

01

Квантово-химические расчеты электрооптических свойств углекислого газа, ответственных за комбинационное рассеяние с изменением колебательной четности

© А.П. Коузов¹, Д.Н. Чистиков², А.А. Финенко^{2,3}¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия² Институт атмосферной физики им. А.М. Обухова РАН,
Москва, Россия³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

e-mail: a.kouзов@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2025 г.

В окончательной редакции 15.03.2025 г.

Принята к публикации 18.03.2025 г.

Используя различные вычислительные схемы программного пакета DALTON, были рассчитаны производные диполь-квадрупольной ($\hat{A}$) и диполь-магнитный диполь ($\hat{G}$) поляризуемостей по антисимметричной валентной координате CO_2 . При этом производная $\hat{G}$ вычислена впервые, а полученные декартовы компоненты $\hat{A}$ хорошо согласуются с наиболее точными литературными значениями. Используя величины этих электрооптических параметров, количественно оценена интенсивность запрещенной в комбинационном рассеянии (КР) колебательной полосы $\nu_3 \text{ CO}_2$, что указывает на ведущую роль магнитных эффектов. Эти расчеты могут быть использованы для обнаружения и количественной интерпретации КР нового типа, приводящего к изменению колебательной четности.

Ключевые слова: молекулярная электрооптика, запрещенные колебательные спектры КР углекислого газа.

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60911.7592-25

Введение

Новые данные о малоизученных электрооптических свойствах молекул дают возможность более детального изучения молекулярной структуры и могут стимулировать развитие методов квантовой химии. Таковыми являются свойства, обуславливающие слабое взаимодействие молекул с магнитной составляющей электромагнитной волны, а также с градиентом ее электрической компоненты. Взаимодействие (Е2) градиента с молекулярным квадруполем индуцирует интенсивность поглощения, которая по сравнению с интенсивностями, обусловленными электрическими дипольными (Е1) эффектами, описывается малым безразмерным отношением $\chi_\lambda^2 \equiv (2\pi a/\lambda)^2$, где a есть молекулярный диаметр, а λ — длина световой волны. По грубой оценке это отношение для волн видимого и ближнего ИК диапазонов равно 10^{-8} – 10^{-7} . Очевидно, что Е2-поглощение сильно ослабляется с уменьшением частоты и его детектирование, особенно в ИК диапазоне, требует использование очень больших световых трасс. Такое поглощение было открыто Герцбергом [1] на обертоновых колебательных переходах в газообразном водороде, лежащих в ближнем ИК диапазоне. За этим открытием последовали многочисленные атмосферные и лабораторные измерения (например, [2–4]) и работы, использующие внутрирезона-

торную спектроскопию (см. [5] и содержащиеся там ссылки).

Магнитное (М1) поглощение характеризуется другим параметром малости $\chi_m^2 \equiv (v/c)^2$, где v есть скорость орбитирующего электрона, и детектирование становится возможным даже в микроволновой области [6]. В среднем ИК диапазоне линии колебательно-вращательных магнитных переходов недавно наблюдались [7] в полосе поглощения $\nu_2 + \nu_3 \text{ CO}_2$ атмосферы Марса и были отождествлены [8] наряду с сопутствующими Е2-линиями этой полосы.

В течение долгого времени предполагалось, что интенсивность КР для оптически неактивных молекул целиком обязана Е1-Е1-вкладам. Уточнение требует одновременного учета как Е2-, так и М1-взаимодействий и приводит к КР-амплитудам, пропорциональным χ_λ и являющимися линейными комбинациями двух полностью анизотропных тензоров смешанного типа — (Е1-Е2) (электрический) диполь-(электрический) квадрупольной поляризуемости $\hat{A}(\omega)$ и (Е1-М1) (электрический) диполь-(магнитный) дипольной поляризуемости $\hat{G}(\omega)$. Для centrosymmetric молекул наличие таких тензоров приводит к появлению аномальных переходов с изменением колебательной четности, строго запрещенных в случае Е1-Е1-поляризуемостей.

Тензоры $\hat{A}(\omega)$ и $\hat{G}(\omega)$ в случае хиральных молекул имеют изотропную компоненту, которая играет ключе-

вую роль в оптической активности, и по этой причине привлекала внимание большого числа исследователей (см. книгу [9]). Для оптически неактивных молекул такие тензоры полностью анизотропны и могут проявляться в эффектах двулучепреломления, индуцированного градиентом электрического поля [10,11], и в линейном эффекте электрического поля на интенсивность рассеянного света [12]. Последний эффект может проявляться у всех молекул, но до сих пор не был зарегистрирован, а эффект индуцированного двулучепреломления существует только у полярных молекул, таких как СО, для которой тензоры $\hat{A}(\omega)$ [13–16] и $\hat{G}(\omega)$ [14,16,17] были получены *ab initio*. Для сверки с существующими данными по СО мы также рассчитали оба тензора, включая их зависимость от длины связи.

