

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова  
Кафедра физической химии  
Лаборатория строения и квантовой механики молекул

---

Моделирование спектров  
столкновительно-индуцированного поглощения  
в дальней ИК области  
методом классических траекторий

Докладчик:  
Финенко Артем Андреевич

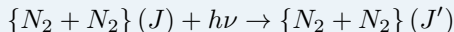
Научные руководители:  
с.н.с. к.ф.-м.н. Петров С.В.  
м.н.с. Локштанов С.Е.

4 июня, 2019

Вращательный переход запрещен в мономере

$$\cancel{N_2(j_A)} + h\nu \not\rightarrow \cancel{N_2(j_B)}$$

Переход разрешен в столкновительном комплексе



Состояния молекулярных пар

- ① Связанные состояния
- ② Континуальные свободные состояния
- ③ Метастабильные состояния

---

<sup>1</sup>M.F. Crawford, H.L. Welsh, and J.L. Locke (1949). In: *Phys. Rev.* 75.10, p. 1607.

- ①  $N_2-N_2$ : атмосферы Земли и Титана<sup>2</sup>
- ②  $CO_2-Ar$ : атмосферы Марса и Венеры<sup>3</sup>

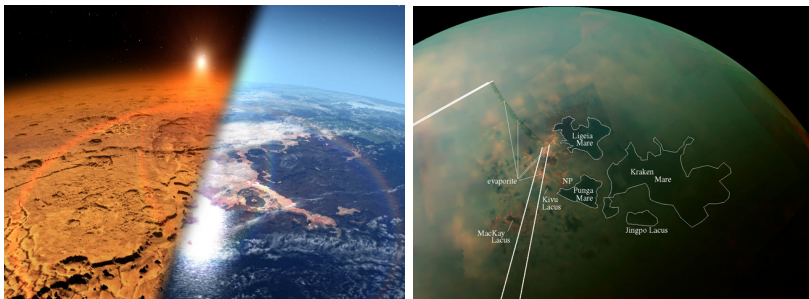


Рис. 1: NASA/Cassini (справа)

<sup>2</sup>A. Borysow and L. Frommhold (1986). In: *Astrophys J.* 311, pp. 1043–1057.

<sup>3</sup>K. Fox and S. J. Kim (1988). In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 40.3, pp.

## Временная теория возмущений

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)$$
$$\lambda \hat{V}(t) = -\frac{E_0(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon})}{2} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t))$$

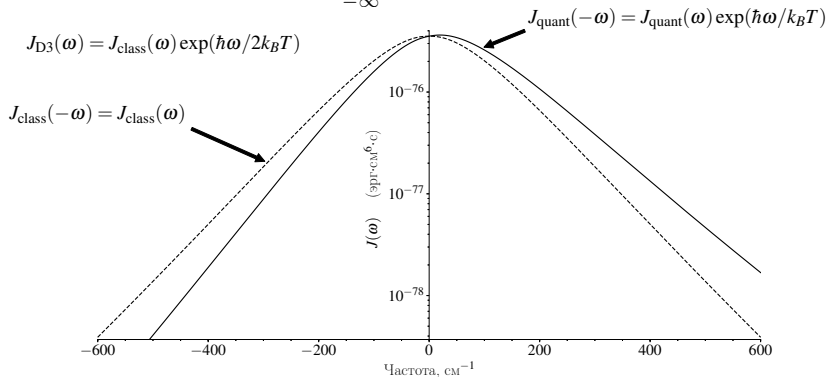
## Коэффициент поглощения

$$\frac{\alpha(\nu)}{\rho_1 \rho_2} = \frac{(2\pi)^3 N_L^2}{3\hbar c} \nu \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right) \right] V J(\nu)$$
$$J(\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{|i\rangle, |f\rangle} \rho_i \left| \langle f | \hat{\boldsymbol{\mu}} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

