

Н.Ф. Зобов, О.Л. Полянский, В.А. Савин, С.В. Ширин

Приписывание квантовых чисел высоковозбужденным расчетным уровням энергии молекулы воды

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

Поступила в редакцию 31.10.2000 г.

Разработана и реализована новая методика приписывания квантовых чисел расчетным энергетическим уровням молекулы воды, основанная на экстраполяции монотонной зависимости энергий уровней от квантовых чисел. Эта методика, в отличие от стандартной, основанной на анализе волновой функции квантового состояния, дает значительно лучшие приписывания для энергий выше 15000 см^{-1} . Показана перспективность использования новой методики для улучшения теоретических расчетов спектра воды. Обсуждается возможность применения улучшенных вариационных расчетов, связанных с предлагаемой методикой, для моделирования радиационного баланса атмосферы Земли.

Введение

Пары воды являются одним из основных компонентов атмосферы, ответственных за поглощение солнечного излучения в атмосфере и радиационный баланс Земли. Количество приходящего солнечного излучения должно быть в балансе с тепловым излучением планеты [1]. Несмотря на более чем столетнее исследование радиационного баланса Земли, он до сих пор не поддается точному математическому описанию [2]. Даже для ясного неба при малом влиянии облаков существующие модели описывают поглощение весьма не точно. Большинство исследователей сходятся на том, что современные атмосферные модели занижают поглощение в видимом диапазоне примерно на 25%. Для объяснения избыточного поглощения в так называемых окнах прозрачности атмосферы привлекаются и такие механизмы, как поглощение в континууме [3, 4]. Между тем первое, что следует сделать для лучшего описания, – это учесть поглощение в большом числе слабых линий молекулы воды. Отсутствие правильной модели радиационного баланса серьезно тормозит развитие науки об атмосфере. В частности, предсказание таких эффектов, как глобальное потепление, включает в себя изменение поглощения излучения атмосферой менее чем на 1%.

Большинство солнечного излучения приходится на ближний ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны. Слабые полосы поглощения воды, кислорода и озона определяют количество энергии, достигающей поверхности Земли [1]. В настоящее время при моделировании поглощения излучения в атмосфере используется только база данных HITRAN [5]. Она содержит информацию о десятках тысяч измеренных переходов молекулы воды и других атмосферных молекул. Однако и это число оказывается недостаточным. Как было показано в [6], расчеты поглощения водой для астрономических приложений требуют учета миллионов слабых линий. Неучет влияния огромного количества слабых, экспериментально неопределенных линий водяного пара приводит к существенным ошибкам при моделировании радиационного баланса [4]. Измерение всех этих слабых линий не представляется возможным. Их можно учесть только с помощью теоретических расчетов. В настоящей статье рассматривается возможность улучшения расче-

тов с помощью новой методики приписывания квантовых чисел теоретическим уровням энергии.

1. Постановка задачи

При квантово-механическом исследовании свойств молекул используется приближение Борна–Оппенгеймера [7]. В этом приближении рассматривается движение электронов в поле фиксированных ядер. Электронная энергия, зависящая от координат ядер как от параметров, затем используется в качестве потенциальной поверхности в уравнении движения ядер. Последнее решается с помощью вариационных методов, что приводит к определению уровней энергии молекулы. Вариационные расчеты, в отличие от расчетов методом эффективных гамильтонианов, основанных на теории возмущений, позволяют получать все уровни энергии и частоты переходов между ними.

На точность вариационных расчетов существенно влияет способ получения потенциальной поверхности энергии. Существуют два метода определения потенциальной поверхности энергии электронного движения: метод квантовой химии (*ab initio*) и полуэмпирический.

Первый метод заключается в численном решении уравнения Шредингера для движения электронов в поле фиксированных ядер. Непосредственное решение электронного уравнения Шредингера даже численными методами с использованием современных суперкомпьютеров невозможно практически для всех молекул. Поэтому приходится использовать приближенные методы его решения с использованием молекулярных орбиталей, самосогласованного поля, конфигурационных взаимодействий [8].

Второй метод определения потенциальной поверхности энергии – полуэмпирический, использующий экспериментальные данные для ее определения. Данный подход заключается в задании потенциальной поверхности в форме некоторой аналитической функции, параметры которой определяются из критерия наилучшего описания экспериментальных данных при вариационных расчетах. Полуэмпирический метод позволяет рассчитывать спектры молекул с лучшей точностью, но в ограниченном диапазоне, определяемом заложенными в обработку потенциальной поверхности энергии экспериментальными данными. Экстраполяционные свойства этого метода ограничены.