До сих пор экспериментальные данные по М1- и Е2-кладам в интенсивность обычного КР отсутствуют, однако теоретические аспекты этой проблемы были изучены [18,19]. В работе [19] дифференциальные сечения КР были выражены через Е1-Е2- и Е1-М1-поляризуемости, что решает задачу расчета интенсивностей.

Объектом данной работы является центросимметричная линейная молекула СО₂, для которой оба тензора Е1-Е2 и Е1-М1 исчезают как в равновесной конфигурации, так и при полносимметричных смещениях атомов кислорода, и следовательно, только производные по антисимметричным колебательным координатам представляют интерес для эффекта изменения колебательной четности. Используя ограниченный базис, производные $\hat{A}$ для антисимметричных мод ν_2 и ν_3 были впервые рассчитаны методом самосогласованного поля [20,21]. Хаскопулос и Марулис [22] методом MP2 с расширенным базисом получили существенно более точные значения производной $\hat{A}$ по координате ν_3 . Однако аналогичные данные о тензоре $\hat{G}$ для СО₂ отсутствуют и их расчет является целью данной работы. Используя программный пакет DALTON [23], мы также рассчитали величину ν_3 -производной поляризуемости $\hat{A}$.

Базируясь на этих данных, нами были определены интегральные сечения КР для антисимметричной валентной моды СО₂, которые могут быть ориентиром для экспериментального обнаружения нового эффекта изменения колебательной четности. Отметим, что алгебраическая часть расчетов существенно упрощается использованием техники неприводимых сферических тензоров (НСТ) [24].

1. Теория

1.1. Тензор Е1-М1

Для расчета интенсивности нужно разделить молекулярные и волновые характеристики в выражении для амплитуды КР-перехода, после чего она приобретает

вид [19]

$$T_{fi}^{E1-M1} = -i\sqrt{2} \times \sum_r \left(P_{12}^{(r)}, \sum_k \left[\frac{\{d_{ki}^{(1)} \otimes m_{fk}^{(1)}\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} - \omega_1)} + \frac{\{d_{fk}^{(1)} \otimes m_{ki}^{(1)}\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} + \omega_2)} \right] \right) - \left(P_{21}^{(r)}, \left[\frac{\{d_{ki}^{(1)} \otimes m_{fk}^{(1)}\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} + \omega_2)} + \frac{\{d_{fk}^{(1)} \otimes m_{ki}^{(1)}\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} - \omega_1)} \right] \right), \quad (1)$$

где $d^{(1)}(=\mathbf{d})$ и $m^{(1)}(=\mathbf{m})$ есть соответственно электронный дипольный и магнитный моменты; НСТ $P_{12}^{(r)} = \{e_1^{(1)} \otimes \{e_2^{*(1)} \otimes n_2^{(1)}\}^{(r)}\}$ и $P_{21}^{(r)} = \{e_2^{*(1)} \otimes \{e_1^{(1)} \otimes n_1^{(1)}\}^{(r)}\}$, характеризующие электромагнитное поле, построены на ортах, описывающих поляризацию фотонов ($e_k^{(1)} = \mathbf{e}_k$) и их волновые векторы ($n_k^{(1)} = \mathbf{n}_k$); $\otimes$ есть знак свертки двух НСТ в третий. Четверо слагаемых в правой части выражения (1) отвечают четырем диаграммам Фейнмана, описывающим различные временные последовательности мгновенных взаимодействий молекула-поле [25]. Так, первое слагаемое связано с ситуацией, когда фотон 1 поглощается первым из-за взаимодействия Е1, после чего фотон 2 излучается из-за связи М1, а первое слагаемое с отрицательным знаком есть результат Е1-излучения фотона 2 и последующего поглощения фотона 1 из-за магнитного взаимодействия М1. В рассматриваемом ниже нерезонансном случае работает приближение Плачека и амплитуда (1) может быть выражена [26] через матричный элемент $T_{FI}^{E1-M1} = \langle F | T_{el}^{E1-M1} | I \rangle$ колебательного перехода $I \rightarrow F$ внутри основного электронного состояния $g = i = f$, а молекулярные НСТ получаются суммированием по виртуальным электронным состояниям с фиксированными положениями ядер. При этом частоты фотонов ω_1 и ω_2 можно заменить на среднюю частоту $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2$ без ущерба точности.

