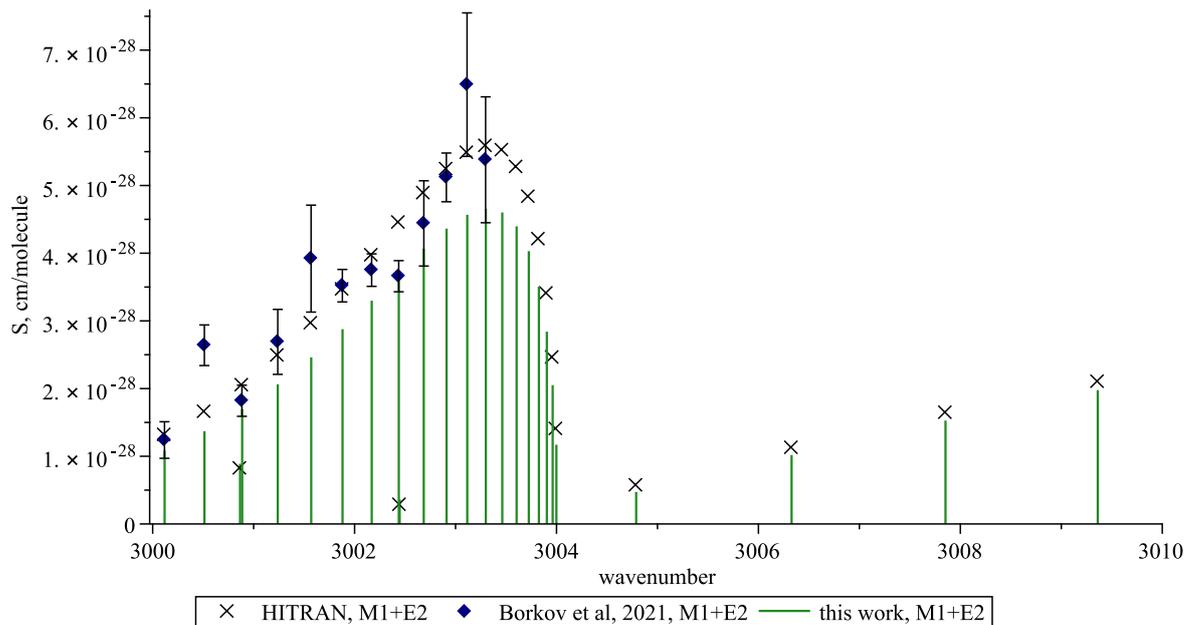


Рисунок 3.5: Q-ветвь магнитно-дипольного спектра, рассчитанного в рамках настоящего исследования, показана в сравнении с данными из [143] (крестики) и [108] (ромбы). Квадрупольные S-линии не показаны для простоты.

низму, т.е. пренебрегая квадрупольным вкладом. Такое предположение может привести к несколько завышенному значению дипольного момента перехода. Теоретические исследования, проделанные в [27] и в рамках настоящей работы, показывают, что соотношение между интенсивностями магнитно-дипольных и квадрупольных переходов различается в каждой из ветвей. Около 17% интен-

сивности R- и P-ветвей составляет квадрупольное поглощение, в то время как в Q-ветви квадрупольный вклад практически пренебрежимо мал. Третьей причиной расхождения может служить недостаточная точность квантово-химических расчетов колебательной части магнитного момента в настоящей работе. Также заметим, что в случае квадрупольных S-линий различие между рассчитанными нами значениями и результатом экспериментальных измерений составляет порядка 13%, что ниже погрешностей, которые были оценены в эксперименте на уровне 30% (см. Рис. 3.2). Корректировка интенсивности квадрупольных линий в самом деле улучшает сходимость между теоретическими и экспериментальными значениями по сравнению с [27].

Основной источник возможной погрешности наших расчетов заключается в квантово-химическом методе расчета ААТ. Мы предполагаем, что это может давать неопределенность порядка 15% в интенсивности магнитно-дипольного спектра. Это связано с тем, что вклад электронной корреляции в случае ААТ, по-видимому, настолько же существенен, как и в случае недиагональных элементов вращательного g-тензора (см. Табл. 5).

Наконец, мы бы хотели обсудить относительные вклады колебательной и вращательной составляющей магнитного дипольного момента в полную интенсивность магнитно-дипольного поглощения в полосе $\nu_2 + \nu_3$. Если мы ограничимся гармоническим приближением, то квадрат матричного элемента $|\langle 01^11 | \mathbf{m} | 00^00 \rangle|^2$ отвечает за интенсивность соответствующей спектральной полосы. Значение вращательного вклада $\langle 01^11 | \mathbf{m}^{rot} | 00^00 \rangle$ составляет порядка $0.15 \mu_N$ (μ_N – ядерный магнетон), в то время как вклад колебательной компоненты $\langle 01^11 | \mathbf{m}^{vib} | 00^00 \rangle$ составляет порядка $0.5 \mu_N$, что показывает существенную роль колебательного вклада в случае магнитно-дипольных переходов.

