

На правах рукописи

Буряк

**Буряк Илья Алексеевич**

**Спектроскопические проявления слабых межмолекулярных  
взаимодействий в атмосферных газах**

02.00.04 – «физическая химия»

02.00.17 – «математическая и квантовая химия»

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2013

Работа выполнена на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова и в Институте физики атмосферы имени А.М. Обухова РАН

**Научные руководители:** доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
**Вигасин Андрей Алексеевич**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор **Степанов Николай Федорович**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
**Иванов Сергей Викторович**,  
Институт проблем лазерных и  
информационных технологий РАН

доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
**Коузов Александр Петрович**,  
Санкт-Петербургский государственный  
университет

**Ведущая организация:** **Институт спектроскопии РАН**

Защита состоится 6 марта 2014 г. в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, расположенном по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова, расположенной по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат размещен на сайте ВАК: <http://vak.ed.gov.ru> и на сайте Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан 4 февраля 2014 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Матушкина Н.Н.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Столкновительно-индуцированное поглощение в газовых смесях активно изучается с середины прошлого века. Интерпретация явления столкновительно-индуцированного поглощения была дана Уэлшем с соавт. [1]. В спектрах азота при высоких давлениях исследователи обнаружили полосу поглощения в области фундаментального колебательного перехода. Поскольку молекула азота не имеет дипольного момента, колебательные переходы в спектрах поглощения являются для нее запрещенными. Причина появления в спектре запрещенной полосы состоит в том, что межмолекулярные взаимодействия приводят к появлению так называемого индуцированного дипольного момента. При учете только парных взаимодействий эффект индукции пропорционален произведению плотностей взаимодействующих газов (или квадрату плотности в случае взаимодействия одинаковых молекул). Появление у ранее неполярной молекулы азота индуцированного дипольного момента приводит к тому, что запрещенные для изолированной молекулы колебательные и вращательные переходы становятся разрешенными.

## **Актуальность темы исследования**

Интерес к индуцированному поглощению в газовых смесях вызван потребностями атмосферной спектроскопии и астрофизики. Важнейшей практической задачей, связанной с тематикой индуцированного поглощения, является задача дистанционного определения характеристик атмосферы Земли и подстилающей поверхности с искусственных спутников. В поглощении излучения в атмосферах ряда планет солнечной системы (например, Титан, Юпитер, Сатурн) значителен вклад индуцированного поглощения. Одним из основных поглощающих агентов в атмосфере Земли является водяной пар. В спектре водяного пара имеется так называемое

мая континуальная составляющая – почти бесструктурная часть спектра, простирающаяся в широком диапазоне длин волн. Хотя не вызывает сомнений, что континуальное поглощение по природе своей является бимолекулярным, его интерпретация до сих пор является предметом дискуссий [2]. В последние несколько лет получен ряд новых результатов по вопросу бимолекулярного поглощения водяного пара в условиях, характерных для атмосферы Земли. Здесь стоит особо отметить работы Ю.И. Баранова, внесшего значительный вклад в экспериментальное изучение бимолекулярного поглощения в различных газовых смесях (см., например, [3]). В рамках проекта CAVIAR получены новые экспериментальные данные в широком интервале длин волн (см., например, [4]). Впервые получены микроволновые спектры димеров воды в равновесном водяном паре при комнатной температуре и давлении в 13 торр [5]. Крупнейшая спектроскопическая база данных HITRAN в 2012 году открыла новый раздел, посвященный индуцированному поглощению [6]. Сейчас раздел насчитывает почти двадцатка бимолекулярных систем и активно расширяется.

## **Степень разработанности темы**

В настоящее время существует более тысячи научных статей по тематике индуцированного поглощения. Экспериментальные работы посвящены в основном лабораторным исследованиям спектров поглощения и рассеяния газов и газовых смесей при различных температурах и давлениях. Множество работ посвящено интерпретации индуцированной части спектров атмосферы Земли и других планет солнечной системы. Большое значение имеют экспериментальные работы, в которых исследуются спектры связанных молекулярных комплексов при низких температурах, полученные в молекулярных пучках и в свободно расширяющихся струях. Теория индуцированного поглощения была разработана довольно быстро

после открытия самого феномена. До недавнего времени исследователям была доступна в основном эмпирическая информация о силах межмолекулярного взаимодействия. Молекулярные константы находили в результате обработки экспериментальных данных. Типичной задачей, ставившейся в теоретической работе, была задача подбора молекулярных параметров, в рамках определенной теоретической модели, позволяющих описать эксперимент. Бимолекулярные спектры газов давали бесценную возможность оценить величину индуцированного дипольного момента молекулярной пары некоторые молекулярные параметры индивидуальных молекул.

## Цели и задачи

В настоящее время методы квантовой химии позволяют рассчитывать потенциальную энергию и дипольный момент молекул и молекулярных комплексов. Однако, работы, в которых ставилась бы задача предсказания величины индуцированного поглощения из первых принципов, без подбора каких-либо параметров модели, улучшающих согласие с экспериментом, практически отсутствуют. Стоит упомянуть работы Л. Фроммхольда с соавт. [7], в которых расчеты проводились на основе анизотропных *ab initio* поверхностей дипольного момента, а также работы А. Вигасина с соавт. (см., например, [8]). К сожалению, провести квантовый расчет индуцированного спектра для бимолекулярных систем, состоящих из многоатомных молекул, в настоящий момент достаточно сложно. Приходится прибегать к ряду приближений, в частности использовать изотропный потенциал межмолекулярного взаимодействия. В ряде работ показано, что подобное приближение может существенно ухудшать результаты расчета. Поэтому требуется разработка новых методов расчета, позволяющих избежать трудностей с квантово-механическим описанием слабозаимодействующих молекулярных пар. Один из альтернативных подходов полному квантово-меха-

ническому описанию системы состоит в использовании полуклассического метода. При этом часть степеней свободы системы описывается методами классической механики.

