

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 А. А.

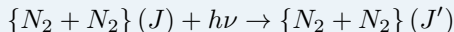
Научные руководители:
с.н.с. к.ф.-м.н. Петров С.В.
м.н.с. Локштанов С.Е.

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

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

Приложения спектров СИП

- ① N_2-N_2 : атмосферы Земли и Титана²
- ② CO_2-Ar : атмосферы Марса и Венеры³

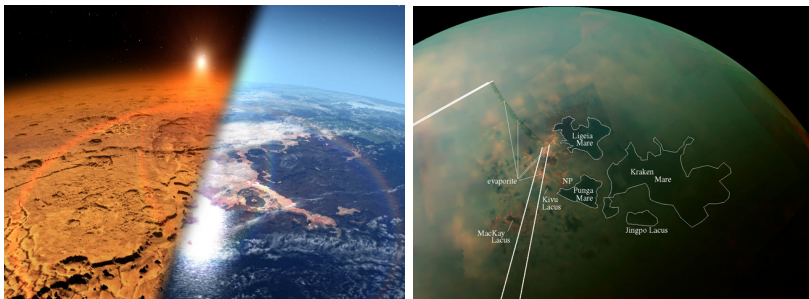


Рис. 1: NASA/Cassini (справа)

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

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

Временная теория возмущений

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

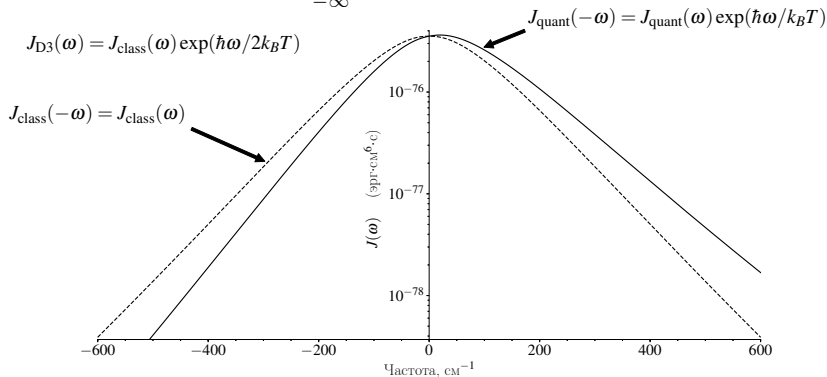
Коэффициент поглощения

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

Спектральная функция и ее симметрия

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

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



Предварительная работа

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

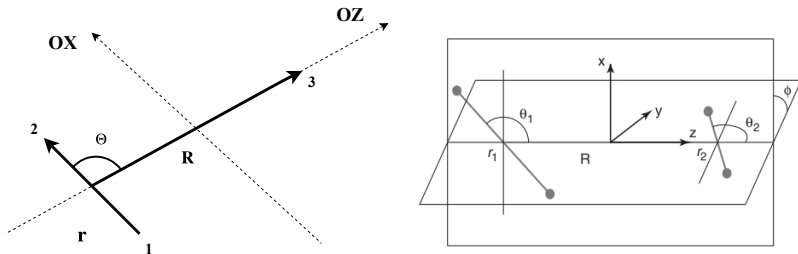


Рис. 4: Обобщенные координаты для систем атом—линейная молекула (слева) и линейная молекула—линейная молекула (справа)

Кинетическая энергия в форме Лагранжа и Гамильтона

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

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

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

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

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

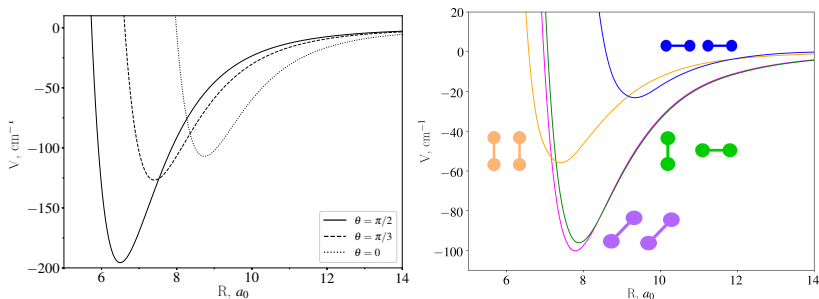


Рис. 3: Сечения ППЭ систем $\text{CO}_2\text{-Ar}$ (слева) и $\text{N}_2\text{-N}_2$ (справа)