Наиболее точная *ab initio* потенциальная поверхность на настоящее время была получена Партриджем и Швенке [9]. Они использовали ее в качестве начальной точки для подгонки эмпирического потенциала. Созданный ими на основе этого потенциала список линий воспроизводит экспериментальные спектры воды с лучшей точностью в микроволновом и инфракрасном диапазонах. В работе [9] проведено полное приписывание, т.е. поставлен в соответствие каждому рассчитанному уровню энергии полный набор колебательных и вращательных квантовых чисел. Для определения квантовых чисел уровней энергии авторы [9] использовали стандартную методику подсчета узлов, полученных при расчетах волновых функций. Их приписывания небезошибочны, особенно для сильно взаимодействующих уровней. Они и сами признают это. Существует хорошо известное для молекулы воды сильное взаимодействие между уровнями с постоянной суммой $v_1 + v_3$. С увеличением энергии число взаимодействующих уровней увеличивается. Таким образом, приписывания в работе [9] становятся все более ненадежными по мере увеличения энергии уровней. В предыдущих исследованиях [10, 11] было выявлено, что у состояний $4v$ и $4v + \delta$ полиад неверна примерно одна треть приписанных колебательных квантовых чисел. Большинство уровней, принадлежащих (103) колебательному состоянию, приписаны в [9] к состоянию (301); подобно этому (122) уровни обычно представлены как (320), а (113) – как (311). В видимом и ультрафиолетовом диапазонах их приписывания становятся практически бесполезными [10,12].

Слабые экстраполяционные свойства вариационных расчетов на основе полуэмпирических потенциалов препятствуют их использованию для анализа новых экспериментальных данных. Поэтому начиная с 1996 г. проводились вариационные расчеты спектра молекулы воды [13] с использованием *ab initio* поверхности потенциальной энергии высокой точности [9]. Нарушающие приближение Борна–Опенгеймера адиабатические эффекты, значительные для вращательно-возбужденных уровней воды с высокими K_a , были включены в качестве добавки к *ab initio* поверхности. Неадиабатические эффекты были приблизительно учтены с помощью эффективных водородных масс [13]. Рассчитанный спектр позволил провести идентификацию огромного (порядка 15 тыс.) числа переходов горячей воды в спектре поглощения солнечных пятен (3300 К) и лабораторных спектрах излучения (1800 К) [14]. Это привело к определению нескольких тысяч новых экспериментальных уровней. Также были успешно проанализированы спектры холодной воды в инфракрасном и видимом диапазонах [10–12] и обнаружены 25 новых колебательных состояний.

Вариационные вычисления [14] проводились с использованием полной симметрии системы, таким образом «хорошие» [15] квантовые числа (полный момент импульса J и четности колебательно-вращательных уровней) автоматически приписываются расчетным уровням энергии. Остальные квантовые числа v_1, v_2, v_3, K_a, K_c , являющиеся приближенными, остались не приписанными. Это затрудняет анализ новых экспериментальных данных, так как для идентификации линий необходимо знание всех квантовых чисел верхнего и нижнего уровней, участвующих в переходе.

Так как приписывания, проведенные в [9], при больших энергиях уровней для идентификации неприменимы, то возникает необходимость более точного приписывания квантовых чисел энергетическим уровням. В отличие от стандартного метода приписывания, использованного в [9], авторами предложена методика приписывания, основанная на анализе зависимости энергий уровней от квантовых чисел.

2. Описание методики приписывания квантовых чисел

Задача приписывания квантовых чисел теоретическим уровням энергии молекулы воды [12] решалась в два этапа. Вначале было произведено приписывание колебательных квантовых чисел расчетным уровням энергии с $J=0$, т.е. чисто колебательным уровням. Колебательное движение ядер определяется потенциальной энергией, рассчитанной методами квантовой химии. При приписывании был использован тот факт, что вблизи минимума потенциальная поверхность может быть представлена в квадратичной форме. За счет перехода к нормальным координатам она может быть записана в виде потенциальной энергии трехмерного гармонического осциллятора. Энергетические уровни гармонического осциллятора хорошо известны [8] и определяются заданием фундаментальных частот. Хотя в потенциальной поверхности молекулы воды присутствуют ангармонические члены, их влияние можно учесть. Рассмотрим, например, последовательность колебательных энергетических уровней $(n, 0, 0)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Эта последовательность приведена в табл. 1.

Видно, что разность энергий ΔE убывает монотонно. Приращение энергии к уровням уменьшается, так как реальная потенциальная поверхность шире потенциала гармонического осциллятора. Изменение приращения энергии между уровнями происходит плавно. Исходя из этого, можно попытаться предсказать последующие колебательные уровни, если известны предыдущие.