Заключение

Основные результаты и выводы представленной диссертационной работы состоят в следующем:

1. Получены выражения для точной классической функции Лагранжа произвольной системы, состоящей из двух жестких волчков, в молекулярной системе отсчета. Представлена схема численного нахождения функции Гамильтона и её производных по координатам и импульсам на основании полученной функции Лагранжа.
2. Впервые предложена схема генерации начальных условий для траекторной динамики как в молекулярной, так и в лабораторной системах отсчета для произвольной молекулярной системы, состоящей из двух жестких волчков. На первом этапе начальные условия генерируются при помощи аналитических распределений в приближении нулевого потенциала взаимодействия. На втором этапе при помощи выборки с отклонением получают начальные условия для системы с учетом анизотропного потенциала взаимодействия.
3. Впервые предложена схема расчета преобразования Фурье корреляционной функции дипольного момента столкновительных комплексов и слабо-связанных димеров, учитывающая поведение корреляционной функции при больших временах. Правильный учет асимптотики корреляционной функции оказывается важен для корректного описания спектральной функции при малых частотах (до 10 см^{-1}), что необходимо для сравнения с данными микроволновых измерений.
4. Впервые предложена схема расчета корреляционной функции дипольного момента, позволяющая получать спектральные профили столкновительно-индуцированного поглощения для серии температур с использованием одного и того же массива классических траекторий. Данный подход позволяет значительно увеличить скорость теоретического моделирования спектров СИП для широкого интервала температур без существенной потери точности расчетов.

5. С использованием формализма сферических тензоров впервые получены выражения для расчета интенсивности колебательно-вращательных спектров в магнитно-дипольном приближении для линейных многоатомных молекул.
6. С использованием рассчитанных *ab initio* поверхностей вращательного g -тензора и атомных аксиальных тензоров впервые построен теоретический спектр магнитно-дипольного поглощения в области $\nu_2 + \nu_3$ составного колебания молекулы CO_2 .

В рамках настоящей диссертационной работы предложена и реализована схема моделирования спектров столкновительно-индуцированного поглощения в рототрансляционной области методом классических траекторий. Предлагаемая схема пригодна для расчета спектров любой системы, состоящей из двух жестких мономеров. Входными данными для проведения траекторных расчетов являются поверхности потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента рассматриваемой системы. Несомненным преимуществом предлагаемого подхода является возможность использования высокоточных *ab initio* поверхностей, поскольку моделирование парной задачи рассеяния методами классической механики – сравнительно простая с точки зрения вычислительных ресурсов задача. Рассчитываемые спектры столкновительно-индуцированного поглощения могут использоваться для моделирования радиационного баланса планетных атмосфер, климатических расчетов и решения других астрохимических задач. Системы, для которых траекторный подход оказывается эффективным, включают в себя такие астрофизически важные молекулы, как N_2 , CO_2 , CH_4 и др.

Несмотря на очевидные преимущества предлагаемого траекторного подхода, некоторые вопросы классического моделирования спектров столкновительно-индуцированного поглощения остаются не до конца решенными. В частности, очень важной является проблема десимметризации классического профиля, которая может вносить существенный вклад в итоговую интенсивность спектра, полученного в рамках метода классических траекторий, особенно при низких температурах. С точки зрения дальнейших перспектив предлагаемого подхода, важным представляется тщательное исследование квантовых поправок к классическому описанию спектра. Такие поправки могут включать в себя как

смешанное квантово-классическое рассмотрение, так и квазиклассические поправки к динамике и плотности в фазовом пространстве, например, при помощи представления Вигнера-Вейля. Применение подобных поправок может позволить расширить использование траекторного метода на системы, в которых квантовые эффекты существенны, например, водород-содержащие системы. Кроме того, будет возможным применение траекторного метода и для расчета столкновительно-индуцированных спектров в области колебательных переходов мономеров с явным учетом внутримолекулярных мод отдельных мономеров в процессе столкновительной динамики.

Список литературы

1. *Gordon I. E., Rothman L. S., Hargreaves R. J. et al.* The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2022. — Vol. 277. — P. 107949.
2. *Rothman L. S., Gordon I. E., Barber R. J. et al.* HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2010. — Vol. 111, no. 15. — Pp. 2139–2150.
3. *Delahaye T., Armante R., Scott N. A. et al.* The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2021. — Vol. 380. — P. 111510.
4. *Müller H. S. P., Thorwirth S., Roth D. A., Winnewisser G.* The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS // *Astronomy & Astrophysics*. — 2001. — may. — Vol. 370, no. 3. — Pp. L49–L52.
5. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al.* Gaussian 16 Revision C.01. — 2016. — Gaussian Inc. Wallingford CT.
6. *Stanton J. F., Gauss J., Cheng L. et al.* CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package. — With contributions from A. Asthana, A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, S. Blaschke, Y. J. Bomble, S. Burger, O. Christiansen, D. Datta, F. Engel, R. Faber, J. Greiner, M. Heckert, O. Heun, M. Hilgenberg, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, T. Kirsch, M.-P. Kitsaras, K. Klein, G.M. Kopper, W.J. Lauderdale, F. Lipparini, J. Liu, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O’Neill, T. Nottoli, J. Oswald, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts, C. Zhang, X. Zheng, and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.