- 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 ($\text{N}_2\text{-N}_2$)⁴, BSSE-коррекция

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

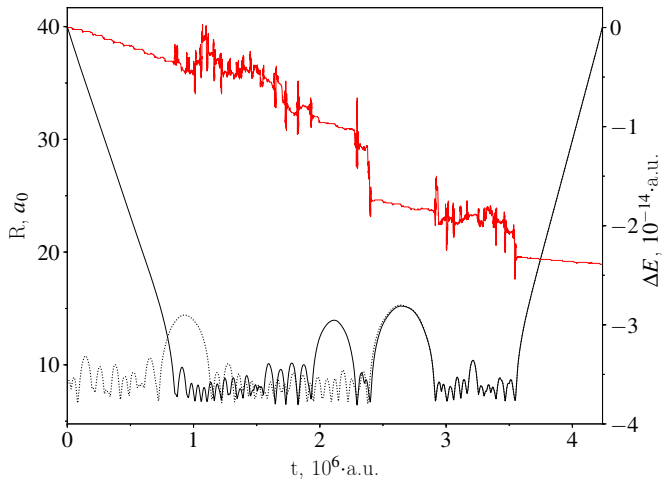


Рис. 5: Зависимости $R(t)$ для прямой и обратной траекторий образования метастабильного комплекса $\text{N}_2\text{--N}_2$

Распределение начальных условий

Метод Метрополиса-Хастингса для сэмплирования случайной величины с плотностью

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

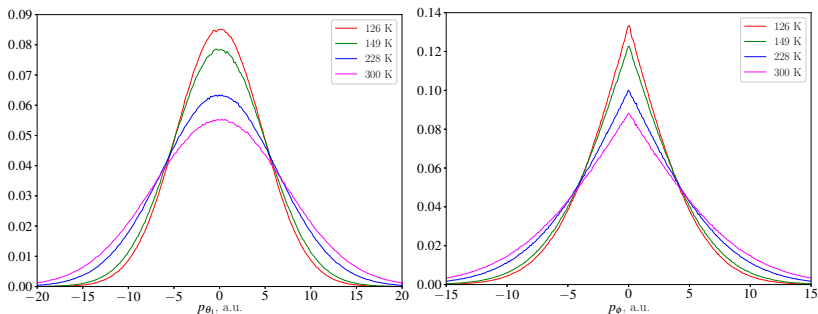
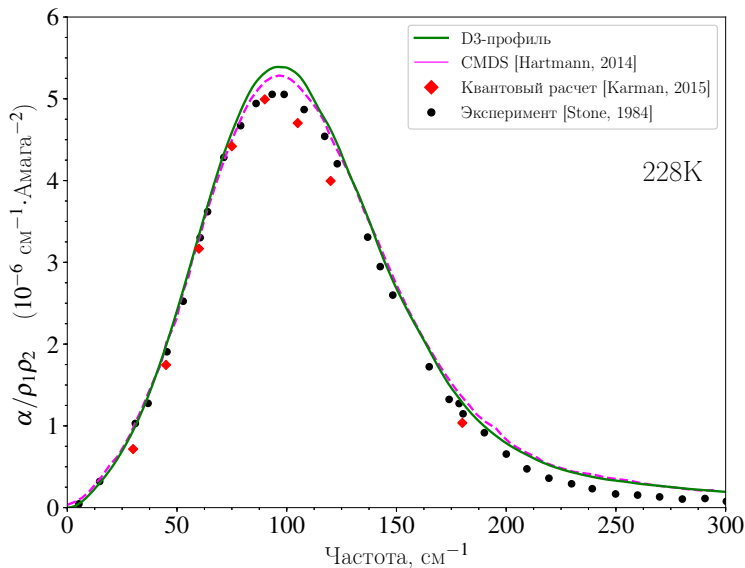


Рис. 6: Распределения импульсов, сопряженных угловым координатам системы $\text{N}_2\text{--N}_2$