Матричные элементы вектора $\mathbf{d}$, входящие в (1), соосны с элементами электронного импульса $\mathbf{p}$; матричные элементы $\mathbf{m}$ и орбитального момента $[\mathbf{p} \times \mathbf{r}]$ также соосны друг другу и, очевидно, ортогональны элементам $\mathbf{p}$ (а следовательно, и $\mathbf{d}$). Из этого следует, что скалярное слагаемое с $r = 0$ в (1) обращается в нуль.

Ведущий вклад в магнитную амплитуду обеспечивает векторное слагаемое с $r = 1$. Поскольку НСТ ранга 1, построенные на векторах $\mathbf{d}$ и $\mathbf{m}$, пропорциональны их векторным произведениям [24], мы приходим к следующему выражению:

$$T_{el}^{E1-M1}(r=1) = \sum_k \left(\mathbf{P}_{12}, \left\{ \frac{[\mathbf{d}_{kg} \times \mathbf{m}_{gk}]}{\hbar(\omega_{ki} - \omega)} + \frac{[\mathbf{d}_{gk} \times \mathbf{m}_{kg}]}{\hbar(\omega_{ki} + \omega)} \right\} \right) - \left(\mathbf{P}_{21}, \left\{ \frac{[\mathbf{d}_{kg} \times \mathbf{m}_{gk}]}{\hbar(\omega_{ki} + \omega)} + \frac{[\mathbf{d}_{gk} \times \mathbf{m}_{kg}]}{\hbar(\omega_{ki} - \omega)} \right\} \right), \quad (2)$$

где $\mathbf{P}_{12} = -[\mathbf{e}_1 \times [\mathbf{e}_2^* \times \mathbf{n}_2]] = \frac{1}{2}(\mathbf{n}_2(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2^*) + \mathbf{e}_2^*(\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_2))$, $\mathbf{P}_{21} = \frac{1}{2}(\mathbf{n}_1(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2^*) + \mathbf{e}_1(\mathbf{e}_2^*, \mathbf{n}_1))$. Благодаря эрмитовости $\mathbf{d}$ и $\mathbf{m}$, мы имеем

$$[\mathbf{d}_{kg} \times \mathbf{m}_{gk}] \equiv [\mathbf{d}_{gk} \times \mathbf{m}_{kg}]^*, \quad (3)$$

и поэтому выражение (2) приобретает вид

$$T_{el}^{E1-M1}(r=1) = 2 \sum_k \left\{ \left(\pi_+, \frac{\omega_{kg} \text{Re}[\mathbf{d}_{kg} \times \mathbf{m}_{gk}]}{\hbar(\omega_{kg}^2 - \omega^2)} \right) - i \left(\pi_-, \frac{\omega \text{Im}[\mathbf{d}_{kg} \times \mathbf{m}_{gk}]}{\hbar(\omega_{kg}^2 - \omega^2)} \right) \right\}, \quad (4)$$

где $\pi_{+-} = \mathbf{P}_{12} \pm \mathbf{P}_{21}$. Магнитный диполь $\mathbf{m}$ содержит действительные операции с электронными волновыми функциями и мнимую единицу в качестве общего множителя, так что, если $|k\rangle$ есть действительная величина, то $\mathbf{m}|k\rangle$ является мнимой. Далее предположим, что основное состояние g синглетно. Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то виртуальные состояния k в (4) также синглетны, но могут быть N -кратно вырожденными и описываться в общем случае набором комплекснозначных функций $|k_\alpha\rangle$ $\alpha = 1, 2, \dots, N$. В этом случае вклад в (4) от состояний k дается проектором $P_k = \sum_\alpha |k_\alpha\rangle\langle k_\alpha|$, который не меняет свой вид при унитарном преобразовании $\hat{U}$ от $|k_\alpha\rangle$ к базисному набору из взаимно ортогональных действительных функций $|k_{\beta'}\rangle$:

$$P_k = \sum_{\alpha\beta'\beta''} |k_{\beta'}\rangle U_{\beta'\alpha} U_{\alpha\beta''}^* \langle k_{\beta''}| = \sum_{\beta'} |k_{\beta'}\rangle\langle k_{\beta'}|. \quad (5)$$

По этой причине вклады от вырожденных виртуальных состояний можно связать с действительными волновыми функциями. Также если вырождено начальное состояние g , то может быть использовано аналогичное унитарное преобразование, не меняющее выражение (4), и усреднение по набору $|g_\alpha\rangle$ может быть заменено на усреднение по набору действительных функций $|g_{\alpha'}\rangle$. При учете вышесказанного слагаемое (4), пропорциональное π_+ , исчезает, а оставшееся слагаемое с множителем π_- в точности воспроизводит результат работы [19].