7. *Condon E. U.* Production of Infrared Spectra with Electric Fields // *Phys. Rev.* — 1932. — Sep. — Vol. 41. — Pp. 759–762.
8. *Crawford M. F., Dagg I. R.* Infrared Absorption Induced by Static Electric Fields // *Phys. Rev.* — 1953. — Sep. — Vol. 91. — Pp. 1569–1570.
9. *Frommhold L.* Collision-Induced Absorption in Gases. — Cambridge University Press, 1994.
10. *Crawford M. F., Welsh H. L., Locke J. L.* Infra-Red Absorption of Oxygen and Nitrogen Induced by Intermolecular Forces // *Phys. Rev.* — 1949. — May. — Vol. 75. — Pp. 1607–1607.
11. *David A. L., Joseph T. H.* On spectroscopic models of the O₂ A-band and their impact upon atmospheric retrievals // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* — 2012. — Vol. 117, no. D12.
12. *Tran H., Hartmann J.-M.* An improved O₂ A band absorption model and its consequences for retrievals of photon paths and surface pressures // *Journal of Geophysical Research.* — 2008. — Vol. 113, no. D18.
13. *Misra A., Meadows V., Claire M., Crisp D.* Using Dimers to Measure Biosignatures and Atmospheric Pressure for Terrestrial Exoplanets // *Astrobiology.* — 2014. — Vol. 14, no. 2. — Pp. 67–86.
14. *Wordsworth R., Kalugina Y., Lokshtanov S. et al.* Transient reducing greenhouse warming on early Mars // *Geophysical Research Letters.* — 2017. — Vol. 44, no. 2. — Pp. 665–671.
15. *Shine K. P., Ptashnik I. V., Rädcl G.* The Water Vapour Continuum: Brief History and Recent Developments // *Surveys in Geophysics.* — 2012. — Vol. 33, no. 3-4. — Pp. 535–555.
16. *Vigasin A. A.* Water vapor continuous absorption in various mixtures: possible role of weakly bound complexes // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 2000. — Vol. 64, no. 1. — Pp. 25–40.
17. *Fakhardji W., Szabó P., Gustafsson M.* Direct method for MD simulations of collision-induced absorption: Application to an Ar–Xe gas mixture // *Journal*

- of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 2021. — Vol. 276. — P. 107926.
18. *Hartmann J.-M., Boulet C., Tran H., Nguyen M. T.* Molecular dynamics simulations for CO₂ absorption spectra. I. Line broadening and the far wing of the ν_3 infrared band // *The Journal of chemical physics.* — 2010. — Vol. 133, no. 14. — P. 144313.
 19. *Hartmann J.-M., Boulet C., Jacquemart D.* Molecular dynamics simulations for CO₂ spectra. II. The far infrared collision-induced absorption band // *The Journal of chemical physics.* — 2011. — Vol. 134, no. 9. — P. 094316.
 20. *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.
 21. *Levine H. B., Birnbaum G.* Classical theory of collision-induced absorption in rare-gas mixtures // *Physical Review.* — 1967. — Vol. 154, no. 1. — P. 86.
 22. *Kranendonk J. V., Gass D. M.* Theory of the line shape in quadrupole-induced infrared spectra // *Canadian Journal of Physics.* — 1973. — Vol. 51, no. 23. — Pp. 2428–2440.
 23. *Buryak I., Frommhold L., Viganin A. A.* Far-infrared collision-induced absorption in rare gas mixtures: Quantum and semi-classical calculations // *The Journal of Chemical Physics.* — 2014. — Vol. 140, no. 15. — P. 154302.
 24. *Herzberg G.* Quadrupole rotation-vibration spectrum of the hydrogen molecule // *Nature.* — 1949. — Vol. 163, no. 4135. — Pp. 170–170.
 25. *Campargue A., Kassi S., Pachucki K., Komasa J.* The absorption spectrum of H₂: CRDS measurements of the (2-0) band, review of the literature data and accurate ab initio line list up to 35000 cm^{-1} // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 14, no. 2. — Pp. 802–815.
 26. *Campargue A., Kassi S., Yachmenev A. et al.* Observation of electric-quadrupole infrared transitions in water vapor // *Physical Review Research.* — 2020. — Vol. 2, no. 2. — P. 23091.