# Спектральная функция и ее симметрия

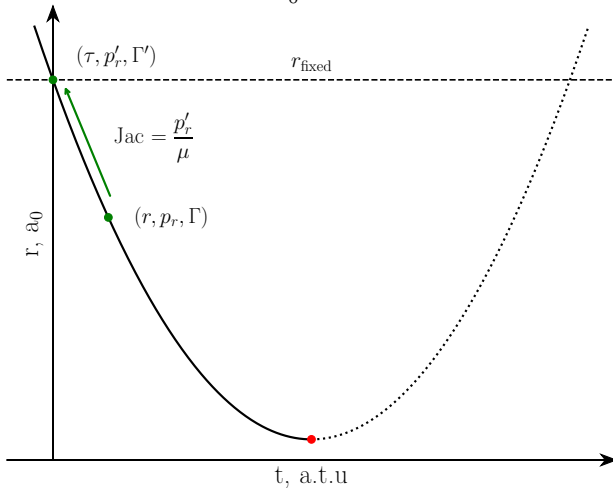
$$J_{\text{квант.}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_i \rho_i \langle i | \hat{\boldsymbol{\mu}}(0) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}(t) | i \rangle$$

$$J_{\text{класс.}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle$$



# Замена переменных с внедрением времени

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \hat{F}[\langle \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \rangle] \rightarrow \frac{1}{2\pi\Gamma_0} \int_0^\infty \frac{p_r}{\mu} dp_r \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \left| \hat{F}[\boldsymbol{\mu}(t)] \right|^2 d\boldsymbol{\Gamma}'$$

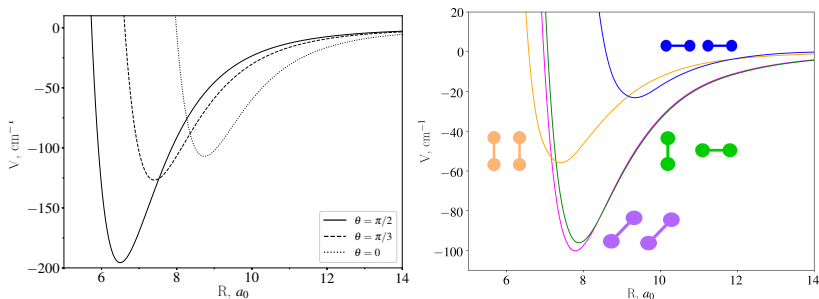


## Предварительная работа

- 1 Аналитические аппроксимации *ab initio* ППЭ и ПДМ
- 2 Введение обобщенных координат и вывод точного классического лагранжиана
- 3 Распределение начальных условий

## Компоненты расчета методом классических траекторий

- 1 Интегрирование уравнений движения для получения столкновительных траекторий
- 2 Преобразование Фурье функции дипольного момента вдоль каждой стокновительной траектории
- 3 Расчет классической спектральной функции усреднением по ансамблю траекторий рассеяния
- 4 Десимметризация спектральной функции и расчет бинарного коэффициента поглощения

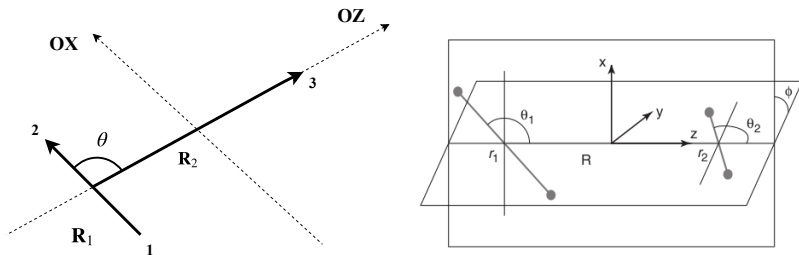


**Рис. 3:** Сечения ППЭ систем  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  (слева) и  $\text{N}_2\text{-N}_2$  (справа)

- ППЭ: CCSD(T)/*aug*-cc-pVQZ, BSSE-коррекция
- ПДМ: Метод конечного поля, CCSD(T)/*aug*-cc-pVTZ ( $\text{CO}_2\text{-Ar}$ ), CCSD(T)/*aug*-cc-pVQZ ( $\text{N}_2\text{-N}_2$ )<sup>4</sup>, BSSE-коррекция

<sup>4</sup>T. Karman et al. (2015). In: *J. Chem. Phys.* 142.8, p. 084306.