В настоящей работе предпринята попытка применить полуклассический подход к описанию спектроскопических проявлений слабых межмолекулярных взаимодействий в газовых смесях. В работе были поставлены следующие общие задачи:

1. Расчет поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента бимолекулярных систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$  *ab initio* методами. Оценка качества получаемых поверхностей.
2. Расчет на основе полученных поверхностей различных характеристик индуцированных спектров поглощения для ряда молекулярных систем, таких как интегральная интенсивность индуцированного поглощения и другие спектральные моменты колебательных и рототрансляционных полос поглощения. Оценка применимости полуклассических методов для расчета данных характеристик.
3. Расчет вкладов различных типов бимолекулярных состояний в индуцированное поглощение системы методами классической статистической физики. Оценка применимости подобных методов.

## Научная новизна

Научная новизна настоящей работы в значительной степени определяется ее методологией. В настоящей работе расчет интенсивности индуцированного поглощения основывается на рассчитанных *ab initio* методами поверхностях потенциальной энергии и дипольного момента бимолекулярных систем. В то время как расчеты поверхностей потенциальной энергии для бимолекулярных систем методами квантовой химии проводятся доста-

точно давно, *ab initio* расчеты поверхностей дипольного момента в литературе практически отсутствуют. Большая часть исследователей применяет дальнедействующие поверхности дипольного момента, рассчитанные на основе известных из эксперимента молекулярных постоянных. При высоких температурах зависимость интенсивности индуцированного поглощения от температуры в значительной степени определяется дипольным моментом на малых межмолекулярных расстояниях [9], которая может быть получена только из *ab initio* расчета.

Все полученные в настоящей работе дипольные поверхности впервые рассчитаны методами квантовой химии. Важной отличительной чертой настоящей работы является то, что в ней ставится задача расчета интенсивности индуцированного поглощения из первых принципов. В большинстве ранних работ ставилась лишь задача определения параметров межмолекулярного взаимодействия, позволяющих удовлетворительно описать доступные экспериментальные данные. Все проведенные расчеты интенсивности индуцированного поглощения базируются на *ab initio* поверхностях потенциальной энергии и дипольного момента. В настоящей работе не проводится подбор каких бы то ни было параметров для улучшения согласия полученных результатов с экспериментом. К настоящему времени существует лишь несколько работ, следующих подобной методологии, в которых рассматриваются относительно простые бимолекулярные системы. Настоящая работа существенно расширяет список систем, для которых имеются предсказания интенсивности индуцированного поглощения из первых принципов.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

В результате работы были впервые получены *ab initio* поверхности дипольного момента для систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$ , которые позво-

лили провести расчет спектральных моментов различных бимолекулярных полос поглощения данных систем. Рассчитанные температурные зависимости интегральной интенсивности индуцированного поглощения могут быть использованы в спектральных моделях атмосферы Земли и других планет. Особую значимость полученные результаты имеют при тех температурах, при которых отсутствуют экспериментальные данные. Одним из важнейших результатов работы является демонстрация эффективности использованных подходов для расчета характеристик индуцированных спектров. Разработанные методы могут быть применены другими авторами при решении аналогичных проблем. Использование результатов этой работы рекомендовано в научных коллективах, занимающихся атмосферной химией и спектроскопией: Институте спектроскопии РАН (Троицк), Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (Москва), Объединенном институте высоких температур РАН (Москва), Институте оптики атмосферы имени В. Е. Зуева СО РАН (Томск), Институте прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Санкт-Петербургском государственном университете.

## **Методология и методы исследования**

Методология настоящей работы была кратко описана выше. Процесс расчета интенсивности индуцированного поглощения состоит из нескольких этапов. На первом этапе производится расчет поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента исследуемой системы. В настоящей работе применялся метод CCSD(T) или его модификации. Полученные из квантово-химического расчета значения энергии и дипольного момента аппроксимируются гладкими зависимостями. Как правило, мы ограничивались рассмотрением лишь межмолекулярных степеней свободы бимолекулярной системы. На следующем этапе производится расчет температурной зависи-



мости заданной спектральной характеристики индуцированного поглощения. При этом используется полуклассический подход, состоящий в том, что движения, соответствующие межмолекулярным степеням свободы системы, рассматриваются в рамках классической механики. Это позволяет применить методы классической статистической физики к определению различных характеристик индуцированных спектров. На практике расчет сводится к вычислению многомерного интеграла по межмолекулярным координатам бимолекулярной системы. Для проведения вычислений были созданы специальные программы на языке программирования MATLAB. Описанным методом можно рассчитать различные свойства спектров индуцированного поглощения, такие как спектральные моменты колебательных и рототрансляционных индуцированных полос, вклад димеров в индуцированное поглощение и другие.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Впервые методом CCSD(T) рассчитаны поверхности дипольного момента систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$ . Продемонстрированы существенные различия между *ab initio* и дальнедействующим дипольным моментом на межмолекулярных расстояниях менее 4 Ангстрем.
2. Методом CCSD(T) рассчитаны поверхности потенциальной энергии бимолекулярных систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$ . Показано хорошее согласие полученных на основе потенциальных поверхностей вириальных коэффициентов с экспериментальными данными.
3. Впервые на основе анизотропных *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента получена температурная зависимость интегральной интенсивности индуцированного поглощения фундаментальных и обертоновых переходов мономеров в системах  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{-N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{-H}_2$ , а также температурная зависимость первого спектрально-го момента индуцированной рототрансляционной полосы  $\text{CO}_2$ . Хорошее согласие полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными обосновывает применимость полуклассических методов в подобных расчетах.