27. *Yachmenev A., Campargue A., Yurchenko S. N. et al.* Electric quadrupole transitions in carbon dioxide // *The Journal of Chemical Physics*. — 2021. — Vol. 154, no. 21. — P. 211104.
28. *Amiot C., Verges J.* The magnetic dipole $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ transition in the oxygen afterglow // *Canadian Journal of Physics*. — 1981. — Vol. 59, no. 10. — Pp. 1391–1398.
29. *Bellary V. P., Balasubramanian T. K.* On the rotational intensity distribution in the $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ magnetic dipole transition of oxygen molecule // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1987. — Vol. 126, no. 2. — Pp. 436–442.
30. *Trokhimovskiy A., Perevalov V., Korablev O. et al.* First observation of the magnetic dipole CO₂ absorption band at 3.3 μm in the atmosphere of Mars by the ExoMars Trace Gas Orbiter ACS instrument // *Astronomy & Astrophysics*. — 2020. — Vol. 639. — P. A142.
31. *Perevalov V. I., Trokhimovskiy A. Yu., Lukashevskaya A. A. et al.* Magnetic dipole and electric quadrupole absorption in carbon dioxide // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2021. — Vol. 259. — P. 107408.
32. *Kazakov K. V., Vigin A. A.* Vibrational magnetism and the strength of magnetic dipole transition within the electric dipole forbidden $\nu_2 + \nu_3$ absorption band of carbon dioxide // *Molecular Physics*. — 2021. — Vol. 119, no. 12. — P. e1934581.
33. *Finenko A. A., Chistikov D. N., Kalugina Yu. N. et al.* Fitting potential energy and induced dipole surfaces of the van der Waals complex CH₄–N₂ using non-product quadrature grids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2021. — Vol. 23, no. 34. — Pp. 18475–18494.
34. *Chistikov D. N., Finenko A. A., Lokshantov S. E. et al.* Comprehensive classical analysis of partition function and some observables for weakly interacting polyatomic dimers // *The Journal of Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 149, no. 19. — P. 194304.
35. *Chistikov D. N., Finenko A. A., Kalugina Y. N. et al.* Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and ab initio potential

- and induced dipole surfaces. II. CO₂-Ar rototranslational band including true dimer contribution // *The Journal of Chemical Physics*. — 2021. — Vol. 155, no. 6.
36. Хилл Т. Статистическая механика. — М.: Издательство иностранной литературы, 1960.
37. Stogryn D. E., Hirschfelder J. O. Contribution of Bound, Metastable, and Free Molecules to the Second Virial Coefficient and Some Properties of Double Molecules // *The Journal of Chemical Physics*. — 1959. — Vol. 31, no. 6. — Pp. 1531–1545.
38. Vigasin A. A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* / Ed. by C. Camy-Peyret, A. A. Vigasin. — Dordrecht: Springer, 2003. — Pp. 23–47.
39. Schenter G. K., Kathmann S. M., Garrett B. C. Equilibrium Constant for Water Dimerization: Analysis of the Partition Function for a Weakly Bound System // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2002. — Vol. 106, no. 8. — Pp. 1557–1566.
40. Lokshtanov S. E., Ivanov S. V., Vigasin A. A. Statistical physics partitioning and classical trajectory analysis of the phase space in CO₂-Ar weakly interacting pairs // *Journal of Molecular Structure*. — 2005. — Vol. 742, no. 1-3. — Pp. 31–36.
41. Epifanov S. Yu., Vigasin A. A. Contribution of bound, metastable and free states of bimolecular complexes to collision-induced intensity of absorption // *Chemical physics letters*. — 1994. — Vol. 225, no. 4-6. — Pp. 537–541.
42. Vigasin A. A. Bound, metastable and free states of bimolecular complexes // *Infrared physics*. — 1991. — Vol. 32. — Pp. 461–470.
43. Levine H. B. Spectroscopy of dimers // *The Journal of Chemical Physics*. — 1972. — Vol. 56, no. 5. — Pp. 2455–2473.
44. Liang Z., Tsai H.-L. Calculation of thermophysical properties for CO₂ gas using ab initio potential model // *Molecular Physics*. — 2010. — Vol. 108, no. 10. — Pp. 1285–1295.

