Моделирование индуцированного спектра поглощения в области Ферми-диады сжатого CO_2 газа

Д. Н. Чистиков, А. А. Финенко, А. А. Вигасин
Институт физики атмосферы им. А. М. Обухова РАН, Москва

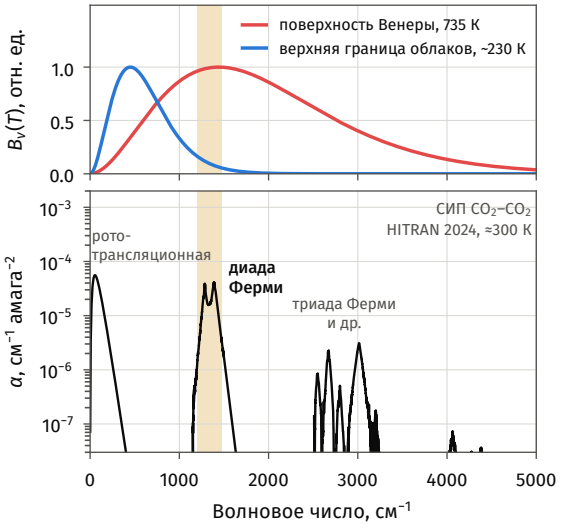
Столкновительно-индуцированное поглощение (СИП)

- При сближении молекул поле одной поляризует другую: возникает **индуцированный дипольный момент** $\boldsymbol{\mu}(R, \Omega)$, существующий только во время столкновения.
- Поглощение **пропорционально квадрату плотности**:

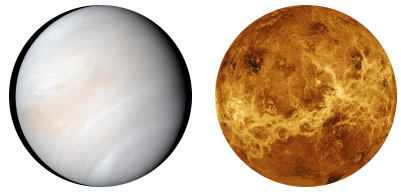
$$\tau(\nu) = \alpha(\nu)\,\rho^2, \qquad \int \alpha\, d\nu \;\propto\; \langle |\boldsymbol{\mu}|^2 \rangle.$$

- Время столкновения мало ⇒ полосы шириной в десятки–сотни $см^{-1}$ образуют **континуум**.
- Колебания ν_1 и $2\nu_2$ молекулы CO_2 (симметрия Σ_g^+) не активны в ИК-поглощении: полоса **диады Ферми** целиком индуцирована столкновениями.

План: **ab initio** поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ) → классические траектории → спектр без подгоночных параметров.



Диада Ферми (1285 и 1388 $см^{-1}$) — одна из наиболее интенсивных полос СИП CO_2; она приходится на область интенсивного теплового излучения **нижней атмосферы Венеры** (≈ 20–27 % энергии при 400–735 К) и ограничивает окно прозрачности 1100–1300 $см^{-1}$, через которое охлаждается подоблачная атмосфера [4].



облака (Mariner 10) поверхность (Magellan)

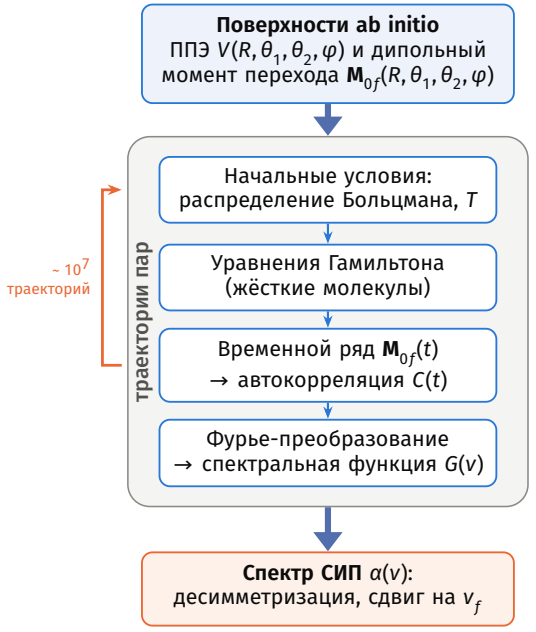
Почему это важно

- СИП CO_2 необходимо для радиационного баланса Венеры [3, 4], древнего Марса [1], экзопланет [2].
- У поверхности Венеры: **92 бар, 735 К**; неопределённость континуума заметно меняет профиль температуры [3, 4].
- Измерения выше 350 К противоречивы ⇒ экстраполяция к 735 К неоднозначна [5–8].