4. Рассчитана температурная зависимость константы равновесия образования димеров  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$  и продемонстрирована необходимость использования анизотропного межмолекулярного потенциала в подобных расчетах. Получен высотный профиль концентрации димеров  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$  в атмосфере Титана, а также их вклад в общее бимолекулярное поглощение метана в условиях атмосферы Титана.
5. Создана программа для расчета индуцированных спектров поглощения на основе классических траекторных расчетов. Проведены классические траекторные и квантовые расчеты рототрансляционных спектров газовых смесей  $\text{He-Ar}$  и  $\text{Ne-Ar}$ . Показано хорошее согласие полученных спектров с экспериментальными данными.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность получаемых результатов контролировалась на всех этапах работы. В расчетах поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента были использованы многократно апробированные в работах других авторов методы квантовой химии. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в систематическом согласии с существующими экспериментальными данными. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ: 3 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 5 тезисов докладов на конференциях. Основные результаты данной работы были представлены на Международных конфе-

ренциях: High Resolution Molecular Spectroscopy, 22nd Colloquium, Dijon, France, 29 August-02 September, 2011; XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2012, Зеленогорск, Россия, 2-7 июля 2012; International Workshop «Spectroscopy of methane and derived molecules for atmospheric and planetary applications», Dole, France, 26-28 November, 2012; High Resolution Molecular Spectroscopy 2013, Budapest, 25-30 August 2013; Spectroscopy and Molecular Dynamics at the Limit, Zurich, 11-13 September 2013; International symposium on CO<sub>2</sub> capture: Microscopic studies and applications, Marne-La-Valle, 18-20 September 2013.

## **Объем и структура диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 129 наименований, и приложения. Работа изложена на 118 листах и содержит 37 рисунков и 6 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** приводится обоснование актуальности темы исследования, обсуждается степень ее разработанности, формулируются цели и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, кратко описывается методология исследований, перечисляются положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** приводятся сведения о методах расчета поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента. Описана процедура проведения тестовых расчетов потенциальной энергии и дипольного момента в избранных конфигурациях бимолекулярного комплекса. Тестовые расчеты позволяют оптимизировать методику квантово-химического расчета для повышения точности результатов и экономии вычислительных ресурсов. За тестовыми расчетами следует массовый расчет поверхностей потенци-

альной энергии и дипольного момента на сетке из множества наборов координат бимолекулярного комплекса. На основе полученных значений потенциальной энергии и дипольного момента строятся аналитические представления поверхностей, имеющие непрерывную зависимость от координат комплекса. Данная схема расчета была применена нами для трех бимолекулярных систем:  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$ . Расчеты проводились методами MP2 и CCSD(T) для систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ , и методами CCSD(T)-F12a, CCSD(T)-F12b для системы  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$ . В настоящей работе впервые были получены *ab initio* поверхности дипольного момента для данных систем. Качество полученных поверхностей потенциальной энергии подтверждено хорошим согласием рассчитанного на их основе второго вириального коэффициента с экспериментом. На Рис. 1 приведены примеры рассчитанных зависимостей индуцированного дипольного момента системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  от межмолекулярного расстояния. Существенное расхождение полученных *ab initio* зависимостей с результатами расчета в дальнедействующем приближении на малых межмолекулярных расстояниях обосновывает необходимость использования методов квантовой химии для расчета поверхностей дипольного момента.

В **Главе 2** описаны методы, позволяющие рассчитать величину интенсивности индуцированного поглощения в рамках классической статистической физики. Обсуждаются преимущества и недостатки использованного полуклассического подхода. На основе полученных в предыдущем разделе поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента проводится расчет температурной зависимости интегральной интенсивности индуцированного поглощения в области фундаментальных и обертоновых переходов мономеров для систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$  (Рис. 2, 3). Для системы  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$  приводится температурная зависимость спектрального момента  $\gamma_1$  рототрансляционной полосы (Рис. 4). Все полученные температурные зависимости находятся в хорошем согласии с экспериментом. Важным результа-

