

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

Финенко Артем Андреевич

Лаборатория строения и квантовой механики молекул

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

Эффект столкновительно-индуцированного поглощения (СИП) в дальней инфракрасной области имеет существенное значение для радиационного баланса достаточно плотных планетных атмосфер. Экспериментальные исследования спектров СИП проводились для набора молекулярных систем при отдельных температурах, однако в приложениях востребованы данные о поглощении в широком диапазоне температуры и частот, в связи с чем возникает необходимость детального и всеобъемлющего теоретического моделирования спектров СИП.

Квантово-механические расчеты спектров СИП с полным учетом анизотропии межмолекулярных взаимодействий были проведены для ограниченного набора молекулярных систем. Расчеты, применяющие формализм классической механики, позволяют моделировать спектры СИП значительно быстрее и дешевле.

В данной работе развивается методика моделирования спектров СИП из первых принципов в области рототрансляционной полосы с использованием классических траекторий. В первой части работы рассмотрены теоретические основы взаимодействия излучения с молекулярными системами. Во второй и третьей частях работы представлены основные элементы оригинальной методики траекторного расчета. Методика применяется, по мере усложнения, к двухатомной системе ($\text{He}-\text{Ar}$), системе, состоящей из атома и линейной молекулы ($\text{Ar}-\text{CO}_2$), и системе, состоящей из двух линейных молекул (N_2-N_2). Проведенные расчеты основываются на интегральном преобразовании, позволяющем получать спектр поглощения как среднее по ансамблю траекторий рассеяния. Рассмотрение многоатомных молекулярных пар производится в подвижной системе осей, что позволяет напрямую использовать поверхности потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, полученные при аппроксимации квантово-химических данных высокого уровня. Классическая динамика столкновения рассматривается в гамильтоновом формализме с полным учетом анизотропии межмолекулярных взаимодействий. Ключевым элементом разработанной вычислительной процедуры, обеспечивающим масштабируемость методики при распространении на многоатомные системы, является расчет производных гамильтониана «на лету» с использованием лагранжиана и его производных, получение которых в значительной степени автоматизировано при помощи систем компьютерной алгебры.

Сравнение с экспериментальными данными для систем N_2-N_2 и $\text{Ar}-\text{CO}_2$ и данными, полученными в результате квантово-механических и молекулярно-динамических расчетов, показывает высокую эффективность развиваемой траекторной методики. С ее помощью в дальнейшем могут быть рассчитаны из первых принципов спектры СИП систем произвольных многоатомных молекулярных пар, реализация квантовомеханических расчетов для которых не представляется возможной в настоящее время.

Материалы дипломной работы частично опубликованы в Journal of Chemical Physics и представлены на международных конференциях. Исследования, представленные в работе, проводились при поддержке проектов РФФИ 18-05-00119, 18-32-20156, 18-55-16006 и программы №28 фундаментальных исследований Президиума РАН.