Цель: первый неэмпирический расчёт контура и интенсивности диады Ферми методом классических траекторий.

[1] Wordsworth et al., Icarus 2010; [2] Kopparapu et al., ApJ 2013; [3] Lebonnois et al., JGR 2015; [4] Lee et al., JGR 2016; [5] Baranov et al., JMS 2004; [6] Stefani et al., JQSRT 2018; [7] Tran et al., Icarus 2024; [8] Terragni et al., JQSRT 2025. Изображения: NASA/JPL.

2 Метод классических траекторий



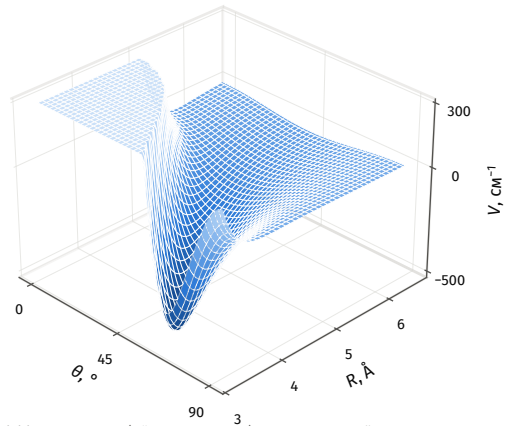
$E > 0$: свободные и метастабильные пары
$E < 0$: связанные пары (димеры)

$$C(t) = V\langle \mathbf{M}_{0f}(0) \cdot \mathbf{M}_{0f}(t) \rangle$$

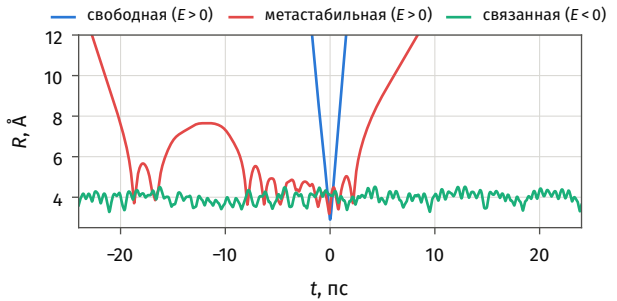
$$G(\nu) = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int C(t)\, e^{-2\pi i c\nu t}\, dt$$

$$\alpha(\nu) = \frac{(2\pi)^4 N_L^2}{3h}\,\nu\left(1 - e^{-hc\nu/kT}\right) G(\nu - \nu_f)$$

$$G(\nu') = e^{hc\nu'/2kT}\, G_{\text{кл}}(\nu') \quad \text{(десимметризация)}$$



Ab initio ППЭ CO_2–CO_2 (жёсткие молекулы) для параллельной ориентации: минимум −515 см$^{-1}$ при R = 3.53 Å, θ = 59°.



Расстояние $R(t)$ для свободной, метастабильной и связанной пар.

Для диады Ферми: вместо поверхности индуцированного диполя — поверхность дипольного момента перехода $\mathbf{M}_{0f}$; классический спектр сдвигается на частоту перехода ν_f, учитываются оба канала возбуждения (A или B). При 300 K: ≈ 10^7 свободных и метастабильных и $2 \cdot 10^5$ связанных траекторий на компоненту.

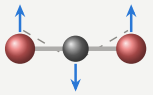
Программа HAWAII HYBRID; метод: Chistikov et al., JCP 151, 194106 (2019); JCP 155, 064301 (2021).

3 Диада Ферми: дипольный момент перехода

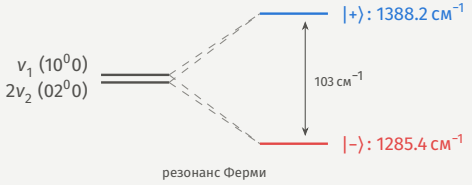
Колебания CO_2 и резонанс Ферми



ν_1 (σ_g^+) — симметричное валентное, ≈1337 см$^{-1}$



ν_2 (π_u) — деформационное, 667 см$^{-1}$



резонанс Ферми

$$|+\rangle = \cos\vartheta\,|10^00\rangle + \sin\vartheta\,|02^00\rangle$$
$$|-\rangle = -\sin\vartheta\,|10^00\rangle + \cos\vartheta\,|02^00\rangle$$

Состояния $|0\rangle$, $|\pm\rangle$ — из вариационного расчёта на ППЭ CO_2 Ames-2 (Huang et al., JQSRT 203, 224, 2017).