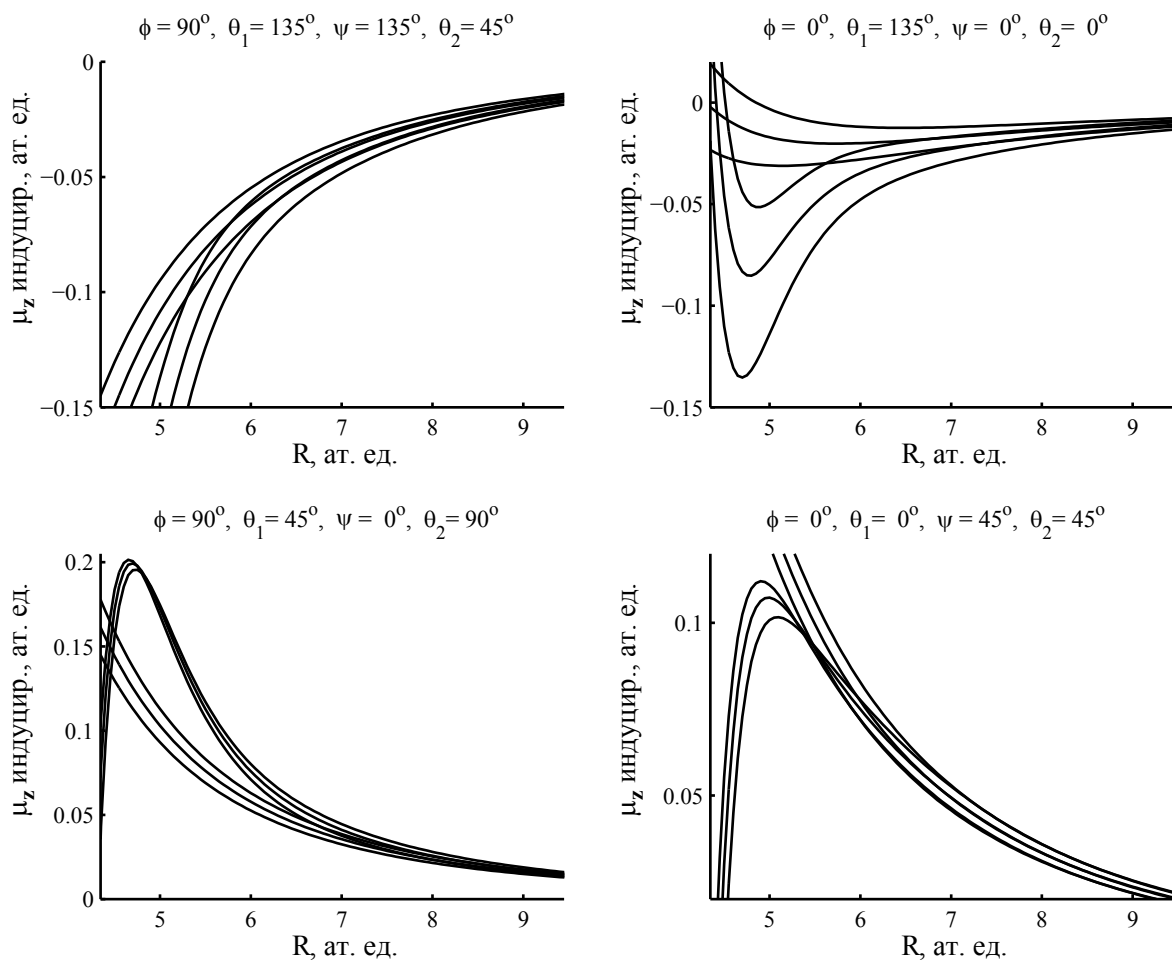


Рис. 1. Индуцированный дипольный момент комплекса  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в зависимости от межмолекулярного расстояния  $R$  в избранных угловых конфигурациях. Тонкие линии – результат расчета в дальнодействующем приближении, толстые линии – результат расчета методом  $\text{CCSD}(\text{T})$  в базисе aug-cc-pVTZ. Пунктирные линии соответствуют равновесной длине связи в молекуле азота, а сплошные линии – увеличенной и уменьшенной длине связи в молекуле азота. Информация о дипольном моменте для двух различных длин связи в молекуле азота позволяет оценить производную дипольного момента по нормальной колебательной координате в азоте, от которой зависит величина бимолекулярного поглощения в области фундаментального колебательного перехода.

