

УДК 539.192

**AB INITIO РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ  
МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ С ТОЧНОСТЬЮ, БЛИЗКОЙ К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ**

© 2014 г.

*А.А. Кюберис,<sup>1</sup> Н.Ф. Зобов,<sup>1</sup> О.Л. Полянский<sup>1,2</sup>*<sup>1</sup> Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород<sup>2</sup> Department of Physics and Astronomy, University College London, United Kingdom

kyuberis@appl.sci-nnov.ru

*Поступила в редакцию 25.09.2013*

Рассчитана высокоточная поверхность потенциальной (ППЭ) энергии для молекулы воды из первых принципов с учетом адиабатической, квантово-электродинамической, релятивистской поправок и, что особенно важно, учтена неадиабатическая поправка. Добавление трех полуэмпирических параметров: двух поправочных поверхностей к рассчитанной ППЭ и феноменологически подобранных неадиабатических коэффициентов – позволяет получить стандартное отклонение меньше  $0.1 \text{ см}^{-1}$ .

*Ключевые слова:* теоретическая молекулярная спектроскопия, поверхность потенциальной энергии, *ab initio* методы.

**Введение**

Проблемы мониторинга атмосферы Земли, прогнозирования погоды и изменений климата решаются подчас спектроскопическими методами. Основной вклад в поглощение электромагнитных волн в атмосфере Земли вносят молекулы воды и  $\text{CO}_2$ . Поэтому исследование спектра молекулы воды имеет огромное значение в изучении атмосферы Земли и в астрофизике. Пары воды играют определяющую роль в поглощении солнечного излучения земной атмосферой в инфракрасном и оптическом диапазонах, оказывая существенное влияние как на радиационный баланс Земли, так и на процессы формирования земного климата. Приходящее солнечное излучение находится в равновесии с тепловым излучением планеты. Несмотря на более чем столетнее исследование радиационного баланса Земли, он до сих пор не поддается точному математическому описанию. Даже для ясного неба при малом влиянии облаков существующие модели описывают поглощение весьма неточно. 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.

Целью данной работы является расчет колебательно-вращательных уровней молекулы воды, которые представляют собой прекрасный источник информации о внутримолекулярной

потенциальной функции, параметрах дипольного момента, поляризуемости с точностью, близкой к экспериментальной. Для этого производится *ab initio* расчет ППЭ с тремя полуэмпирическими параметрами.

**Теоретическая часть**

Решение уравнения Шредингера для систем, состоящих из большого числа частиц, является весьма непростой задачей. Существует два возможных подхода к его решению: прямой и непрямой. Однако достичь точности, сравнимой с экспериментальной, на основе прямого метода оказывается практически невозможно. Как выход из ситуации можно рассматривать использование непрямого метода, в котором волновые функции представляются в виде линейных комбинаций базисных функций, которые выбираются таким образом, чтобы они были максимально похожи на волновые функции системы. Определение подходящих базисных функций осуществляется путем приближений, которые упрощают гамильтониан молекулы. Приближение Борна–Оппенгеймера является одним из важнейших возможных приближений, позволяющих упростить решение уравнения Шредингера.

Масса ядер намного превышает массу электронов, и это позволяет сделать предположение, в рамках которого представляется возможным пренебречь кинетической энергией ядер в уравнении Шредингера (считая ядра неподвижными) и разделить задачу на два этапа. Сначала

для множества фиксированных геометрических конфигураций ядер решается электронное уравнение Шредингера

$$[\hat{T}_e^0 + V(R_N, r_{elec}) - V_{nn}(R_N)]\Phi_{elec}(R_N, r_{elec}) = V_{elec}(R_N)\Phi_{elec}(R_N, r_{elec}), \quad (1)$$

где  $\hat{T}_e^0$  – оператор кинетической энергии электронов,  $V(R_N, r_{elec})$  – потенциал взаимодействия электронов между собой и с ядрами,  $V_{nn}(R_N)$  – потенциал взаимодействия ядер между собой,  $\Phi_{elec}(R_N, r_{elec})$  и  $V_{elec}(R_N)$  – электронная волновая функция и энергия собственного состояния, зависящие от координат ядер как от параметров. Затем решается колебательно-вращательное уравнение для ядер. Как необходимое условие для применения приближения Борна–Оппенгеймера, мы считаем, что за время, характерное для периодических движений электронов, движения ядер не оказывают какого-либо влияния на движение электронов, определяемое исключительно положением ядер.