1.2. Тензорные инварианты

1.2.1. E1-M1-поляризуемость. Для линейной молекулы произвольный НСТ $B^{(r)}$ ранга r в лабораторной системе (ЛС) отсчета можно записать как

$$B_\sigma^{(r)} = B_r C_\sigma^{(r)}(\Omega), \quad (6)$$

где $C_\sigma^{(r)}(\Omega)$ есть модифицированная сферическая гармоника [24], а B_r есть скалярный множитель, который можно представить как линейную комбинацию (инвариант) декартовых компонент тензора $\hat{B}$, определенных в молекулярной системе (МС) отсчета. Направляя в МС ось Oz вдоль оси молекулы, имеем $B_r = B_0^{(r)}$.

Для нахождения амплитудного фактора G_1 нужно записать $G_0^{(1)}$ в виде линейной комбинации произведений сферических компонент $\mathbf{d}$ и $\mathbf{m}$, затем выразить их через декартовы компоненты и учесть, что из-за симметрии лишь пара компонент декартова тензора $\hat{G}$ отлична от нуля в МС:

$$G_{xy} = -G_{yx} = -2\omega \sum_k \frac{\text{Im}(d_{xkg} m_{ykg})}{\hbar(\omega_{kg}^2 - \omega^2)}. \quad (7)$$

Результат показывает, что $G^{(1)}$ ведет себя в ЛС как полярный вектор с длиной $G_1 = -\sqrt{2}G_{xy}$. Очевидно, что правила отбора для вращательных степеней свободы и контур E1-M1-полосы такие же, как у параллельных полос поглощения линейных молекул.

Удобно также ввести редуцированный E1-M1-тензор $\hat{g} = \hat{G}/\omega$, имеющий ту же размерность (L^4), что и E1-E2-поляризуемость. В случае, когда ω мала по сравнению с электронными частотами, $\hat{g}(\omega)$ подобно остальным электронным поляризуемостям имеет слабую положительную дисперсию.

Для полноты следует рассмотреть также НСТ ранга $r = 2$. Опуская для краткости электронные квантовые числа, после простых преобразований [24] структура числителей в правой части (1) приобретает вид

$$\{d^{(1)} \otimes m^{(1)}\}_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}}[-(\mathbf{d}, \mathbf{m}) + 3d_z m_z]. \quad (8)$$

Благодаря ортогональности $\mathbf{d}$ и $\mathbf{m}$ и осевой симметрии оба слагаемых в квадратных скобках обращаются в нуль, равно как и сам тензор $G^{(2)}$.

1.2.2. E1-E2-поляризуемость. В этом случае вектор дипольного момента свертывается с квадрупольным моментом (НСТ ранга 2), образуя либо вектор ($A^{(1)}$), либо НСТ ранга 3 ($A^{(3)}$). Их инварианты имеют вид

$$A_1 = -\sqrt{\frac{2}{5}}(A_{z,zz} + 2A_{x,zx}),$$

$$A_3 = \sqrt{\frac{3}{5}}(A_{z,zz} - 4A_{x,zx}/3).$$

Декартовы компоненты этого тензора, известные для CO [13,16,17,27] и CO₂ [21,22], были также рассчитаны в настоящей работе с использованием различных модификаций программного пакета DALTON [23]. В то время как CO обладает ненулевыми величинами A_1 и A_3 при любой длине связи, их значения для CO₂ при равновесной конфигурации равны нулю, так что лишь первые производные $A_{z,zz}$ и $A_{x,zx}$ по координате v_3 представляют для нас интерес.

2. Расчетные методы

Все расчеты в данной работе использовали пакет DALTON [23,28]. При этом колебательные матричные элементы A для CO₂ были получены в статическом пределе ($\omega = 0$), а $\hat{G}$ -тензор был рассчитан при

$\omega = 2.47 \text{ eV} = 0.090771 \text{ a.u.} = 19922 \text{ cm}^{-1}$, поскольку он становится исчезающе малым при стремлении ω к нулю. В случае СО мы сопоставили наши значения с данными расчетов Шатца и Кедзиора [17] и дополнительно проверили согласие с ними при частоте, уменьшенной в два раза. Как и в работе [22], мы приводим данные по зависимости обоих тензоров CO_2 от антисимметрического смещения $\Delta R = R_1 - R_2$, считая, что Oz направлена от атома 2 к атому 1, а R_1 и R_2 есть длины связей С-О. Полученные компоненты диполь-квадрупольного тензора были сравнены с характеристиками E1-E2-поляризуемости, рассчитанной Хаскопулосом и Марулисом [22]. Далее была рассчитана диполь-магнитная поляризуемость СО и результаты были сопоставлены с опубликованными данными [16,17]. Мы приводим также впервые рассчитанные значения производных $\hat{G}$ по ν_3 -координате CO_2 .