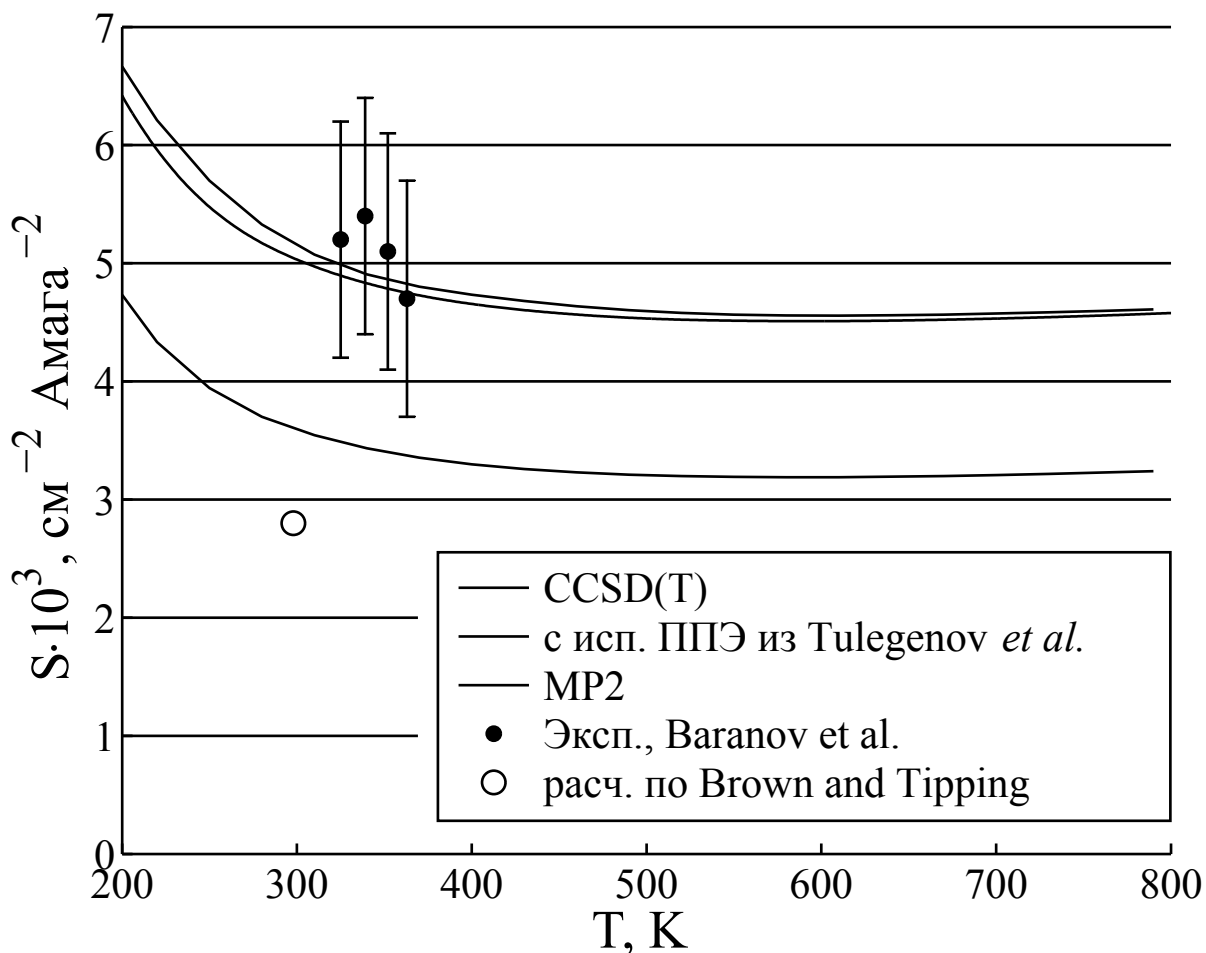


Рис. 2. Интегральная интенсивность индуцированного поглощения системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  на частоте фундаментального перехода молекулы азота в зависимости от температуры. Сплошная черная линия – результат расчета с использованием метода CCSD(T). Пунктирная линия – то же с использованием поверхности потенциальной энергии из работы [10] и полученной в настоящей работе дипольной поверхности. Пунктирная линия с точками – аналогичный расчет с использованием метода MP2. Черными кружками обозначены экспериментальные точки из [11]. Белым кружком обозначена интегральная интенсивность, рассчитанная по рисунку из работы [12].

