01

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

© А.П. Коузов[1], Д.Н. Чистиков[2], А.А. Финенко[2,3]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт атмосферной физики им. А.М. Обухова РАН,
Москва, Россия
[3] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

e-mail: a.kouzov@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 $\nu_3$ $CO_2$, 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 (E2) градиента с молекулярным квадруполем индуцирует интенсивность поглощения, которая по сравнению с интенсивностями, обусловленными электрическими дипольными (E1) эффектами, описывается малым безразмерным отношением $\varkappa_\lambda^2 \equiv (2\pi a/\lambda)^2$, где $a$ есть молекулярный диаметр, а $\lambda$ - длина световой волны. По грубой оценке это отношение для волн видимого и ближнего ИК-диапазонов равно $10^{-8}-10^{-7}$. Очевидно, что E2-поглощение сильно ослабляется с уменьшением частоты и его детектирование, особенно в ИК-диапазоне, требует использование очень больших световых трасс. Такое поглощения было открыто Герцбергом [1] на обертонных колебательных переходах в газообразном водороде, лежащих в ближнем ИК. За этим открытием последовали многочисленные атмосферные и лабораторные измерения (например, [2–4]) и работы, использующие внутрирезонаторную спектроскопию (см. [5] и содержащиеся там ссылки).

Магнитное (M1) поглощение характеризуется другим параметром малости $\varkappa_m^2 \equiv (v/c)^2$, 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 $\nu_2+\nu_3$ $CO_2$ атмосферы Марса и были отождествлены [8] наряду с сопутствующими E2-линиями этой полосы.

В течении долгого времени предполагалось, что интенсивность КР для оптически неактивных молекул целиком обязана E1-E1-вкладам. Уточнение требует одновременного учета как E2-, так и M1-взаимодействий и приводит к КР-амплитудам, пропорциональным $\varkappa_\lambda$ и являющимися линейными комбинациями двух полностью анизотропных тензоров смешанного типа — (E1-E2) (электрический) диполь-(электрический) квадрупольной поляризуемости $\hat{A}(\omega)$ и (E1-M1) (электрический) диполь-(магнитный) дипольной поляризуемости $\hat{G}(\omega)$. Для центросимметричных молекул наличие таких тензоров приводит к появлению аномальных переходов с изменением колебательной четности, строго запрещенных в случае E1-E1-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 CO, 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 CO мы также рассчитали оба тензора, включая их зависимость от длины связи.

До сих пор экспериментальные данные по M1- и E2-вкладам в интенсивность обычного КР отсутствуют, однако теоретические аспекты этой проблемы были изучены [18,19]. В работе [19] дифференциальные сечения КР были выражены через E1-E2- и E1-M1-поляризуемости, что решает задачу расчета интенсивностей.

Объектом данной работы является центросимметричная линейная молекула $CO_2$, для которой оба тензора E1-E2 и E1-M1 исчезают как в равновесной конфигурации, так и при полносимметричных смещениях атомов кислорода, и следовательно, только производные по антисимметричным колебательным координатом представляют интерес для эффекта изменения колебательной четности. Используя ограниченный базис, производные $\hat{A}$ для антисимметричных мод $\nu_2$ и $\nu_3$ 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 $\nu_3$. Однако аналогичные данные о тензоре $\hat{G}$ для $CO_2$ отсутствуют и их расчет является целью данной работы. Используя программный пакет DALTON [23], мы также рассчитали величину $\nu_3$-производной поляризуемости $\hat{A}$.

Базируясь на этих данных, нами были определены интегральные сечения КР для антисимметричной валентной моды $CO_2$, 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 E1-M1

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. Четыре слагаемых в правой части выражения (1) отвечают четырем лиаграммам Фейнмана, описывающих различные временные последовательности мгновенных взаимодействий молекула-поле [25]. Так, первое слагаемое связано с ситуацией, когда фотон 1 поглощается первым из-за взаимодействия E1, после чего фотон 2 излучается из-за связи M1, а первое слагаемое с отрицательным знаком есть результат E1-излучения фотона 2 и последующего поглощения фотона 1 из-за магнитного взаимодействия M1. В рассматриваемом ниже нерезонасном 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 $I \to F$ внутри основного электронного состояния $g = i = f$, а молекулярные НСТ получаются суммированием по виртуальным электронным состояниям с фиксированными положениями ядер. При этом частоты фотонов $\omega_1$ и $\omega_2$ 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 $\mathbf{d}$ and $\mathbf{m}$, мы имеем

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

и поэтому выражение (2) приобретает вид

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

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 $|k_\alpha\rangle$ $\alpha = 1, 2, ..N$. 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 $|k_{\beta'}\rangle$:

$$P_k = \sum_{\alpha\beta'\beta''} |k_{\beta'}\rangle U_{\beta'\alpha} U^*_{\alpha\beta''} \langle k_{\beta''}| = \sum_{\beta'} |k_{\beta'}\rangle\langle k_{\beta'}|. \tag{5}$$

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 $\pi_+$, исчезает, а оставшееся слагаемое с множителем $\pi_-$ 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

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

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:

$$G_{xy} = -G_{yx} = -2\omega \sum_k \frac{\mathrm{Im}(d_{xkg} m_{ygk})}{\hbar(\omega kg^2 - \omega^2)}. \tag{7}$$

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 $\omega$ 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

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

Благодаря ортогональности $\mathbf{d}$ и $\mathbf{m}$ и осевой симметрии оба слагаемых в квадратных скобках обращаются в ноль, 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 $CO_2$ [21,22], были также рассчитаны в данной 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 $CO_2$ при равновесной конфигурации равны нулю, так что лишь первые производные $A_{z,zz}$ и $A_{x,xz}$ по координате $\nu_3$ представляют для нас интерес.