Таблица 1

Энергии E колебательных состояний $(n, 0, 0)$

Колебательное состояние	(000)	(100)	(200)	(300)	(400)	(500)	(600)	(700)	(800)
$E, \text{см}^{-1}$	0	3658	7203	10601	13828	16897	19780	22523	25112
$\Delta E, \text{см}^{-1}$	–	3658	3545	3398	3227	3069	2883	2743	2589

Начальными данными для приписывания являются три фундаментальные колебательные частоты молекулы воды и набор расчетных колебательных уровней энергии [12]. Фундаментальными колебательными частотами молекулы воды являются частоты переходов из основного состояния в (100) – 3656, в (010) – 1594, в (001) – 3755 см^{-1} [5]. Перебирались все возможные колебательные квантовые числа, начиная с

основного состояния (000), путем изменения каждого квантового числа на единицу. Энергия очередного уровня (n_1, n_2, n_3) рассчитывалась по формуле

$$E = n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_3 v_3,$$

где n_1, n_2, n_3 – колебательные квантовые числа; v_1, v_2, v_3 – фундаментальные частоты. Из набора расчетных колеба-

тельных уровней находилось ближайшее к E значение, и данному уровню приписывались соответствующие квантовые числа.

Правильность приписывания уровню квантовых чисел проверялась сравнением с экспериментальными данными [5, 10, 12]. Как видно из табл. 1, разности энергий между колебательными состояниями (т.е. эффективные ν_1, ν_2, ν_3) не остаются постоянными. Это изменение учитывалось и использовалось для расчетов последующих энергий уровней. В результате были получены приписывания всем расчетным колебательным уровням с $J = 0$. В диапазоне от 0 до 26 000 см^{-1} содержится около 270 колебательных уровней молекулы воды. Ввиду ограниченного объема статьи привести таблицу всех этих уровней с приписанными им квантовыми числами не представляется возможным, но она может быть предоставлена авторами по электронной почте zobov@appl.sci-nnov.ru.

Вторым этапом явилось приписывание вращательных и колебательных квантовых чисел уровням с определенными значениями полного момента импульса $J \neq 0$. Полная энергия уровней равна сумме колебательной и вращательной энергий. Энергии уровней с одним и тем же набором вращательных квантовых чисел в различных колебательных состояниях сильно различаются. Однако чисто вращательная энергия таких уровней почти одинаковая. Рассмотрим, например, полные и вращательные энергии уровней с $J_{K_a K_c} = 4_{04}$ в некоторых колебательных состояниях, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Полные E_n и вращательные $E_{вр}$ энергии уровней с $J_{K_a K_c} = 4_{04}$

Колебательное состояние	(400)	(500)	(600)	(700)	(800)
$E_n, \text{см}^{-1}$	14035	17102	19979	22722	25309
$E_{вр}, \text{см}^{-1}$	207	204	198	194	189

Данные табл. 2 подтверждают плавность изменения вращательной энергии с изменением колебательных квантовых чисел. Это позволяет предсказывать вращательные энергии последующих уровней по известным предыдущим. Далее рассчитывается полная предполагаемая энергия уровня и к ней в списке теоретических энергий уровней находится ближайшая. Этому уровню приписываются соответствующие квантовые числа.

Результаты полного приписывания из-за своего объема не приводятся в данной статье и могут быть предоставлены авторами по электронной почте.

3. Анализ полученных результатов

Результаты данной работы улучшили качество приписывания квантовых чисел энергетическим уровням молекулы воды, что подтверждается сравнением с экспериментальными данными [5, 10–12]. Так, в диапазоне до 15 000 см^{-1} приписывания практически полностью совпадают с экспериментальными. От 15 000 до 21 000 см^{-1} наблюдаются незначительные отличия от эксперимента. От 21 000 до 26 000 см^{-1} (граница экспериментальных данных) количество ошибок увеличивается. Наибольшие трудности с приписыванием квантовых чисел возникают для вращательных состояний с большими K_a и для высоковозбужденных изгибных колебательных состояний.

Поясним возникновение этих ошибок на примере рассмотрения вращательных уровней $4_{04}, 4_{22}$ и 4_{40} в основ-

ном и первых возбужденных колебательных состояниях. Из табл. 3 видно, что вращательные энергии уровня 4_{04} в этих колебательных состояниях отличаются меньше, чем вращательные энергии уровня 4_{22} (разброс энергий ~ 5 и $\sim 30 \text{см}^{-1}$ соответственно). У состояния же 4_{04} разброс составляет уже $\sim 100 \text{см}^{-1}$ между состояниями (000) и (020).