Тензоры перехода, ат. ед.

	$\|-\rangle$, 1285	$\|+\rangle$, 1388
Θ^{0f}	−0.041	−0.034
$\alpha_{\parallel}^{0f}$ (эл. + кол.)	−0.98	−1.12
$\alpha_{\perp}^{0f}$ (эл. + кол.)	−0.21	−0.29

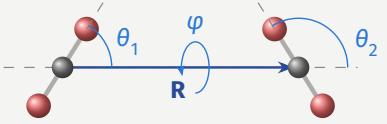
для сравнения: Θ = −3.30, $\alpha_{\parallel}$ = 27.1, $\alpha_{\perp}$ = 12.3 (основное состояние)

Дипольный момент перехода $\mathbf{M}_{0f} = \langle 0|\boldsymbol{\mu}|f\rangle$

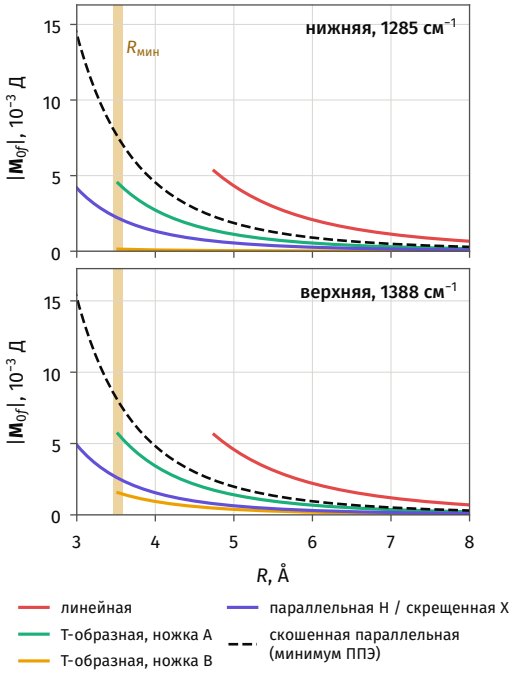
Ведущий член разложения по R^{-n} — индукция квадруполем:

$$M_{0f}^{\alpha} = \frac{1}{3}\left[\alpha_{\alpha\beta}^{0f} T_{\beta\gamma\delta}\,\Theta_{\gamma\delta}^{B} - \alpha_{\alpha\beta}^{B} T_{\beta\gamma\delta}\,\Theta_{\gamma\delta}^{0f}\right]$$
$$T_{\beta\gamma\delta} = \nabla_\beta\nabla_\gamma\nabla_\delta R^{-1} \propto R^{-4}$$

- **первый член**: квадруполь B и поляризуемость перехода A $\alpha^{0f} = \langle 0|\alpha|f\rangle$ — 72 % интенсивности;
- **второй член**: поляризуемость B и квадрупольный момент перехода A $\Theta^{0f} = \langle 0|\Theta|f\rangle$ — 9 %; интерференция членов +19 %;
- α^{0f} = электронная + колебательная (ядерная релаксация, сумма по состояниям ν_2, ν_3) части;
- компоненты $|\pm\rangle$ складывают производные свойств по q_1 и q_2 с разными знаками ⇒ разная интенсивность.



A: $0 \to f$ B: $|0\rangle$



$|\mathbf{M}_{0f}|$ для фиксированных ориентаций; кривые показаны в области $V < 1000$ см$^{-1}$.