Сходимость расчетов матричных элементов тензора $\hat{A}$ была изучена с помощью расширенных корреляционно-согласованных базисов Данинга как стандартных (aug-ss-pVXZ), так и с включением функций валентного остова (aug-ss-pCVXZ) [29–31]. Вначале был использован метод Хартри-Фока, позволяющий аналитически рассчитать производные до второго порядка. В случае MP2 нужная нам поляризуемость рассчитывалась как конечная разность при двух значениях напряженностей и использовалось слабое однородное поле $F = 0.01 \text{ e/a}_0^2$. Для расчетов поляризуемостей с применением метода CCSD использовалась расчетная схема линейного оклика [32]. При этом рассчитанные свойства выражаются как *орбитально-нерелаксированные* (*orbital-unrelaxed*) производные энергии (см. руководство DALTON 1, гл. 33.3 [33]). Производные поляризуемостей по ΔR вычислялись при помощи метода конечных разностей с шагом $10^{-2} a_0$ и с использованием равновесных длин связей С-О, равных $1.1614 \text{ \AA}$ [34]. В табл. 1 приведены значения производных компонент статической поляризуемости $A_{z,zz}$ и $A_{x,zx}$, демонстрирующих высокую чувствительность к электронной корреляции. Более того, эти компоненты, особенно $A_{x,zx}$, обнаруживают довольно медленную сходимость при увеличении базисного набора. Подобное поведение отмечалось ранее для СО [17]. Стоит также отметить, что добавление функций валентного остова весьма слабо отражалось на результатах расчета. В общем можно констатировать, что найденные с большим базисом компоненты $\hat{A}$ -тензора находятся в хорошем согласии с данными расчетов Хаскопулоса и Марулиса [22].

Для учета влияния электронной корреляции на динамический $\hat{G}$ -тензор был применен метод поляризационного пропагатора (SOPPA) [23]. Для обеспечения точности результатов была проведена проверка сходимости по расширенным корреляционно-согласованным базисам. Ось Oz была ориентирована от С-атома к О-атому. Результаты для молекулы СО, полученные в ходе расчетов (табл. 2), полностью согласуются с данными,

Таблица 1. Производные (в a_0^3) диполь-квадрупольной поляризуемости CO_2 по антисимметричной координате ΔR

Метод	Базис	$(dA_{z,zz}/\Delta R)_e$	$(dA_{x,zx}/\Delta R)_e$
SCF	ADZ	17.894	12.283
	ATZ	19.292	14.367
	AQZ	19.662	15.205
MP2	ADZ	21.733	13.615
	ATZ (ACTZ)	23.055	15.912 (15.934)
	AQZ (ACQZ)	23.340	16.862 (16.938)
	A5Z (AC5Z)		17.107 (17.103)
CCSD	A6Z		17.198
	ADZ	21.233	13.572
	ATZ	22.383	15.205
	AQZ		16.287
SCF	A5Z		16.353
MP2	[7s5p4d2f]	19.7 ^a	15.5 ^a
	[7s5p4d2f]	23.6 ^a	17.7 ^a

Примечание. ^a Теоретические значения из работы [22].

Таблица 2. Производные $(dG_{x,y}/dR)_e$ поляризуемости E1-M1 СО (а.у.), найденные при двух энергиях фотона

Энергия, eV		1.24	2.47
Метод	Базис		
RHF/Lon ^b	ATZ	−0.694	−1.599
RHF/Lon ^{a,b}	ATZ	−0.69	−1.6
SOPPA/MP2	ATZ	−0.514	−1.227
SOPPA/MP2 ^a	ATZ	−0.51	−1.23

Примечание. ^a Значения из работы [17]. ^b Использованы калибровочно-инвариантные лондоновские орбитали [35].