Таблица 3

Вращательные энергии в первых колебательных состояниях

Колебательное состояние	Вращательная энергия, см^{-1}		
	4_{04}	4_{22}	4_{40}
(000)	222,05	315,78	488,13
(010)	222,76	328,21	534,97
(100)	218,04	309,58	477,86
(001)	218,76	310,25	469,02
(020)	223,45	340,65	581,89

Так как предсказания последующих энергий уровней основывались на значениях предыдущих, то с ростом K_a увеличивается разброс начальных энергий и затрудняется точное предсказание последующих уровней энергии. Следовательно, для уровней с близкими расчетными энергиями возможны ошибки в их приписывании.

Было проведено сравнение полученных результатов с данными работы Партриджа и Швенке (П.–Ш.) [9]. В табл. 4 приведен фрагмент приписывания для вращательного состояния 4_{22} .

Таблица 4

Сравнение результатов приписывания настоящей и предыдущей работы [9] в диапазоне 16900–18600 см^{-1}

Колебательное состояние	Энергия уровня, см^{-1}	Энергия уровня (П.–Ш.) [9], см^{-1}	Колебательное состояние (П.–Ш.) [9]	Экспериментальная энергия [10], см^{-1}
(340)	16900,207	16898,721	(340)*	
(241)	16909,442	16908,059	(241)	16907,973
(142)	17171,003	17168,754	(340)*	–
(321)	17130,924	17130,438	(321)	17130,822
(420)	17127,978	17127,424	(322)-!	17127,757
(500)	17192,014	17191,983	(402)-!	17192,271
(401)	17191,740	17191,756	(303)-!	17192,143
(043)	17337,813	17324,070	(043)	–
(270)	17889,236	17835,702	(270)	–
(222)	17581,977	17543,976	(420)*	17544,190
(171)	17919,953	17872,545	(171)	–
(123)	17624,038	17621,558	(420)*	17621,805
(302)	17748,363	17746,286	(500)*	17746,409
(203)	17782,936	17781,236	(401)-	17781,308
(024)	17842,796	17840,543	(024)	–
(104)	18038,822	18036,418	(500)*	–
(350)	18320,185	18318,811	(350)*	–
(251)	18355,003	18329,188	(251)	–
(152)	18595,076	18585,358	(350)*	–
(331)	18590,641	18590,376	(331)	18590,199
(430)	18586,234	18596,875	(350)*	–

Экспериментальная энергия приведена лишь для известных уровней. Для колебательных состояний, помеченных символом «-», приписывания в работе [9] неверны. Символом «*» отмечены одинаковые колебательные квантовые числа, приписанные в [9] различным уровням энергии, что, естественно, неверно. Приписывания уровням, помеченным символом «!», вообще принадлежат другим

полиадам, и энергии этих уровней должны отличаться на несколько тысяч обратных сантиметров.

Как видно из табл. 4, из 10 экспериментально известных уровней в работе [9] 7 уровней приписано неправильно. Это объясняется тем, что в работе [9] приписывание квантовых чисел проводилось подсчетом узлов волновых функций и ошибка в подсчетах хотя бы на единицу очень сильно искажала всю картину. Если рассматривать весь диапазон целиком, то до энергий порядка 10000 см^{-1} приписывания в работе [9] верны и они совпадают с результатами данной работы. При более высоких энергиях около 50% уровней в работе [9] приписаны неправильно, а при энергиях выше 20000 см^{-1} неверны до 90% их приписываний.

Предложенная авторами настоящей работы методика делает невозможным приписывание одних и тех же квантовых чисел различным энергетическим уровням. Ошибка в предсказании энергии уровней лишь в некоторых случаях превышала 10 см^{-1} . Если брать весь диапазон, то, например, для уровней 4_{04} количество неправильных приписываний составило 2%, а для 4_{40} – 20% (первые ошибки при 21526 и 12614 см^{-1} соответственно). Ошибки приведены для уровней с наименьшим и наибольшим значениями K_q для данного J .

Некоторое отличие полученных приписываний от экспериментальных связано с взаимодействием между уровнями, которые невозможно учесть в данной методике. Следует отметить, что ошибки нашего приписывания энергетическим уровням обычно не превышают нескольких сантиметров.