45. *Hellmann R.* Ab initio potential energy surface for the carbon dioxide molecule pair and thermophysical properties of dilute carbon dioxide gas // *Chemical Physics Letters*. — 2014. — Vol. 613. — Pp. 133–138.
46. *Cacheiro J. L., Fernandez B., Rizzo A. et al.* Theoretical pressure and dielectric second virial coefficients of CO–Ar // *Molecular Physics*. — 2008. — Vol. 106, no. 7. — Pp. 881–892.
47. *Ruscic B.* Active Thermochemical Tables: Water and Water Dimer // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2013. — Vol. 117, no. 46. — Pp. 11940–11953.
48. *Serov E. A., Koshelev M. A., Odintsova T. A. et al.* Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapour in the 188–258 GHz range // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 16, no. 47. — Pp. 26221–26233.
49. *Leforestier C.* Water dimer equilibrium constant calculation: A quantum formulation including metastable states // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 140, no. 7. — P. 074106.
50. *Scribano Y., Goldman N., Saykally R. J., Leforestier C.* Water Dimers in the Atmosphere III: Equilibrium Constant from a Flexible Potential // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2006. — Vol. 110, no. 16. — Pp. 5411–5419.
51. *Buryak I., Vigin A. A.* Classical calculation of the equilibrium constants for true bound dimers using complete potential energy surface // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143, no. 23. — P. 234304.
52. *Ptashnik I. V., Shine K. P., Vigin A. A.* Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2011. — Vol. 112, no. 8. — Pp. 1286–1303.
53. *Chao J, Wilhoit R. C., Zwolinski B. J.* The thermodynamic properties of water dimer // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 1971. — Vol. 3, no. 2. — Pp. 195–201.
54. *Munoz-Caro C., Nino A.* Effect of anharmonicities on the thermodynamic properties of the water dimer // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 1997. — Vol. 101, no. 22. — Pp. 4128–4135.

55. *Wormer P. E. S.* Second virial coefficients of asymmetric top molecules // *The Journal of chemical physics*. — 2005. — Vol. 122, no. 18.
56. *Goldstein H., Poole C., Safko J.* Classical mechanics. — Upper Saddle River, NJ: Pearson, 2001.
57. *Петров С. В., Локштанов С. Е.* Траекторный анализ вращательной динамики молекул // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2015. — Т. 148, № 2. — С. 219–227.
58. *Гантмахер Ф. Р.* Теория матриц. — М.: Наука, 1966.
59. *Hastings W. K.* Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications // *Biometrika*. — 1970. — Vol. 57, no. 1. — Pp. 97–109.
60. *Levine H. B.* Quantum theory of collision-induced absorption in rare-gas mixtures // *Physical Review*. — 1967. — Vol. 160, no. 1. — P. 159.
61. *Birnbaum G., Cohen E. R.* Theory of line shape in pressure-induced absorption // *Canadian Journal of Physics*. — 1976. — Vol. 54, no. 5. — Pp. 593–602.
62. *Leforestier C., Tipping R. H., Ma Q.* Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. II. Dimers and collision-induced absorption // *The Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 132, no. 16. — P. 164302.
63. *Lokshtanov S. E., Bussery-Honvault B., Vigasin A. A.* Extensive ab initio study of the integrated IR intensity in the N₂ fundamental collision-induced band // *Molecular Physics*. — 2008. — Vol. 106, no. 9-10. — Pp. 1227–1231.
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. *Kalugina Y. N., Lokshtanov S. E., Cherepanov V. N., Vigasin A. A.* Ab initio 3D potential energy and dipole moment surfaces for the CH₄–Ar complex: collision-induced intensity and dimer content // *The Journal of chemical physics*. — 2016. — Vol. 144, no. 5. — P. 054304.

66. Kalugina Y. N., Buryak I. A., Ajili Y. et al. Explicit correlation treatment of the potential energy surface of CO₂ dimer // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 140, no. 23. — P. 234310.
67. El-Kader M. S. A., Maroulis G. Quantum spectral rototranslational collision-induced absorption (CIA) in CO₂ and CO₂–Rg pairs (Rg = He, Ar and Xe): An insightful analysis based on new empirical multi-property isotropic intermolecular potentials // *Chemical Physics Letters*. — 2017. — Vol. 670. — Pp. 95–101.
68. Chrysos M., Kouzov A. P., Egorova N. I., Rachet F. Exact Low-Order Classical Moments in Collision-Induced Bands by Linear Rotors: CO₂-CO₂ // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100, no. 13.
69. Sokolov A., Kouzov A., Buldyreva J. Leading spectral moments for easy computation of pressure effects on rotational lines // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2020. — Vol. 51, no. 8. — Pp. 1390–1394.
70. Sokolov A., Buldyreva J., Kouzov A. Pressure effects on N₂-N₂ rototranslational Raman spectra predicted from leading spectral moments // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2020. — Vol. 51, no. 10. — Pp. 2053–2060.
71. McQuarrie D. A. Statistical mechanics. — New York: Harper & Row, 1975.
72. Borysow J., Moraldi M., Frommhold L. The collision induced spectroscopies // *Molecular Physics*. — 1985. — Vol. 56, no. 4. — Pp. 913–922.
73. Borysow A., Ruehr O. On the desymmetrization of the collision-induced roto-translational spectral profiles of pairs of freely rotating linear molecules // *Molecular Physics*. — 1995. — Vol. 85, no. 2. — Pp. 349–361.
74. Odintsova T. A., Serov E. A., Balashov A. A. et al. CO₂-CO₂ and CO₂-Ar continua at millimeter wavelengths // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2021. — Vol. 258. — P. 107400.
75. Chistikov D. N., Finenko A. A., Lokshantov S. E. et al. 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 // *Journal of Chemical Physics*. — 2019. — Vol. 151, no. 19. — P. 194106.