Таблица 3. Производные $(dG_{xy}/d\Delta R)_e$ CO_2 (в а.у.), рассчитанные при энергии фотона 2.47 eV

Базис	ADZ	ATZ	AQZ
Метод			
RHF	−1.51	−1.73	−1.79
RHF/Lon ^a	−1.56	−1.75	−1.80
MP2/SOPPA	−2.44	−2.65	−2.68
CCSD/SOPPA	−2.37	−2.62	−2.67

Примечание. ^a Использованы калибровочно-инвариантные орбитали Лондона [35].

ранее опубликованными Шатцем и Кедзиорой [17], которые использовали аналогичный метод.

Однако первый SCF-расчет по теории возмущений [16] с ограниченным базисом дал величину $g_{xy} = 8.0 a_0^4$, которая примерно в два раза меньше значения SOPPA и к тому же имеет противоположный знак¹. Следует также

¹ Поскольку в работе Амоса [16] не указано направление оси Oz, можно предположить, что несовпадение знаков g_{xy} [16] с нашей работой и с расчетами [17] вызвано разным выбором направления оси Oz. Однако все расчеты поляризуемости E1-E2 [13,16,17], которая

Таблица 4. Рассчитанные (MP2/SOPPA с базисом AQZ) производные и колебательные матричные элементы (в a_0^4) инвариантов смешанных поляризуемостей CO_2 и их вклады (I_r) в интегральную интенсивность КР (в a_0^6) полосы ν_3

$(dg_{x,y}/d\Delta R)_e$	$(dA_{x,zz}/d\Delta R)_e$	$dA_{x,zz}/d\Delta R)_e$
-18.5	23.3; 23.6 ^a ; 19.7 ^b ; 17.0 ^c	16.9; 17.7 ^a ; 15.5 ^b ; 6.5 ^c
$\langle I g_1 F\rangle$	$\langle I A_1 F\rangle$	$\langle I A_3 F\rangle$
-2.98	-3.87; -4.00 ^a ; -2.04 ^b	0.07; 0.00 ^a ; 0.70 ^b
$10^6 \times I_1^{E1-M1}$	$10^6 \times I_1^{E1-E2}$	$10^6 \times I_3^{E1-E2}$
1.74	0.14	0.00

Примечание. ^a [22] MP2, ^b [22] SCF, ^c [21] SCF.

заметить, что величины статической диполь-дипольной E1-E1-поляризуемости CO_2 , полученные в рамках расчета SCF, слабо чувствительны к увеличению базиса (как следует из сравнения результатов [16] и [17,13]). Однако учет электронной корреляции с использованием метода SOPPA приводит к увеличению расчетных значений на 10%, делая их весьма близкими к данным Марулиса [13], полученным методами MP4 и CCSD(T). Похожие результаты характерны и для статической E1-E2-поляризуемости, а для (динамической) E1-M1-поляризуемости учет электронной корреляции становится определяющим.

Производная g_1 по ν_3 -координате CO_2 была вычислена впервые (табл. 3,4). В табл. 4 представлены значения (в a_0^4) производных по ΔR как для g_1 , так и для A_1 и A_3 . Там же приведены и соответствующие матричные элементы колебательного перехода $0^000 \rightarrow 0^001$, которые в гармоническом приближении получаются умножением производных по ΔR на коэффициент $\alpha = 0.1516 a_0$ [36]. По сравнению со случаем CO SCF-производные $dA/d\Delta R$ становятся более чувствительными к размерности базиса, оставаясь примерно на 10% меньше MP2-результатов данной работы (SOPPA, DALTON) и работы [22] (GAUSSIAN 98); последние весьма близки друг к другу.

3. Интенсивность комбинационного рассеяния с изменением колебательной четности

Для количественных оценок интенсивности этого нового эффекта мы использовали выражения работы [19] для сечений $q_2^{-4} \partial \sigma_{FI} / \partial \Omega$ КР E1-E2- и E1-M1-типов,

также чувствительна к такому выбору, дают схожие результаты как по знаку, так и по величине, что подтверждает вывод Марулиса [13] об относительно слабом влиянии размерности базиса на значение E1-E2-тензора CO . По всей видимости, расхождения между g_{xy} , полученными в [16] и методом SOPPA (эта работа и [17]), отражают сильное увеличение чувствительности результатов к размерности базиса при переходе от E1-E2- к E1-M1-поляризуемости.