## 2. Расчетные методы

Все расчеты в данной работе использовали пакет DALTON [23,28]. При этом колебательные матричные элементы $\hat{A}$ для $CO_2$ были получены в статическом пределе $(\omega = 0)$, а $\hat{G}$-тензор был рассчитан при

$\omega = 2.47$ eV $= 0.090771$ a.u. $= 19922$ cm$^{-1}$, поскольку он становится исчезающе малым при стремлении $\omega$ к нулю. В случае CO 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 $R_1$ and $R_2$ есть длины связей C-O. Полученные компоненты диполь-квадрупольного тензора были сравнены с характеристиками E1-E2 поляризуемости, рассчитанной Хаскопулосом и Марулисом [22]. Далее была рассчитана диполь-магнитная поляризуемость CO и результаты были сопоставлены с опубликованными данными [16,17]. Мы приводим также впервые рассчитанные значения производных $\hat{G}$ по $\nu_3$-координате $CO_2$.

Сходимость расчетов матричных элементов тензора $\hat{A}$ была изучена с помощью расширенных корреляционно-согласованных базисов Даннинга, как стандарных (aug-cc-pVXZ), так и с включением функций валентного остова (aug-cc-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 $F = 0.01\ e/a_0^2$. 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 $\Delta R$ вычислялись при помощи метода конечных разностей с шагом $10^{-2}\ a_0$ и с использованием равновесных длин связей C-O равных 1.1614 Å [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 CO [17]. Стоит также отметить, что добавление функций валентного остова весьма слабо отражалась 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 C-атома к O-атому. Результаты для молекулы CO, полученные в ходе расчетов (табл. 2), полностью согласуются с данными, ранее опубликованными Шатцем и Кедзиорой [17], которые использовали аналогичный метод.

**Таблица 1.** Производные (в $a_0^3$) диполь-квадрупольной поляризуемости $CO_2$ по антисимметричной координате $\Delta R$

| 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) |
| | A6Z | | 17.198 |
| CCSD | ADZ | 21.233 | 13.572 |
| | ATZ | 22.383 | 15.205 |
| | AQZ | | 16.287 |
| | A5Z | | 16.353 |
| SCF | [7s5p4d2f] | 19.7[a] | 15.5[a] |
| MP2 | [7s5p4d2f] | 23.6[a] | 17.7[a] |

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

**Таблица 2.** Производные $(\mathrm{d}G_{x,y}/\mathrm{d}R)_e$ поляризуемости E1-M1 CO (a.u.), 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 a.u.), 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].

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 знак[1]. 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

**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 $\nu_3$

| $(dg_{x,y}/d\Delta R)_e$ | $(dA_{z,zz}/d\Delta R)_e$ | $dA_{z,zz}/d\Delta R)_e$ |
|---|---|---|
| -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, 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 $\nu_3$-координате $CO_2$ была вычислена впервые (табл. 3, 4). В табл. 4 представлены значения (в $a_0^4$) производных по $\Delta R$ как для $g_1$, так и для $A_1$ и $A_3$. Там же приведены и соответствующие матричные элементы колебательного перехода $0^00 \to 0^01$, которые в гармоническом приближении получаются умножением производных по $\Delta R$ на коэффициент $\alpha = 0.1516\ a_0$ [36]. По сравнению со случаем CO SCF-производные $\partial A/\partial\Delta R$ 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- and E1-M1-типа, рассчитанных на единичный телесный угол и проинтегрированных по частоте. Для обоих вкладов сечения выражаются через соответствующий матричный элемент колебательного перехода $|I\rangle = |0^00\rangle \to |0^01\rangle = |F\rangle$:

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

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 $90^o$-рассеяния от поворота на $90^o$ 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 $\omega_1 = 2.47$ eV $= 19922$ cm$^{-1}$, что соответствует эффективной частоте $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2 = 18747$ 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 $\nu_3$.

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 $P \gtrsim 5$ атм. По этой причине мы можем заключить, что открытие и исследование полосы $\nu_3$ 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 поля-

оси $Oz$. Однако все расчеты поляризуемости E1-E2 [13,16,17], которая 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 величине размерности базиса при переходе от E1-E2- к E1-M1-поляризуемости.

ризационного 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 $\nu_3$ 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 $\nu_2$ $CO_2$. 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 and 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. Uṕper, 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