76. *Finenko A. A., Bézard B., Gordon I. E. et al.* Trajectory-based Simulation of Far-infrared Collision-induced Absorption Profiles of CH₄-N₂ for Modeling Titan's Atmosphere // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. — 2022. — Vol. 258, no. 2. — P. 33.
77. *Serov E. A., Balashov A. A., Tretyakov M. Yu. et al.* Continuum absorption of millimeter waves in nitrogen // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2020. — Vol. 242. — P. 106774.
78. *Buontempo U., Cunsolo S., Jacucci G., Weis J. J.* The far infrared absorption spectrum of N₂ in the gas and liquid phases // *The Journal of Chemical Physics*. — 1975. — Vol. 63, no. 6. — Pp. 2570–2576.
79. *Karman T., Gordon I. E., van der Avoird A. et al.* Update of the HITRAN collision-induced absorption section // *Icarus*. — 2019. — Vol. 328. — Pp. 160–175.
80. *Dagg I. R., Anderson A., Yan S. et al.* Collision-induced absorption in nitrogen at low temperatures // *Canadian Journal of Physics*. — 1985. — Vol. 63, no. 5. — Pp. 625–631.
81. *Stone N. W. B., Read L. A. A., Anderson A. et al.* Temperature dependent collision-induced absorption in nitrogen // *Canadian Journal of Physics*. — 1984. — Vol. 62, no. 4. — Pp. 338–347.
82. *Karman T., Miliordos E., Hunt K. L. C. et al.* Quantum mechanical calculation of the collision-induced absorption spectra of N₂-N₂ with anisotropic interactions // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 142, no. 8. — P. 084306.
83. *Fakhardji W., Szabó P., El-Kader M. S. A. et al.* Collision-induced absorption in Ar-Kr gas mixtures: A molecular dynamics study with new potential and dipole data // *The Journal of Chemical Physics*. — 2019. — Vol. 151, no. 14. — P. 144303.
84. *Borysow J., Moraldi M., Frommhold L., Poll J. D.* Spectral line shape in collision-induced absorption: An improved constant acceleration approximation // *The Journal of chemical physics*. — 1986. — Vol. 84, no. 8. — Pp. 4277–4280.

85. *Colpa J. P., Ketelaar J. A. A.* The pressure-induced rotational absorption spectrum of hydrogen: II // *Molecular Physics*. — 1958. — Vol. 1, no. 4. — Pp. 343–357.
86. *Birnbaum G.* Far-infrared absorption in H₂ and H₂-He mixtures // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 1978. — Vol. 19, no. 1. — Pp. 51–62.
87. *Petersen K. B., Pedersen M. S.* The Matrix Cookbook. — Technical University of Denmark, 2012. — URL: <http://www2.compute.dtu.dk/pubdb/pubs/3274-full.html> (дата обращения: 07.06.2023).
88. *Tennyson J.* The calculation of the vibration-rotation energies of triatomic molecules using scattering coordinates // *Computer Physics Reports*. — 1986. — Vol. 4, no. 1. — Pp. 1–36.
89. *Hindmarsh A. C., Brown P. N., Grant K. E. et al.* SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers // *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*. — 2005. — Vol. 31, no. 3. — Pp. 363–396.
90. *Ivanov S. V.* Trajectory Study of CO₂-Ar and CO₂-He collision complexes // *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* / Ed. by C. Camy-Peyret, A. A. Vigasin. — Dordrecht: Springer, 2003. — Pp. 49–64.
91. *Oparin D. V., Filippov N. N., Grigoriev I. M., Kouzov A. P.* Effect of stable and metastable dimers on collision-induced rototranslational spectra: Carbon dioxide–rare gas mixtures // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2017. — Vol. 196. — Pp. 87–93.
92. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика: Т. I. Механика. — М.: Наука, 1988.
93. *Borysov A., Frommhold L.* Collision-induced rototranslational absorption spectra of N₂-N₂ pairs for temperatures from 50 to 300 K // *The Astrophysical Journal*. — 1986. — Vol. 311. — Pp. 1043–1057.
94. *Bussery-Honvault B., Hartmann J.-M.* Ab initio calculations for the far infrared collision induced absorption by N₂ gas // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 140, no. 5. — P. 054309.