рассчитанных на единичный телесный угол и проинтегрированных по частоте. Для обоих вкладов сечения выражаются через соответствующий матричный элемент колебательного перехода $|I\rangle = |0^000\rangle \rightarrow |0^001\rangle = |F\rangle$:

$$q_2^{-4} \partial \sigma_{FI} / \partial \Omega = q^2 K \Phi_r \langle I|B_r|F\rangle^2, \quad (9)$$

где K есть численный сомножитель ($K^{E1-M1} = 2$, $K^{E1-E2} = 1/6$); $q = (q_1 + q_2)/2 = (\omega_1 + \omega_2)/2c$ обозначает среднее значение волнового вектора, а вместо B_r нужно использовать параметры $g_1 = G_1/\omega$, A_1 или A_3 , которые имеют размерность L^4 и слабо зависят от частоты. Интересной особенностью всех рассматриваемых вкладов является независимость суммарной (по поляризациям вторичных фотонов) интенсивности 90° -рассеяния от поворота на 90° поляризации падающего излучения относительно плоскости рассеяния, что резко контрастирует со свойствами обычного E1-E1-рассеяния. Значения поляризационных факторов в (9) следующие [19]: $\Phi_1^{E1-M1} = 1/4$, $\Phi_1^{E1-E2} = 3/20$, $\Phi_3^{E1-E2} = 29/210$. Приведенные в табл. 4 оценки интенсивностей сделаны для частоты падающего света $\omega_1 = 2.47 \text{ eV} = 19922 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует эффективной частоте $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2 = 18747 \text{ cm}^{-1}$, связывающей значения $\hat{g}$ - и $\hat{G}$ -тензоров.

Из проделанных оценок следует, что магнитный канал рассеяния является доминирующим, главным образом из-за того, что его вклад входит в (9) с весовым фактором K в 12 раз большим, чем у квадрупольного канала. Отметим также, что наши значения амплитуды A_1 весьма близки к результатам [22], однако сильно отличаются от данных первых SCF-расчетов [21]. Хотя такое же расхождение имеется и для величин A_3 , все расчеты предсказывают очень малый вклад от E1-E2-рассеяния ранга 3 в интенсивность полосы ν_3 .

Наша оценка полной интегральной интенсивности дает $1.9 \cdot 10^{-6}$. Эта величина сопоставима с E1-E1-интенсивностью $\approx 10^{-5}$ [37] слабой поляризованной полосы обертона $2\nu_3$, уверенно регистрируемой в сжатом углекислом газе при $P \gtrsim 5 \text{ atm}$. По этой причине мы можем заключить, что открытие и исследование полосы ν_3 сжатого CO_2 в спектре комбинационного рассеяния, сопровождающегося изменением колебательной четности, вполне реально при нынешних экспериментальных возможностях.

4. Заключение

Используя программный пакет DALTON, впервые рассчитана величина производной E1-M1 (типа диполь-магнитный диполь) поляризуемости CO_2 по антисимметричной валентной координате. Аналогичным образом получены производные компонент E1-E2 (диполь-квадрупольной) поляризуемости, находящиеся в хорошем согласии с опубликованными данными. Учет электронной корреляции, использующий формализм поляризационного пропагатора второго порядка (SOPPA),

оказывает сильное влияние на обе электрооптические характеристики, особенно на E1-M1-поляризуемость. Базируясь на полученных результатах, мы количественно оценили интенсивность КР, меняющего колебательную четность при возбуждении нормального колебания ν_3 в свободной молекуле CO_2 . Эти оценки дают оптимистический прогноз для обнаружения этого нового эффекта на современном уровне экспериментальной техники. Подобные расчеты нами планируются для антисимметричной моды ν_2 CO_2 . Исследование эффекта изменения колебательной четности будет иметь такое же значение для спектроскопии КР, какое магнитные и квадрупольные переходы имеют для спектроскопии однофотонных процессов, и может дать интересные сведения об электронной динамике молекул.