Таким образом, как уже говорилось выше, при решении электронной задачи в уравнении Шредингера пренебрегают кинетической энергией ядер и ядер-ядерным отталкиванием. Гамильтониан описывает ситуацию, когда электроны движутся, а ядра покоятся, причем каждый электрон находится в электростатическом поле, созданном ядрами и остальными электронами. Электронные волновые функции и энергии зависят от выбранного расположения ядер в пространстве, поэтому уравнение решается для различных геометрических конфигураций. Для ядер электронная энергия выступает в роли одного из вкладов в суммарный потенциал, в котором происходит движение ядер, другим вкладом является ядер-ядерное отталкивание. Этот суммарный потенциал называется поверхностью потенциальной энергии. Уравнение Шредингера для ядерных движений имеет вид

$$[\hat{T}_N^0 + V_{elec}^0(R_N) + V_{nn}(R_N)]\Phi_{rv}(R_N) = E^{0rv}\Phi_{rv}(R_N), \quad (2)$$

где  $\hat{T}_N^0$  – оператор кинетической энергии ядер,  $V_{elec}^0(R_N)$  – энергия основного электронного состояния, зависящая от координат ядер как от параметров,  $V_{nn}(R_N)$  – потенциал взаимодействия ядер между собой,  $\Phi_{rv}(R_N)$  – колебательно-вращательная волновая функция ядер,  $E^{0rv}$  – колебательно-вращательная энергия ядер.

Поэтому сначала для множества фиксированных геометрических конфигураций ядер решается электронное уравнение Шредингера, а

затем колебательно-вращательное уравнение для ядер.

Один из возможных подходов к решению электронного уравнения Шредингера – это модель независимых частиц. В рамках этой модели в гамильтониане можно пренебречь отталкиванием между электронами и представить гамильтониан как сумму  $n$  независимых одноэлектронных гамильтонианов. В результате подобного разделения переменных собственные функции представляются в виде произведения одноэлектронных собственных функций, а собственные значения – как сумма одноэлектронных собственных значений. Такие одноэлектронные волновые функции называют молекулярными орбиталями, а соответствующие собственные значения – орбитальными энергиями. Для уточнения решения электронной задачи можно скомбинировать молекулярные орбитали со спиновыми функциями, но необходимо, чтобы полученная волновая функция удовлетворяла принципу Паули. Таким образом, волновую функцию можно представить в виде детерминанта Слэтера

$$\Phi_{elec}^0(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_n, \sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(r_1)\alpha(\sigma_1) & \varphi_a(r_1)\beta(\sigma_1) & \dots & \varphi_\lambda(r_1)\beta(\sigma_1) \\ \varphi_a(r_2)\alpha(\sigma_2) & \dots & \dots & \varphi_\lambda(r_1)\beta(\sigma_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_a(r_n)\alpha(\sigma_n) & \dots & \dots & \varphi_\lambda(r_n)\beta(\sigma_n) \end{vmatrix}, \quad (3)$$

где  $\Phi_{elec}^0$  – полная (зависящая от координат и от спинов)  $n$ -электронная волновая функция,  $\sigma_i$  – спиновая координата электрона с номером  $i$ ,  $\alpha(\sigma_i)$  и  $\beta(\sigma_i)$  – спиновые волновые функции, соответствующие проекциям  $1/2$  и  $-1/2$ , а  $\varphi_k(r_i)$  – молекулярная орбиталь. Определитель Слэтера  $\Phi_{elec}^0$  является собственной функцией гамильтониана электронного уравнения Шредингера. Стоит отметить, что в определителе Слэтера перестановка двух строк эквивалентна перестановке пространственных и спиновых координат двух электронов из общего набора. Любая молекулярная орбиталь может встретиться в определителе Слэтера не более двух раз, в ином случае определитель обращается в нуль. Однако модель независимых частиц полностью исключает все межэлектронные взаимодействия, приближение самосогласованного поля улучшает описание электронного движения. В рамках этого приближения принимается, что волновая функция представляется определителем Слэтера, а молекулярные орбитали имеют вид линейных комбинаций базисных функций:

$$\varphi_k(r) = \sum_{\mu=1}^{N_b} C_{\mu k} \chi_{\mu}(r). \quad (4)$$

Коэффициенты представления (4) и нужно найти в рамках этого метода. Существует два возможных выбора для базисных функций – это орбитали слэтеровского типа (слэтеровские орбитали, ОСТ) или орбитали гауссова типа (гауссовы орбитали, ОГТ). Орбитали гауссова типа хуже с точки зрения физики, так как менее схожи с собственными функциями одноэлектронного атома, но использование ОГТ удобнее с вычислительной точки зрения. Таким образом, базисные функции определяются как линейные комбинации гауссовских функций. Расчеты методом самосогласованного поля (ССП) основаны на вариационном принципе. На основе вариационного принципа для пробной волновой функции получают систему уравнений для коэффициентов разложения волновой функции по базисным. Набор коэффициентов разложения должен удовлетворять системе уравнений Рутана

$$\sum_{v=1}^{N_b} (F_{\mu k} - \varepsilon_k S_{\mu k}) C_{vk} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_b, \quad (7)$$

где  $F_{\mu\nu}$  – элементы  $N_b \times N_b$  матрицы Фока,  $\varepsilon_k$  – энергия фоковской орбитали. Элементы матрицы Фока записываются в виде

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu'=1}^{N_b} \sum_{v'=1}^{N_b} P_{\mu'v'} \left\{ (\mu\mu | \mu'v') - \frac{1}{2} (\mu v' / \mu'v) \right\}, \quad (8)$$

где использованы элементы матрицы плотности

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{k=1}^{\lambda} C_{\mu k} C_{\nu k}, \quad (9)$$

одноэлектронные интегралы

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \chi_{\mu}(r) \hat{h}_{\chi_{\nu}}(r) d\zeta d\eta d\xi, \quad (10)$$

где  $\hat{h}$  – одноэлектронный оператор Гамильтона, и двухэлектронные интегралы

$$(\mu\mu | \mu'v') = \iint \frac{e^2 \chi_{\mu}(r_1) \chi_{\mu'}(r_2) \chi_{\nu}(r_1) \chi_{\nu'}(r_2)}{4\pi\varepsilon_0 \sqrt{(\xi_1 - \xi_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2}}, \quad (11)$$

где  $\xi, \eta, \zeta$  – декартовы координаты с началом в ядерном (а не в ядерно-электронном) центре масс. В системе уравнений Рутана присутствует интеграл перекрывания, вид которого дается формулой

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r_i) \chi_{\nu}(r_i) d\xi_i d\eta_i d\zeta_i. \quad (12)$$

В результате для определения коэффициентов применяют итерационную процедуру. Выбирается базовый набор стартовых значений коэффициентов разложения, выбор может основываться на значениях, полученных из решения методом ССП для близких геометрических конфигураций ядер. Задав коэффициенты, можно рассчитать элементы матрицы Фока из уравнений Рутана и из него же получить новые значения для коэффициентов, процедура повторяется до тех пор, пока вновь полученные значения не изменятся. Однако метод ССП не дает необходимой точности, поэтому для решения электронной задачи уравнения Шредингера нужно использовать метод конфигурационного взаимодействия (КВ), который позволяет учесть коррелированное (совместное) движение электронов. При решении уравнений Рутана мы получаем набор молекулярных орбиталей, однако при построении определителя Слэтера используются не все полученные молекулярные орбитали. Те орбитали, что нужны для построения определителя, называются занятыми, а остальные, не нужные для построения определителя для основного состояния, – виртуальными. Эти орбитали можно использовать для построения определителя Слэтера, хотя они и не будут отвечать основному состоянию. Такие определители носят название возбужденных по отношению к однодетерминантной функции основного состояния. Количество замещенных орбиталей определяет уровень возбуждения определителя, принято говорить об однократном, двукратном, трехкратном и т.д. возбуждении. В CI методе строят матричное представление электронного гамильтониана в базе всевозможных детерминантов Слэтера и диагонализуют эту матрицу, таким образом, электронная волновая функция представляет собой линейную комбинацию определителей Слэтера. Если для расчета используются все молекулярные орбитали, то говорят, что расчет проведен в приближении полного CI. Однако с учетом ограниченных возможностей современной техники удается проводить расчет в таком приближении только для молекул с небольшим числом электронов. Обычно применяют ограниченное CI, в котором используют лишь некоторое подмножество набора определителей. Были разработаны различные точные приближения к полному конфигурационному взаимодействию, в частности, то, которое используется в настоящей работе, называется мультиреференсным конфигурационным взаимодействием (multi reference configuration interaction (MRCI)). Полученная таким образом MRCI поверхность