**Рис. 4:** Обобщенные координаты для систем атом—линейная молекула (слева) и линейная молекула—линейная молекула (справа)

## Кинетическая энергия в форме Лагранжа и Гамильтона

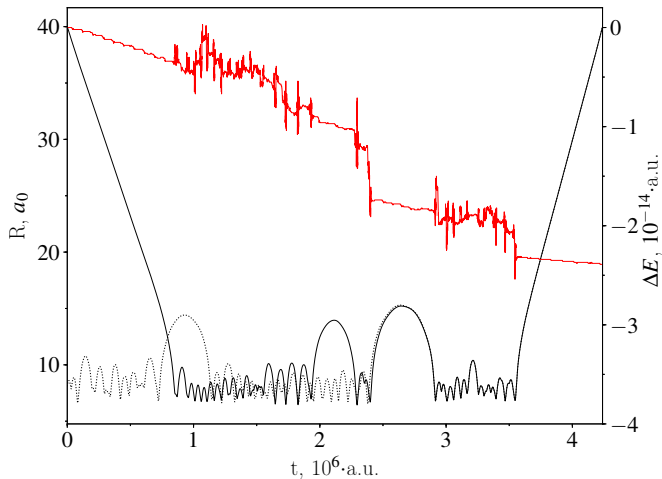
$$T_L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{a} \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{\Omega}^+ \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \mathbf{\Omega}^+ \mathbf{I} \mathbf{\Omega}$$

$$T_H = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbf{G}_{11} \mathbf{J} + \mathbf{J}^+ \mathbf{G}_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbf{G}_{22} \mathbf{p}$$

$$\mathbf{G}_{11} = (\mathbf{I} - \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^+)^{-1}$$

$$\mathbf{G}_{12} = -\mathbf{G}_{11} \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1}$$

$$\mathbf{G}_{22} = (\mathbf{a} - \mathbf{A}^+ \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A})^{-1}$$

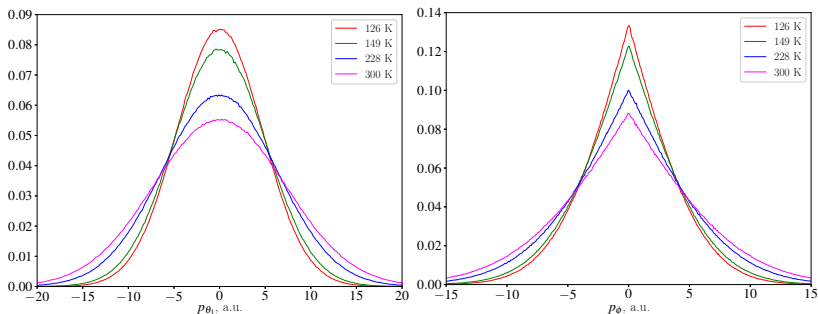


**Рис. 5:** Зависимости  $R(t)$  для прямой и обратной траекторий образования метастабильного комплекса  $\text{N}_2\text{--N}_2$

# Распределение начальных условий

Метод Метрополиса-Хастингса для сэмплирования случайной величины с плотностью

$$\pi(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Gamma_0} \exp \left( -\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T} \right) \Big|_{r=r_{\text{fixed}}}$$