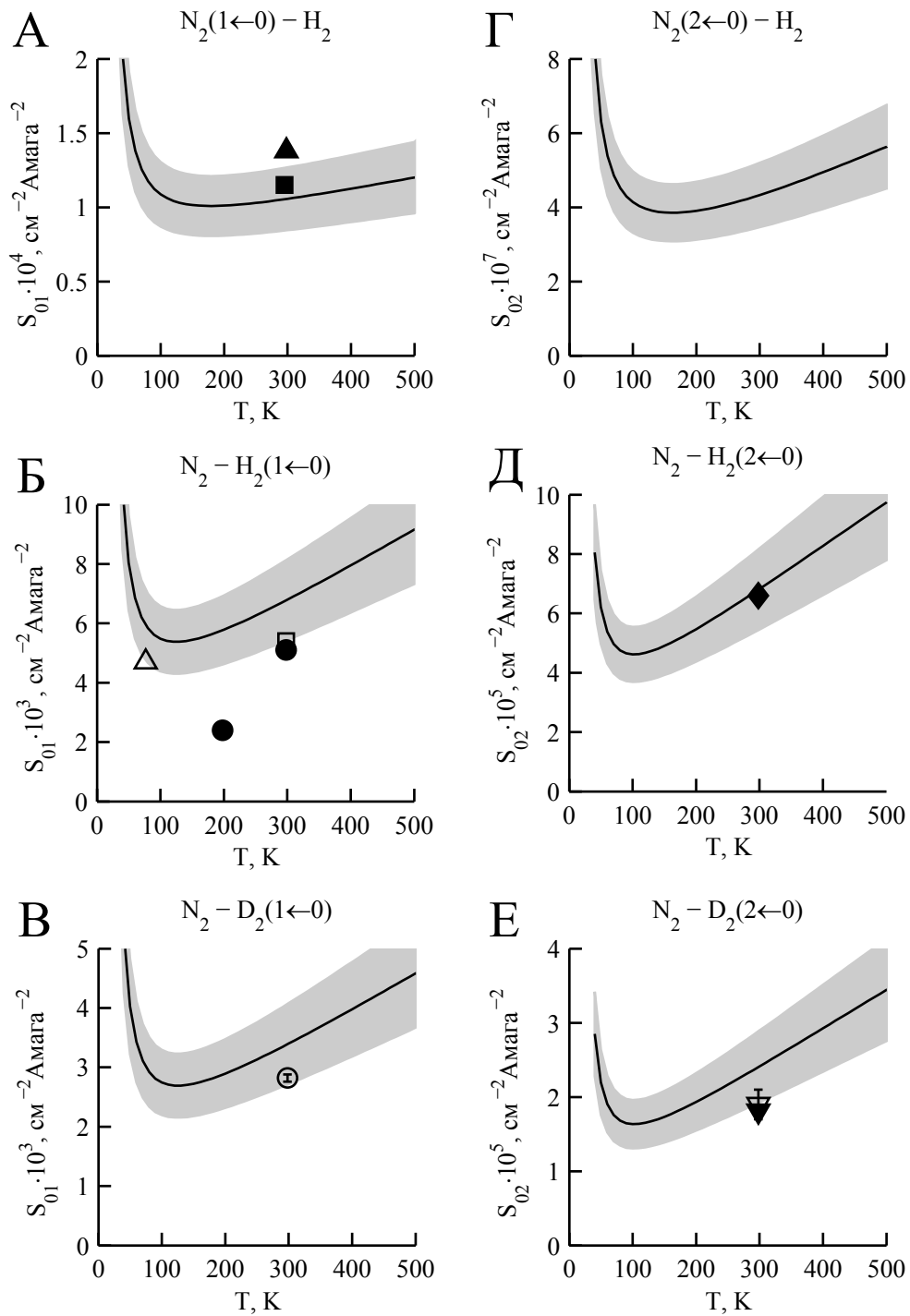


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности индуцированного поглощения в системах  $N_2-H_2$  и  $N_2-D_2$ . Черные линии показывают результат нашего расчета. Серая полоса показывает 20% отклонение от рассчитанных кривых. Точками показаны экспериментальные данные, полученные различными авторами.

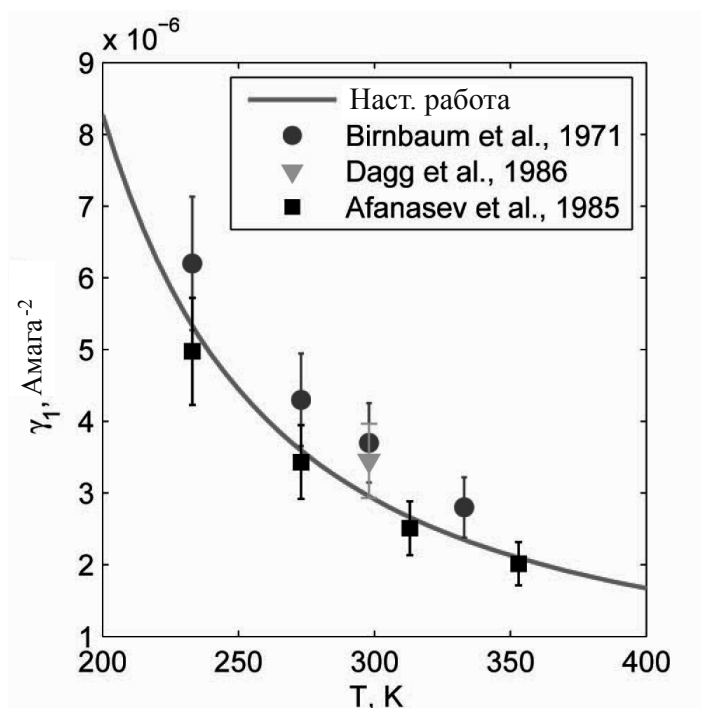


Рис. 4. Температурная зависимость спектрального момента  $\gamma_1$  рототрансляционной полосы в углекислом газе в зависимости от температуры. Сплошная линия – результат расчета, проведенного в настоящей работе, остальное – экспериментальные результаты различных авторов.

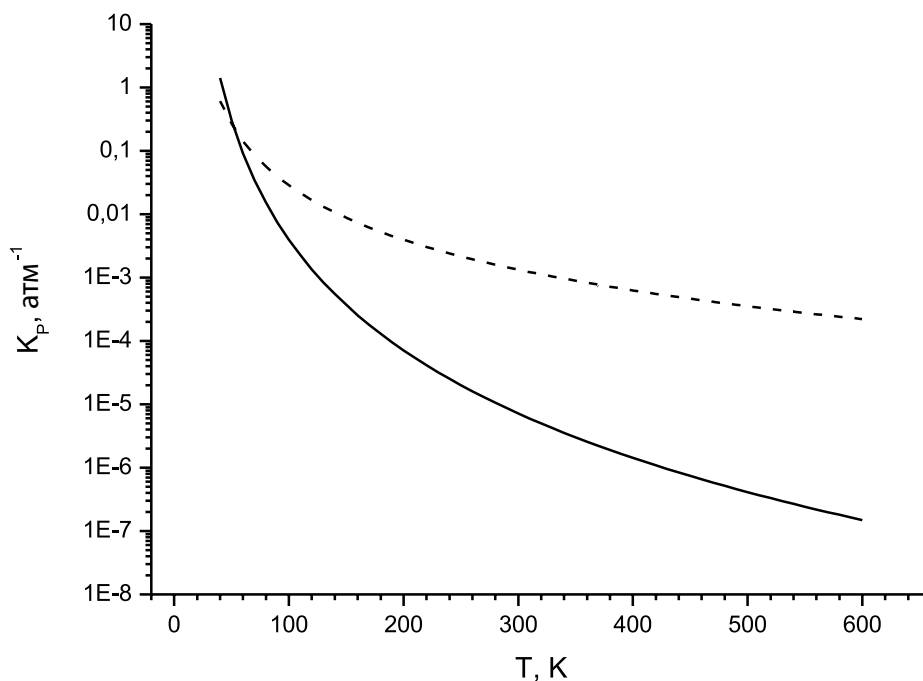


Рис. 5. Константа равновесия образования димеров  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$  в зависимости от температуры. Сплошная линия – константа, рассчитанная в настоящей работе на основе поверхности потенциальной энергии из [13]. Пунктирная кривая – константа равновесия из [14], рассчитанная с использованием изотропного потенциала.