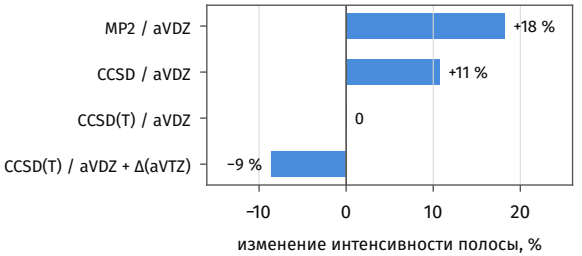
4 Квантовая химия и проверка входных данных

Свойства мономера CO_2

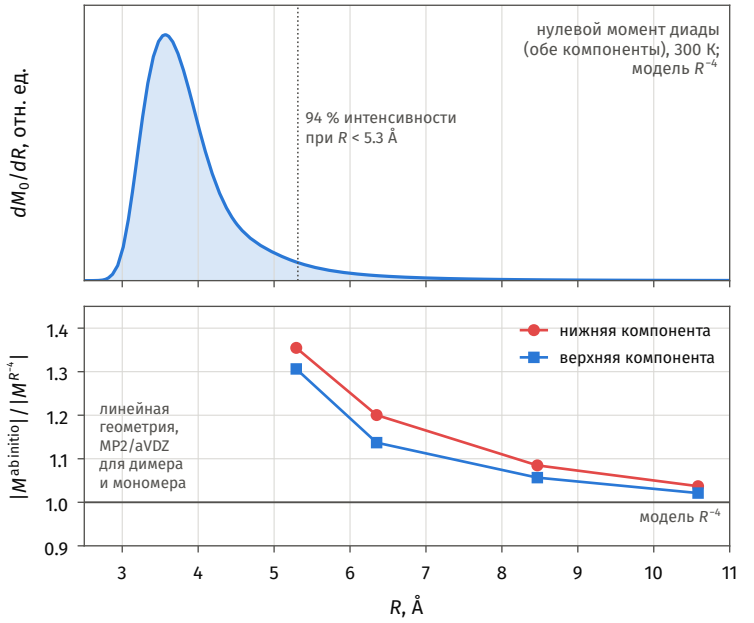
- **CCSD(T)/aug-cc-pVDZ** (DALTON), метод конечного поля: 83 геометрии CO_2 → поверхности $\Theta(q)$, $\alpha(q)$, $\mu(q)$;
- колебательные функции: вариационный расчёт на ППЭ Ames-2 [6].

величина	расчёт, CCSD(T)/aVDZ	эксперимент
Θ, ат. ед.	−3.30 (−3.18†)	−3.18 ± 0.14 [1]
$\alpha_\parallel$ / $\alpha_\perp$ (эл.), ат. ед.	27.1 / 12.3	27.25 / 13.02 [2]
$\bar{\alpha}$ статич., ат. ед.	19.3	19.7 [3]
$\lvert\langle 0\lvert\mu\rvert v_3\rangle\rvert$, Д	0.327	0.322 [4]
$\lvert\langle 0\lvert\mu\rvert v_2\rangle\rvert$, Д	0.179	0.181 [4]
$\lvert\langle 0\lvert\bar{\alpha}\rvert -\rangle\rvert$ / $\lvert\langle 0\lvert\bar{\alpha}\rvert +\rangle\rvert$, ат. ед.	0.30 / 0.40	0.34 / 0.42 [5]
ν_- / ν_+, см$^{-1}$	1285.41 / 1388.18*	1285.41 / 1388.18 [4]

† с поправкой MP2 aVDZ→aVTZ; * вариационный расчёт на ППЭ Ames-2 [6]