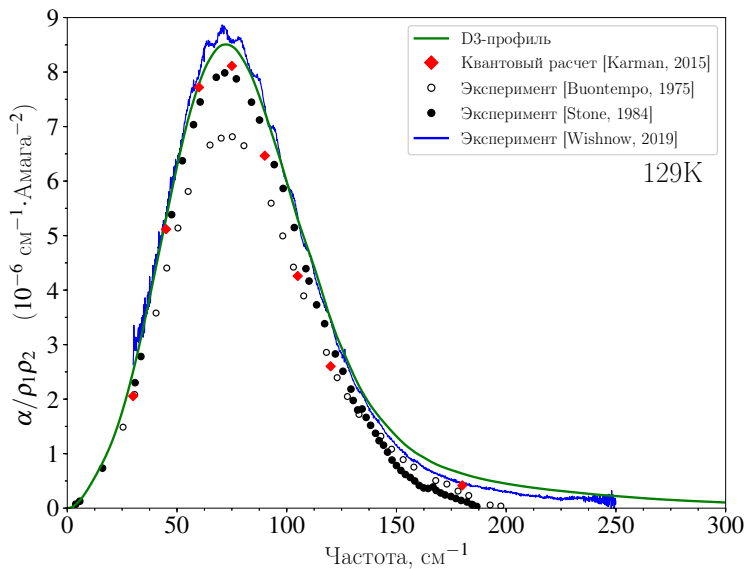
Приближения и неучитываемые эффекты

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

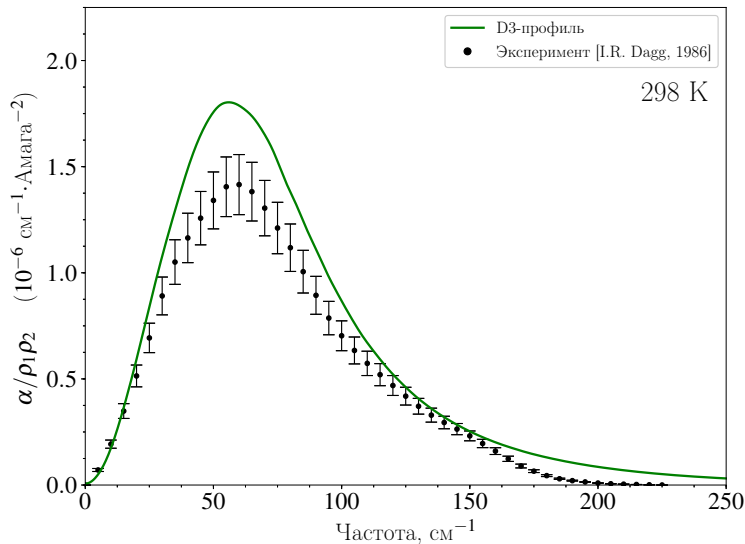
СИП N₂—N₂ в рототрансляционной полосе



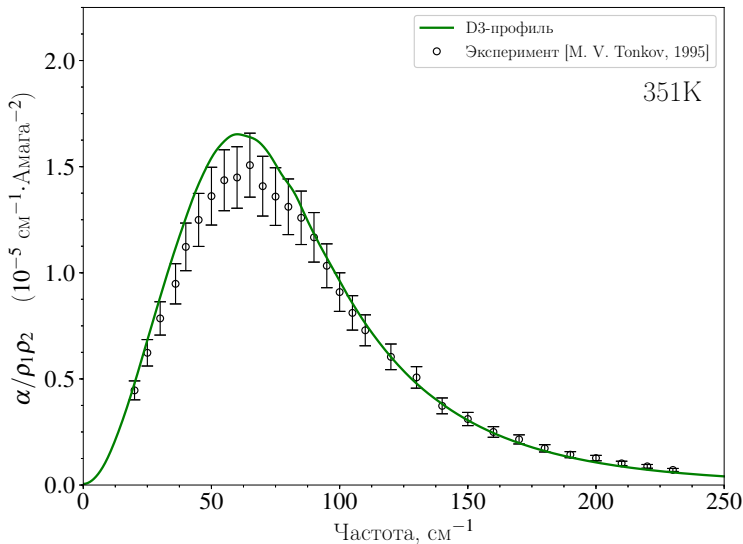
СИП N₂—N₂ в рототрансляционной полосе



СИП $\text{CO}_2\text{--Ar}$ в рототрансляционной полосе



СИП CO₂—Ar в рототрансляционной полосе



Интегралы по спектральной функции и по фазовому пространству

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

$T, \text{ K}$	$M_0^{\text{ФП}}(H > 0)/M_2^{\text{ФП}}(H > 0)$	$M_0^{\text{траект.}}/M_2^{\text{траект.}}$	Δ
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!

Замена переменных с внедрением времени

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