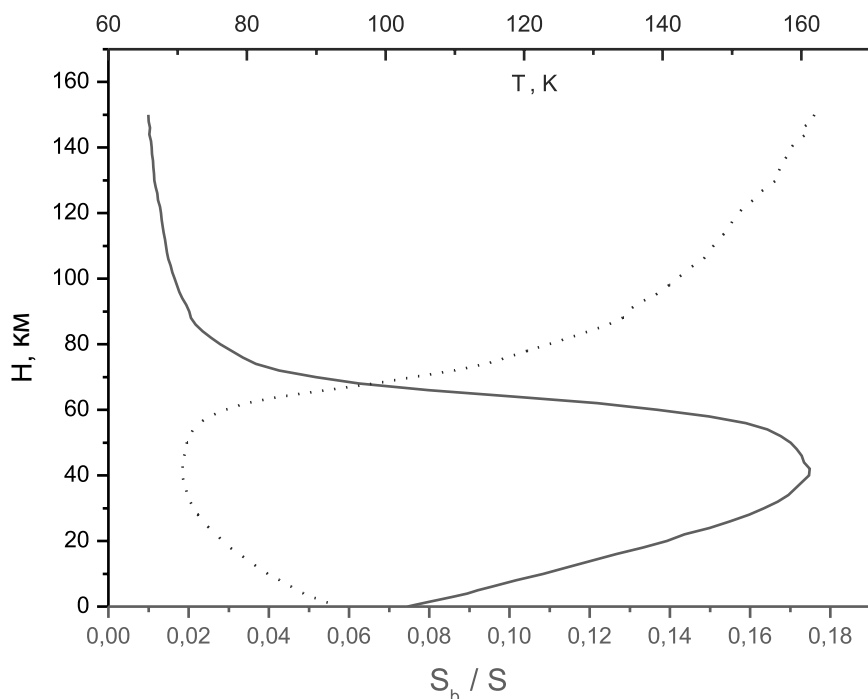


Рис. 6. Вклад димеров метана в индуцированное поглощение в зависимости от высоты над поверхностью Титана (сплошная линия). Расчет проводился на основе ППЭ из [13] и дальнедействующей дипольной поверхности. Пунктиром показана зависимость температуры атмосферы от высоты.

том данной части работы является наглядная демонстрация применимости описанных методик к расчету различных характеристик индуцированных спектров. Подходы, примененные в настоящей работе, могут быть рекомендованы при проведении аналогичных расчетов для других бимолекулярных систем.

В **Главе 3** описаны методы расчета доли связанных состояний среди всех парных состояний некоторой бимолекулярной системы. Здесь, как и в предыдущем разделе, используется полуклассический подход, в рамках которого часть степеней свободы системы рассматривается в рамках классической механики. Описанные подходы применены для оценки константы равновесия образования димеров  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$  в газообразном метане. В приложении к диссертации дан вывод формулы, по которой производился расчет константы равновесия образования димеров метана. В настоящей работе константа равновесия рассчитывалась на основе анизотропной по-

верхности потенциальной энергии из [13]. Полученная температурная зависимость константы равновесия образования димеров  $\text{CH}_4\text{--CH}_4$  представлена на Рисунке 5. Сравнение рассчитанной нами константы равновесия с аналогичным расчетом из [14] наглядно демонстрирует необходимость использования в подобных расчетах анизотропной поверхности потенциальной энергии. Полученные результаты использованы для оценки вклада димеров в общее индуцированное поглощение метана для условий атмосферы Титана. При этом использована дальнедействующая дипольная поверхность системы  $\text{CH}_4\text{--CH}_4$ . Обоснована возможность использования дальнедействующей дипольной поверхности при температурах, характерных для атмосферы Титана. Построен высотный профиль концентрации димеров метана и их вклада в бимолекулярное поглощение (Рис. 6).

В **Главе 4** описана процедура расчета индуцированного спектра бимолекулярной системы с использованием метода классических траекторных расчетов. Была создана программа на языке C++, реализующая рассмотренный алгоритм расчета индуцированного спектра. В качестве первого теста применимости созданной программы для нахождения индуцированного спектра поглощения бимолекулярной системы представлены результаты расчетов индуцированных рототрансляционных полос в газовых смесях инертных газов  $\text{He--Ar}$  и  $\text{Ne--Ar}$ . Получены волновые функции для рассматриваемых двухатомных систем с использованием программы, предоставленной Л. Фроммхольдом [7]. На их основе рассчитаны индуцированные рототрансляционные спектры методами квантовой механики. Проведено сравнение классических и квантовых спектров, показаны различия между ними.

## **ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

1. Показано, что метод CCSD(T) позволяет с высокой точностью рассчитать поверхности потенциальной энергии и дипольного момента си-

систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$ . Качество получаемых поверхностей потенциальной энергии подтверждается расчетом второго вириального коэффициента изучаемых систем, который находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

2. Установлено, что с помощью полуклассических методов можно рассчитать температурную зависимость интегральной интенсивности бимолекулярного поглощения систем с анизотропным потенциалом взаимодействия в хорошем согласии с экспериментальными данными. Необходимым условием данных расчетов является использование анизотропных *ab initio* поверхностей наведенного дипольного момента, которые были впервые рассчитаны в настоящей работе для систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$  методом CCSD(T).
3. Показано, что при расчете константы равновесия образования связанных многоатомных димеров в газе существенную роль играет использование анизотропного потенциала взаимодействия. Применение изотропного потенциала может привести к искажению величины константы равновесия на несколько порядков.
4. Выполнены полуклассические оценки вклада связанных димеров  $\text{CH}_4-\text{CH}_4$  в бимолекулярное поглощение газообразного метана в условиях, характерных для атмосферы Титана.
5. Разработана методика расчета столкновительно-индуцированных рототрансляционных спектров с использованием метода классических траекторий. В случае двухатомных систем получено хорошее согласие с экспериментальными данными и результатами квантового расчета. Данный подход может быть использован для более сложных бимолекулярных систем, для которых аккуратный квантовый расчет в настоящее время невозможен.