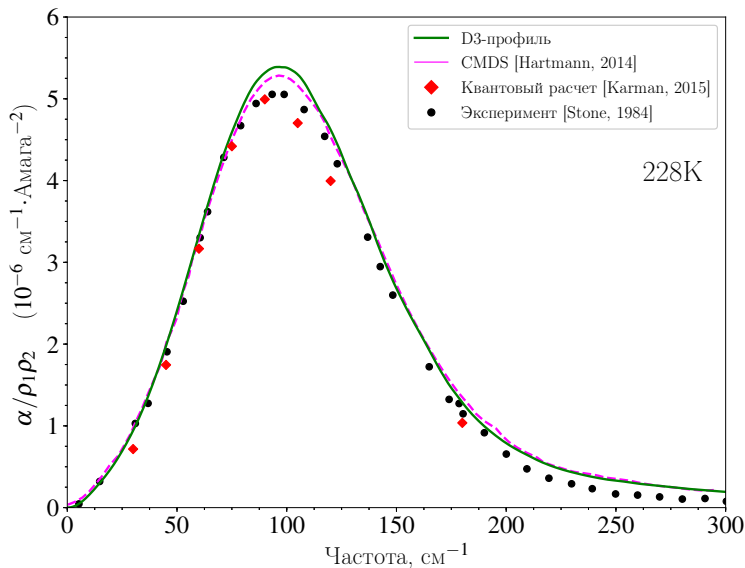


**Рис. 6:** Распределения импульсов, сопряженных угловым координатам системы  $\text{N}_2\text{--N}_2$

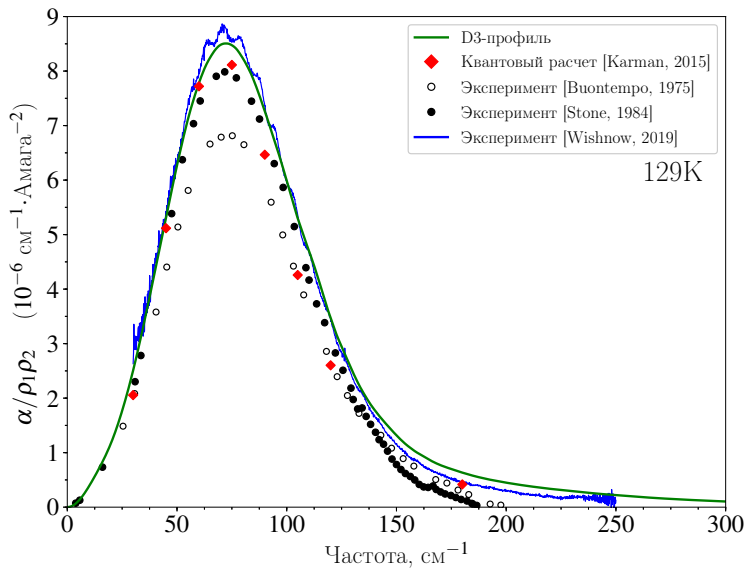
# Приближения и неучитываемые эффекты

- 1 Приближение Борна-Оппенгеймера
- 2 Описание взаимодействия молекулярных систем с излучением в первом порядке ТВ
- 3 Приближение “жестких мономеров”: неучет низших колебательных состояний
- 4 Вольонитаризм процедуры десимметризации
- 5 Неучет связанных состояний
- 6 Рассмотрение взаимодействия мономеров в рамках классической механики  $\Rightarrow$  не учтены квантовые эффекты

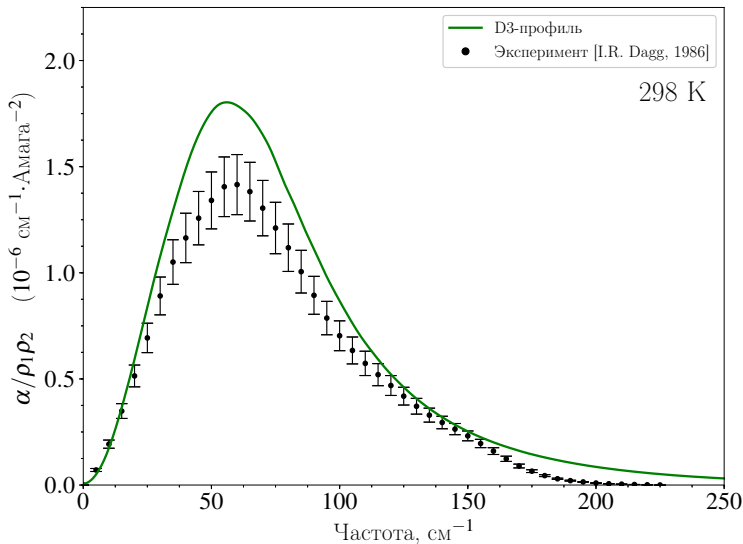
# Спектр СИП N<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> в рототрансляционной полосе