95. *Bézar B., Vinatier S.* On the H₂ abundance and ortho-to-para ratio in Titan's troposphere // *Icarus*. — 2020. — Vol. 344. — P. 113261.
96. *Lepage G. P.* A new algorithm for adaptive multidimensional integration // *Journal of Computational Physics*. — 1978. — Vol. 27, no. 2. — Pp. 192–203.
97. *Schwan C.* A C++11 template library for Monte Carlo integration. — URL: <https://github.com/cschwan/hep-mc> (дата обращения: 07.06.2023).
98. *Rao K. R., Yip P.* Discrete Cosine Transform. Algorithms, Advantages, Applications. — Academic press, 1990.
99. *Weisstein E. W.* — «Apodization Function», MathWorld—A Wolfram Web Resource. URL: <http://mathworld.wolfram.com/ApodizationFunction.html> (дата обращения: 07.06.2023).
100. *Dagg I. R., Anderson A., Yan S. et al.* The quadrupole moment of cyanogen: a comparative study of collision-induced absorption in gaseous C₂N₂, CO₂, and mixtures with argon // *Canadian Journal of Physics*. — 1986. — Vol. 64. — P. 1475.
101. *Tonkov M. V.* // Collision- and Interaction-Induced Spectroscopy / Ed. by G. C. Tabisz, M. N. Neuman. — Springer Science & Business Media, 2012. — Vol. 452. — Pp. 457–466.
102. *Dagg I. R., Reesor G. E., Urbaniak J. L.* Collision induced microwave absorption in CO₂ and CO₂-Ar, CO₂-CH₄ mixtures in the 2.3 cm⁻¹ region // *Canadian Journal of Physics*. — 1974. — Vol. 52. — P. 973.
103. *Maryott A. A., Kryder S. J.* Collision-Induced Microwave Absorption in Compressed Gases. III. CO₂—Foreign-Gas Mixtures // *Journal of Chemical Physics*. — 1964. — Vol. 41, no. 6. — Pp. 1580–1582.
104. *Mason E. A., Spurling T. H.* The Virial Equation of State. — Oxford: Pergamon Press, 1969.
105. *Chistikov D. N.* Magnetic dipole and quadrupole transitions in the $\nu_2 + \nu_3$ vibrational band of carbon dioxide // *The Journal of Chemical Physics*. — 2023. — Vol. 158, no. 13.

106. Rothman L. S., Young L. D. G. Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide—II // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 1981. — Vol. 25, no. 6. — Pp. 505–524.
107. Baranov Y. I. Collision-induced absorption in the region of the $\nu_2 + \nu_3$ band of carbon dioxide // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2018. — Vol. 345. — Pp. 11–16.
108. Borkov Yu. G., Solodov A. M., Solodov A. A. and Perevalov V. I. Line intensities of the 01111–00001 magnetic dipole absorption band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Laboratory measurements // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2021. — Vol. 376. — P. 111418.
109. Fleurbaey H., Grilli R., Mondelain D. et al. Electric-quadrupole and magnetic-dipole contributions to the $\nu_2 + \nu_3$ band of carbon dioxide near 3.3 μm // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2021. — Vol. 266. — P. 107558.
110. Jackson J. D. Classical electrodynamics; 2nd ed. — New York, NY: Wiley, 1975.
111. Buckingham A. D., Fowler P. W., Galwas P. A. Velocity-dependent property surfaces and the theory of vibrational circular dichroism // *Chemical Physics*. — 1987. — Vol. 112, no. 1. — Pp. 1–14.
112. Stephens P. J. Theory of vibrational circular dichroism // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1985. — feb. — Vol. 89, no. 5. — Pp. 748–752.
113. Biedenharn L. C., Louck J. D. Angular momentum in quantum physics. Encyclopedia of mathematics and its applications. — Harlow, England: Longman Higher Education, 1981.
114. Wilson D. J. D., Mohn C. E., Helgaker T. The rotational g tensor as a benchmark for density-functional theory calculations of molecular magnetic properties // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2005. — Vol. 1, no. 5. — Pp. 877–888.
115. Ruud K., Helgaker T., Jørgensen P. The effect of correlation on molecular magnetizabilities and rotational g tensors // *The Journal of Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 107, no. 24. — Pp. 10599–10606.