## Цитированная литература

1. Crawford M. F., Welsh H. L., Locke J. L. Infra-Red Absorption of Oxygen and Nitrogen Induced by Intermolecular Forces. // J. Phys. Rev. 1949. Vol. 75. P. 1607.
2. Shine K. P., Ptashnik I. V., Rädcl G. The water vapour continuum: brief history and recent developments // Surv. in Geophys. 2012. Vol. 33. Pp. 535–555.
3. Baranov Y. I., Lafferty W. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 $\mu\text{m}$  spectral region at temperatures from 311 to 363K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. Vol. 112, no. 8. Pp. 1304–1313.
4. Ptashnik I. V., McPheat R. A., Shine K. P. et al. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // J. Geophys. Research. 2011. Vol. 116. P. D16305.
5. Tretyakov M. Y., Serov E. A., Koshelev M. A. et al. Water Dimer Rotationally Resolved Millimeter-Wave Spectrum Observation at Room Temperature // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 110. P. 093001.
6. Rothman L. S., Gordon I. E., Barbe A. et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. Vol. 110. Pp. 533–572.
7. Frommhold L. Collision-induced absorption in gases. Cambridge University Press, 2006. 448 pp.
8. Lokshtanov S. E., Bussery-Honvault B., Vigasin A. A. Extensive ab initio study of the integrated IR intensity in the N<sub>2</sub> fundamental collision-induced band. // J. Mol. Phys. 2008. Vol. 106. Pp. 1227–1231.
9. Vigasin A. On the temperature variations of the integrated absorption intensity in the oxygen fundamental // J. Mol. Spectr. 2004. Vol. 224. Pp. 185–187.
10. Tulegenov A. S., Wheatley R. J., Hodges M. P., Harvey A. H. Intermolecular potential and second virial coefficient of the water-nitrogen complex. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 094305.
11. Baranov Y. I., Buryak I., Lokshtanov S. et al. H<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> collision-induced absorption band intensity in the region of the N<sub>2</sub> fundamental: *ab initio* investigation of its temperature dependence and comparison with laboratory data // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 2012. Vol. 370. Pp. 2691–2709.

12. Brown A., Tipping R. Collision-induced absorption in dipolar molecule-homonuclear diatomic pairs. // Weakly interacting molecular pairs: Unconventional absorbers of radiation in the atmosphere / Ed. by C. Camy-Peyret, A. Vigasin. Dordrecht: Kluwer, 2003. Pp. 93–99.
13. Hellmann R., Bich E., Vogel E. Ab initio intermolecular potential energy surface and second pressure virial coefficients of methane // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128. Pp. 214303–214303.
14. Stogryn D. E., Hirschfelder J. O. Contribution of bound, metastable, and free molecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 31. Pp. 1531–1545.

### Список публикаций по теме диссертации

- 1 Baranov Y., Buryak I., Lokshtanov S., Lukyanchenko V., Vigasin A. H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> collision-induced absorption band intensity in the region of the N<sub>2</sub> fundamental: Ab initio investigation of its temperature dependence and comparison with laboratory data. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2012. Vol. 370. Pp. 2691–2709.
- 2 Buryak I., Lokshtanov S., Vigasin A. CCSD(T) potential energy and induced dipole surfaces for N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>): Retrieval of the collision-induced absorption integrated intensities in the regions of the fundamental and first overtone vibrational transitions. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137. P. 114308.
- 3 Buryak I., Kalugina Y., Vigasin A. Ab initio and multipolar characterization of the induced dipole surface for CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> : Application to dipole-forbidden absorption in the Titan's atmosphere. // J. Mol. Spectr. 2013. Vol. 291. Pp. 102–107.
- 4 Baranov Y., Buryak I., Lokshtanov S., Vigasin A. Ab initio characterization and FTIR observations of the integrated intensity of absorption of N<sub>2</sub> fundamental induced by collisions with H<sub>2</sub>O. // The Twenty-second Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France, 29 August–02 September, 2011. P. 67.
- 5 Buryak I., Lokshtanov S., Vigasin A. Ab initio calculation of the N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> integrated intensity of collision-induced absorption in the region of vibrational transitions. // XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2012, Зеленогорск, Россия, 2–7 июля 2012. Abstracts of Reports. P. 141.

- 6 Vigasin A., Buryak I., Kalugina Yu. In search of dimers in methane-reach atmospheres. // International Workshop «Spectroscopy of methane and derived molecules for atmospheric and planetary applications», Dole, France, 26-28 November, 2012. Book of Abstracts. G2-5. P. 18.
- 7 Buryak I., Kalugina Yu., Vigasin A. Temperature variations of the CO<sub>2</sub> interaction-induced rototranslational absorption derived from CCSD(T) potential energy and induced dipole moment surfaces // The Twenty-third Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy 2013, Budapest, 25-30 August, 2013. Book of Abstracts. P. 118.
- 8 Buryak I., Kalugina Yu., Vigasin A. New ab initio potential energy and induced dipole moment surfaces of CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> weakly bound complex // Leopoldina-Symposium «Spectroscopy and Molecular Dynamics at the Limit», ETH Zurich, September 11–13, 2013. P-31.

---

Заказ № 66-Р/01/2014 Подписано в печать 31.01.14 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,0

---



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76  
*[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; e-mail: [info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)*