Заключение

Разработана и реализована новая методика приписывания квантовых чисел расчетным энергетическим уровням молекулы воды, основанная на экстраполяции монотонной зависимости энергий уровней от квантовых чисел. Она значительно улучшает качество приписывания квантовых чисел по сравнению со стандартной, основанной на анализе волновой функции квантового состояния. Наша методика применима во всем диапазоне экспериментальных данных – от 0 до 26000 см^{-1} . В диапазоне до 15000 см^{-1} наши приписывания совпадают с экспериментальными. Выше 15000 см^{-1} появляются ошибки, лишь в некоторых случаях превышающие 10 см^{-1} . Напомним, что стандартная методика приписывания в этом диапазоне не применима.

Планируется применение данной методики для усовершенствования теоретических расчетов спектра воды в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Использование существующих на настоящее время теоретических спектров позволило идентифицировать лишь 50% слабых экспериментальных линий воды в этих диапазонах [10, 12]. Улучшения теоретических расчетов спектра воды приведет к идентификации большинства измеренных слабых линий, что позволит включить их в базы данных известных переходов молекул воды. В настоящее время эти базы являются основным источником данных для моделирования радиационного баланса атмосферы Земли. Расчеты поглощения

водой для астрономических приложений показали, что необходим также учет миллионов слабых линий [6]. Предложенная в настоящей статье методика позволит улучшить расчеты экспериментально не наблюдаемых линий, учет которых также необходим для моделирования радиационного баланса.

Предложенная методика может быть в дальнейшем использована для приписывания квантовых чисел энергетическим уровням других многоатомных молекул.

Авторы выражают благодарность А.Ф. Крупнову за прочтение рукописи и ценные замечания.

Работа была частично поддержана РФФИ (грант № 00-02-16604) совместно с РФФИ-ННИО (грант № 00-03-04001).

1. Wayne R.P. Chemistry of Atmospheres. 2nd ed. Oxford U.P., Oxford, 1991. P. 40–49.
2. Ramanathan V. and Vogelmann A.M. Greenhouse effect, atmospheric solar absorption and the Earth's radiation budget: from the Arrhenius-Langley era to the 1990s // *Ambio*. 1997. V. 26. P. 38–46.
3. Ma Q., Tipping R.H., and Boulet C. A far-wing line shape theory which satisfies the detailed balance principle // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1998. V. 59. P. 245–257.
4. Viganin A.A. Water vapor continuous absorption in various mixtures: possible role of weakly bound complexes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2000. V. 64. P. 25–40.
5. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Nemtchinov V., Varanasi P. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 1998. V. 60. P. 665–710.
6. Tennyson J., Polyansky O.L. Water on the Sun: the Sun yields more secrets to spectroscopy // *Contemporary Physics*. 1998. V. 39. P. 283–294.
7. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. 232 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. М.: Наука, 1989. 767 с.
9. Partridge H. and Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 4618–4639.
10. Carleer M., Jenouvrier A., Vandaele A.-C., Bernath P.F., Merienne M.F., Colin R., Zobov N.F., Polyansky O.L., Tennyson J. and Savin V.A. The near infrared, visible and near ultraviolet overtone spectrum of water // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 2444–2450.
11. Polyansky O.L., Zobov N.F., Viti S., Tennyson J. Water vapor line assignments in the near infrared // *J. Molec. Spectr.* 1998. V. 189. P. 291–300.
12. Zobov N.F., Belmiloud D., Polyansky O.L., Tennyson J., Shirin S.V., Carleer M., Jenouvrier A., Vandaele A.C., Bernath P.F., Merienne M.F., Colin R. The near ultraviolet rotation-vibration spectrum of water // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 1546–1552.
13. Zobov N.F., Polyansky O.L., Le Sueur C.R. and Tennyson J. Vibration-rotation levels of water beyond the Born–Oppenheimer approximation // *Chem. Phys. Letters*. 1996. V. 260. P. 381–387.
14. Polyansky O.L., Tennyson J. and Zobov N.F. Spectroscopy from first principles: a breakthrough in water line assignment // *Spectrochimica Acta*. 1999. V. 55A. P. 659–693.
15. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М., 1981. 456 с.

N.F. Zobov, O.L. Polyansky, V.A. Savin, S.V. Shirin. Quantum numbers labeling to highly excited calculated energy levels of water molecule.

New method of quantum numbers labeling to calculated energy levels of the water molecule, based on extrapolation of monotonous dependence of level's energy on quantum numbers, is developed and realized. This method, in contrast to standard one based on wave function of quantum state analysis, gives much better labels to the levels with energies higher than 15000 см^{-1} . The prospects of using the new method for improvement of water spectra theoretical calculations are shown. Possibility of using improved variational calculations using the suggested method for modeling radiation balance of the Earth's atmosphere is discussed.