Финансирование работы

Данная работа была выполнена по проекту 24-23-00194 Российского научного фонда. Двое соавторов (Д.Н.Ч. и А.А.Ф.) благодарят также Институт атмосферной физики им. А.М. Обухова за поддержку в рамках программ FMWR-2022-0010 и FMWR-2022-0016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Herzberg. *Nature*, **163**, 170 (1949). DOI: 10.1038/163170a0
- [2] A. Goldman, J. Reid, L.S. Rothman. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 77 (1981). DOI: 10.1029/GL008i001p00077
- [3] L.S. Rothman, A. Goldman. *Applied Optics*, **20**, 2182 (1981). DOI: 10.1364/ao.20.002182
- [4] K. Narahari Rao, M.E. Mickelson, J.T. Trauger. *J. Mol. Struct.*, **217**, 85 (1990). DOI: 10.1016/0022-2860(90)80353-L
- [5] S. Kassi, A. Campargue. *J. Chem. Phys.*, **137**, 234201 (2012). DOI: 10.1063/1.4769974
- [6] J.H. Van Vleck. *Phys. Rev.*, **71**, 413 (1947). DOI: 10.1103/PhysRev.71.413
- [7] A. Trokhimovskiy, V. Perevalov, O. Korablev, A.A. Fedorova, K.S. Olsen, J.-L. Bertaux, A. Patrakeev, A. Shakun, F. Montmessin, F. Lefevre, A. Lukashevskaya. *Astron. and Astrophys.*, **639**, A142 (2020). DOI: 10.1051/0004-6361/202038134
- [8] D.N. Chistikov. *J. Chem. Phys.*, **158**, 134307 (2023). DOI: 10.1063/5.0144201
- [9] L.D. Barron. *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, 2004).
- [10] A.D. Buckingham, R.L. Disch, D.A. Dunmu. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3104 (1968). DOI: 10.1021/ja01014a023
- [11] A.D. Buckingham. *J. Chem. Phys.*, **30**, 1580 (1959). DOI: 10.1063/1.1730242
- [12] A.D. Buckingham, R.A. Shatwell. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 21 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.21
- [13] G. Maroulis. *Theor. Chim. Acta*, **84**, 245 (1992). DOI: 10.1007/BF01113211
- [14] A. Rizzo, S. Coriani, A. Halkier, C. Hättig. *J. Chem. Phys.*, **113**, 3077 (2000). DOI: 10.1063/1.1287057
- [15] A.D. McLean, M. Yoshimine. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3682 (1967). DOI: 10.1063/1.1841276
- [16] R.D. Amos. *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 613 (1980). DOI: 10.1016/0009-2614(80)80137-0
- [17] G.S. Kedziora, G.C. Schatz. *Spectrochim. Acta A*, **55**, 625 (1999). DOI: 10.1016/S1386-1425(98)00266-2
- [18] YingNan Chiu. *J. Chem. Phys.*, **52**, 3641 (1970). DOI: 10.1063/1.1673538
- [19] N. Egorova, A. Kouzov, M. Chrysos, F. Rachet. *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 153 (2005). DOI: 10.1002/jrs.1284
- [20] M.A. Morrison. *P.J. Hay. J. Chem. Phys.*, **70**, 4034 (1979). DOI: 10.1063/1.438025
- [21] R.D. Amos, A.D. Buckingham, J.H. Williams. *Mol. Phys.*, **39**, 1519 (1980). DOI: 10.1080/00268978000101251
- [22] A. Haskopoulos, G. Maroulis. *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 235 (2006). DOI: 10.1016/j.cplett.2005.10.023
- [23] K. Aidas, C. Angeli, K.L. Bak et al. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **4**, 269 (2014). DOI: 10.1002/wcms.1172
- [24] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [25] A.P. Kouzov, M. Chrysos, F. Rachet, N.I. Egorova. *Phys. Rev. A*, **74**, 012723 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevA.74.012723
- [26] D.A. Long. *The Raman Effect* (Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2002).
- [27] R.D. Amos. *Chem. Phys. Lett.*, **87**, 23 (1982). DOI: 10.1016/0009-2614(82)83545-8
- [28] Dalton, a molecular electronic structure program, Release v2020.1, [Электронный ресурс]. URL: <http://daltonprogram.org>
- [29] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989). DOI: 10.1063/1.456153
- [30] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4572 (1995). DOI: 10.1063/1.470645
- [31] K.A. Peterson, T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, **117**, 10548 (2002). DOI: 10.1063/1.1520138
- [32] O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, **108**, 2801 (1998). DOI: 10.1063/1.475671
- [33] K. Aidas, C. Angeli, K.L. Bak et al. *Dalton2020.1 Dalton Program Manual* [Электронный ресурс]. URL: <https://daltonprogram.org/manuals/dalton2020manual.pdf>
- [34] A. Yachmenev, A. Campargue, S.N. Yurchenko, J.K. Uppér, J. Tennyson. *J. Chem. Phys.*, **154**, 211104 (2021). DOI: 10.1063/5.0053279
- [35] T. Helgaker, K. Ruud, K.L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen. *Faraday Discuss.*, **99**, 165 (1994). DOI: 10.1039/FD9949900165
- [36] T.D. Kolomiitsova, A.V. Lyaptsev, D.N. Shchepkin. *Opt. Spectrosc.*, **88**, 648 (2000). DOI: 10.1134/1.626856
- [37] M. Chrysos, I.A. Verzhbitskiy, F. Rachet, A.P. Kouzov. *J. Chem. Phys.*, **134**, 104310 (2011). DOI: 10.1063/1.3557820