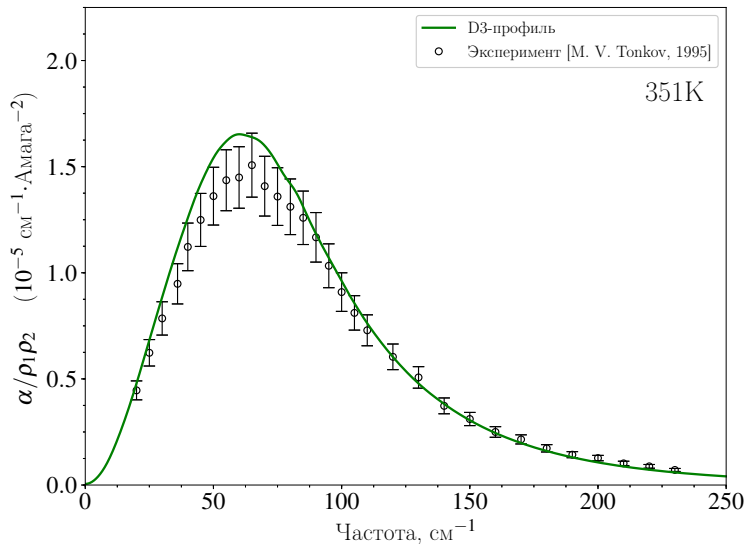
# Спектр СИП N<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> в рототрансляционной полосе



# Спектр СИП CO<sub>2</sub>–Ar в рототрансляционной полосе



# Спектр СИП CO<sub>2</sub>–Ar в рототрансляционной полосе





Интегралы по спектральной функции и по фазовому пространству

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \nu^n V J(\nu) d\nu \quad \Longleftrightarrow \quad \begin{aligned} M_0 &= \frac{\int \boldsymbol{\mu}^2 \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \\ M_2 &= \frac{\int \dot{\boldsymbol{\mu}}^2 \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \end{aligned}$$

$T, \text{ K}$	$M_0^{\text{ФП}}(H > 0)/M_2^{\text{ФП}}(H > 0)$	$M_0^{\text{траект.}}/M_2^{\text{траект.}}$	$\Delta$
129.0	$4.444 \cdot 10^{-5}$	$4.414 \cdot 10^{-5}$	+0.7 %
	$1.227 \cdot 10^{-1}$	$1.232 \cdot 10^{-1}$	-0.4 %
228.3	$3.756 \cdot 10^{-5}$	$3.768 \cdot 10^{-5}$	+0.3 %
	$1.848 \cdot 10^{-1}$	$1.859 \cdot 10^{-1}$	+0.6 %

**Таблица 1:** Сравнение спектральных моментов, рассчитанных по фазовому пространству, с моментами по траекторным спектрам системы  $\text{N}_2\text{--N}_2$

- 1 Развита методика расчета столкновительно-индуцированных спектров из первых принципов методом классических траекторий с применением обобщенных внутренних координат и подвижной системы осей. Ключевым элементом, обеспечивающим масштабируемость методики при рассмотрении многоатомных систем, является расчет производных гамильтониана “на лету” через матрицы лагранжиана и их производные
- 2 Выполнен расчет столкновительно-индуцированных спектров систем  $N_2-N_2$  и  $CO_2-Ar$ . Сравнение с экспериментальными данными, доступными при отдельных температурах, подтверждает работоспособность развиваемой расчетной методики и ее применимость для моделирования континуальных столкновительно-индуцированных спектров.
- 3 Развиваемая методика позволяет рассчитывать спектры СИП для различных молекулярных пар в широком интервале температур. Рассчитанные спектры применимы в ряде атмосферных и астрофизических приложений и могут быть включены в специализированный раздел спектроскопических баз данных, например, HITRAN-CIA. Определение границы применимости метода для получения надежных результатов требует дальнейшего анализа и накопления расчетных данных для большего числа молекулярных пар.

Спасибо за внимание!