экстраполируется далее к полному базисному набору (complete basis set (CBS)), т.е. к базису, размерность которого  $n \rightarrow \infty$ . Необходимые вычисления были выполнены с использованием параллельной версии пакета программ для расчета электронной структуры MOLPRO [1]. Наибольшая ошибка в экстраполированной CBS MRCI поверхности возникает из-за пренебрежения вкладом внутренних электронов кислорода в эффект электронной корреляции. Партридж и Швенке рассчитали поправку для корреляции, которую они обозначили как CV (core-valence) [2]. Это учет корреляции между движением внутренних и валентных электронов, хотя на практике поправка также учитывает и корреляцию внутренних электронов между собой. Также есть ряд поправок, которые необходимо учесть для улучшения качества ППЭ, в частности, релятивистская поправка, следующая из конечности скорости света, не учитываемой в нерелятивистских подходах к движению электронов. Формальный учет специальной теории относительности можно осуществить при использовании гамильтониана Дирака, что дает возможность включить в рассмотрение несколько факторов, основной из которых – высокая скорость электронов. Также в поверхности потенциальной энергии был учтен и одноэлектронный лэмбовский сдвиг, представляющий собой квантово-электродинамический эффект низкого порядка. До сих пор наш подход оставался в рамках приближения Борна–Оппенгеймера, которое

разделяет электронное и ядерное движение и предполагает, что электроны мгновенно реагируют на изменения положения ядер. Однако расчет спектров молекул с высокой точностью требует учета взаимодействия между этими движениями. Оказалось, что существенное влияние на точность расчета ППЭ оказывают диагональная поправка первого порядка к приближению Борна–Оппенгеймера, которая учитывает действие оператора кинетической энергии движения ядер на волновые функции основного электронного состояния и дает зависящую от масс поправочную поверхность, и поправка второго порядка (неадиабатическая поправка), которая учитывает взаимодействие между электронными состояниями и приводит к изменению оператора кинетической энергии. Их учет приводит к появлению зависимости ППЭ от масс ядер.

Таким образом, итоговая *ab initio* поверхность складывается из электронной поверхности потенциальной энергии, полученной в приближении Борна–Оппенгеймера без учета релятивистских и квантово-электродинамических поправок, и ряда других поправок и имеет вид

$$V_{abin} = V_{BO} + V_{REL} + V_{BODC} + V_{QED} ,$$

где  $V_{BO}$  – поверхность потенциальной энергии в приближении Борна–Оппенгеймера,  $V_{REL}$  – поправочная поверхность, учитывающая релятивистские поправки,  $V_{BODC}$  – поправочная поверхность, учитывающая диагональную по-