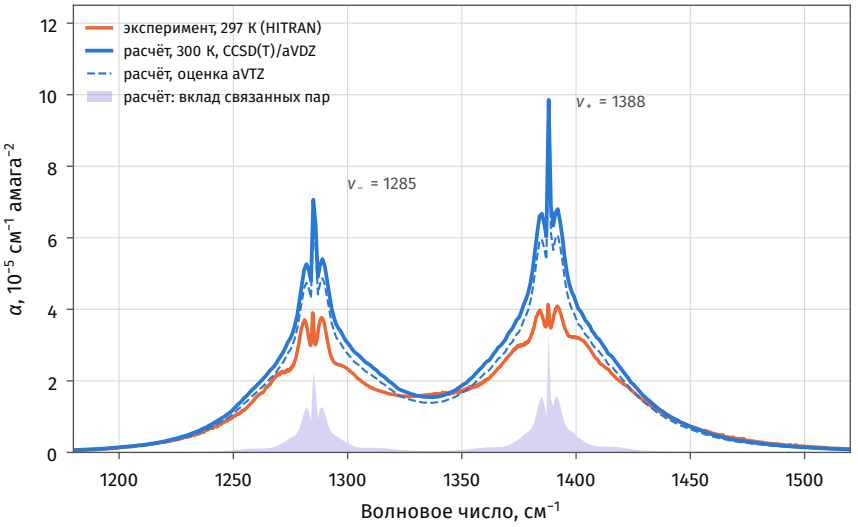


Изменение интегральной интенсивности полосы при смене уровня теории для поверхностей свойств мономера.
[1] Graham et al., Mol. Phys. 1998; [2] Bridge, Buckingham, Proc. R. Soc. A 1966; [3] Bose, Cole, JCP 1970 (диэлектр. проницаемость); [4] HITRAN (полосы ν_2, ν_3: A-коэффициенты R(0)); [5] Álvarez et al., Molecules 2024 (KP); [6] Huang et al., JQSRT 203, 224 (2017).

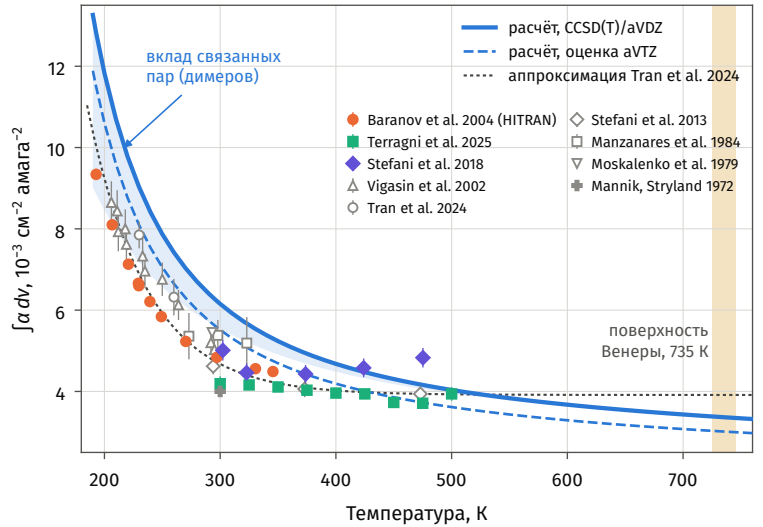


Интенсивность набирается при $R \approx 3.2$–5.3 Å (300 K). Полный ab initio расчёт димера (MP2) подтверждает асимптотику R^{-4}, но при $R = 5.3$ Å $|\mathbf{M}_{0f}|$ уже на 30–35 % больше модели: **короткодействующий вклад существенен**.

5 Результаты: спектр и температурная зависимость



Расчёт при 300 K и эксперимент при 297 K [1]. Острые Q-ветви — вклад связанных пар (димеров).



Интегральная интенсивность диады: расчёт (интеграл в фазовом пространстве) и все доступные измерения [1–8].

Выводы

- Впервые рассчитан контур СИП CO_2 в области диады Ферми на основе ab initio ППЭ и ПДМ.
- **Отношение интенсивностей компонент** I_+/I_-: 1.35 (расчёт), 1.37 (эксп.) — воспроизводится.
- Интегральная интенсивность **завышена на ≈ 30 %** при 297 K (37 % при 193 K); с поправкой aVTZ на ≈ 15 %. С ростом T расхождение уменьшается: +18 % при 400 K и +3 % при 500 K относительно [8].
- Расчётные пики выше и уже, чем экспериментальные; крылья полосы совпадают.

Вероятные источники расхождения

- ошибка базисного набора в квантовой химии;
- пренебрежение короткодействующим вкладом в $\mathbf{M}_{0f}$ (при $R < 5$ Å);
- адиабатическое разделение внутримолекулярных и межмолекулярных мод, десимметризация.

[1] Baranov et al. 2004 (HITRAN); [2] Vigasin et al. 2002; [3] Stefani et al. 2013; [4] Stefani et al. 2018; [5] Manzanares et al. 1984; [6] Moskalenko et al. 1979; [7] Tran et al. 2024; [8] Terragni et al. 2025.