116. *Cybulski S. M., Bishop D. M.* Calculations of magnetic properties. IV. Electron-correlated magnetizabilities and rotational g factors for nine small molecules // *The Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 100, no. 3. — Pp. 2019–2026.
117. *Gauss J., Ruud K., Kállay M.* Gauge-origin independent calculation of magnetizabilities and rotational g tensors at the coupled-cluster level // *The Journal of Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 127, no. 7. — P. 074101.
118. *Aidas K., Angeli C., Bak K. L. et al.* The Dalton quantum chemistry program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2013. — Vol. 4, no. 3. — Pp. 269–284.
119. *Werner H. J., Knowles P. J., Knizia G. et al.* MOLPRO, a package of ab initio programs. — see <https://www.molpro.net>.
120. *Cederberg J. W., Anderson C. H., Ramsey N. F.* Rotational Magnetic Moments // *Phys. Rev.* — 1964. — Nov. — Vol. 136. — Pp. A960–A961.
121. *Hüttner W., Morgenstern K.* Der Rotations-Zeeman-Effekt der l-Typ-Übergänge linearer Molekeln. OCS und HCN // *Zeitschrift für Naturforschung A*. — 1970. — Vol. 25, no. 4. — Pp. 547–559.
122. *Braun P. A., Rebane T. K., Ruud K.* Vibrational magnetism of HCN and its isotopomers using rotational London atomic orbitals // *Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 208, no. 3. — Pp. 341–349.
123. *Flygare W. H.* *Molecular Structure and Dynamics*. — Old Tappan, NJ: Prentice Hall, 1978.
124. *Barnes R. G., Bray P. J., Ramsey N. F.* Variations of hydrogen rotational magnetic moments with rotational quantum number and with isotopic mass // *Physical Review*. — 1954. — Vol. 94, no. 4. — P. 893.
125. *Sauer S. P. A.* Communication: Rotational g-factor and spin-rotation constant of CH⁺ // *The Journal of chemical physics*. — 2010. — Vol. 133, no. 17. — P. 171101.
126. *Pachucki K., Komasa J.* Magnetic dipole transitions in the hydrogen molecule // *Phys. Rev. A*. — 2011. — Mar. — Vol. 83. — P. 032501.

127. *Magyarfalvi G., Tarczay G., Vass E.* Vibrational circular dichroism // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2011. — Vol. 1, no. 3. — Pp. 403–425.
128. *Zare R. N.* Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics. — Wiley, 1988.
129. *Eshbach J. R., Strandberg M. W. P.* Rotational Magnetic Moments of $^1\Sigma$ Molecules // *Physical Review*. — 1952. — Vol. 85, no. 1. — P. 24.
130. *Barca G. M. J., Bertoni C., Carrington L. et al.* Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 152, no. 15. — P. 154102.
131. *Pillai M., Goglio J., Walker T. G.* Matrix Numerov method for solving Schrödinger's equation // *American Journal of Physics*. — 2012. — Vol. 80, no. 11. — Pp. 1017–1019.
132. *Whitehead R. J., Handy N. C.* Variational calculation of vibration-rotation energy levels for triatomic molecules // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1975. — Vol. 55, no. 1-3. — Pp. 356–373.
133. *Qiu Y.* Spectra, C++ Library For Large Scale Eigenvalue Problems, version 1.0.0. — URL: <https://spectralib.org/index.html> (дата обращения: 07.06.2023), Github: <https://github.com/yixuan/spectra/> (дата обращения: 07.06.2023).
134. *Huang X., Schwenke D. W., Freedman R. S., Lee T. J.* Ames-2016 line lists for 13 isotopologues of CO₂: Updates, consistency, and remaining issues // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2017. — Vol. 203. — Pp. 224–241.
135. *Bright Wilson E.* Molecular vibrations. Dover Books on Chemistry. — Mineola, NY: Dover Publications, 1980.
136. *Nafie L. A.* Velocity-gauge formalism in the theory of vibrational circular dichroism and infrared absorption // *The Journal of Chemical Physics*. — 1992. — Vol. 96, no. 8. — Pp. 5687–5702.

137. *Stephens P. J.* Gauge dependence of vibrational magnetic dipole transition moments and rotational strengths // *Journal of Physical Chemistry*. — 1987. — Vol. 91, no. 7. — Pp. 1712–1715.
138. *Bak K. L., Jørgensen P., Helgaker T. et al.* Gauge-origin independent multi-configurational self-consistent-field theory for vibrational circular dichroism // *The Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 98, no. 11. — Pp. 8873–8887.
139. *Condon E. U., Shortley G. H.* The theory of atomic spectra. — Cambridge, England: Cambridge University Press, 1935.
140. *Shortley G. H.* The computation of quadrupole and magnetic-dipole transition probabilities // *Physical Review*. — 1940. — Vol. 57, no. 3. — Pp. 225–234.
141. *Buckingham A. D.* Molecular quadrupole moments // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. — 1959. — Vol. 13, no. 3. — Pp. 183–214.
142. *Poll J. D., Wolniewicz L.* The quadrupole moment of the H₂ molecule // *The Journal of Chemical Physics*. — 1978. — Vol. 68, no. 7. — Pp. 3053–3058.
143. *Karlovets E. V., Gordon I. E., Rothman L. S. et al.* The update of the line positions and intensities in the line list of carbon dioxide for the HITRAN2020 spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2021. — Vol. 276. — P. 107896.