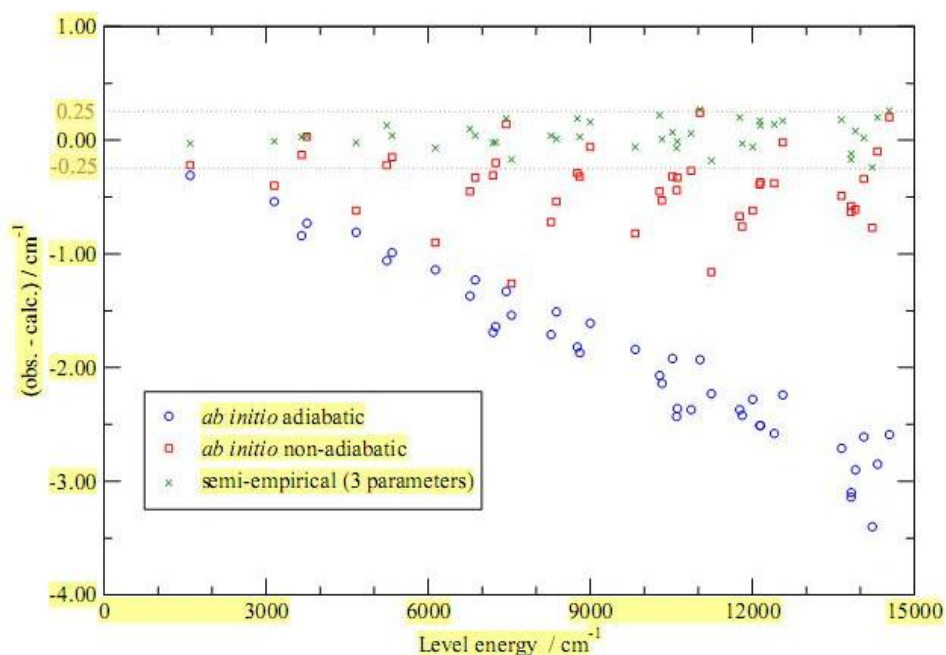


Рис. 1. График отклонения теоретических значений энергии уровней от экспериментальных для молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  с  $J=0$

правку,  $V_{QED}$  – поверхность, учитывающая одноэлектронный сдвиг Лэмба.

### Результаты и их обсуждение

Проведен расчет уровней энергии молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  с  $J = 0$  для тестирования полученной ППЭ (рис. 1), также необходимы расчеты для более высоких  $J$ , например для  $J = 20$ ; сравнение этих результатов с экспериментальными позволяет заключить, возможно ли распространить полученную ППЭ на колебательно-вращательные уровни энергии, т.к. бывает, что результаты для колебательных уровней хорошо совпадают с экспериментом, но для колебательно-вращательных уровней такого совпадения не наблюдается. Результаты такого сравнения представлены в [3] и позволяют заключить, что полученная нами ППЭ дает хорошие результаты для ППЭ, полученной из первых принципов.

Данная ППЭ использовалась также для расчетов КВ спектров для изотопологов воды, в частности для  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ .

Величины отклонения теоретических значений энергий уровней от экспериментальных получены с учетом релятивизма, квантово-электродинамической, адиабатической и неадиабатической поправок; также на рис. 1 представлены уровни энергии для ППЭ с несколькими полуэмпирическими параметрами. Пунктирной линией представлено максимальное отклонение для полуэмпирической ППЭ, которое составляет  $0.25 \text{ см}^{-1}$ . В качестве полуэмпирических параметров учтены феноменологически подобранные неадиабатические коэффициенты, а также поправки к барьеру линейности. Точность значений уровней энергии молекулы во-

ды при  $J = 0$  для чистого *ab initio* составляет  $0.3 \text{ см}^{-1}$ , но с учетом 3 полуэмпирических параметров, которые убирают основные дефектные значения для уровней энергии, удалось повысить точность *ab initio* расчетов до  $0.08 \text{ см}^{-1}$ . Подводя итоги, можно сказать, что на основе ППЭ, рассчитанной *ab initio* методом с учетом поправок к решению ядерной задачи, получены результаты для уровней энергии, точность которых сравнима с экспериментальной. Полученные результаты, воспроизводящие эксперимент с точностью, близкой к экспериментальной, означают значительное продвижение в задаче обработки экспериментальных данных и предсказания ранее неизмеренных энергетических уровней молекулы воды. Таким образом, результаты данной работы могут сыграть не последнюю роль в решении множества проблем, возникающих в различных областях физики в связи с недостаточным качеством расчета водяного спектра, к которым относятся, в частности, точное моделирование радиационного баланса в атмосфере Земли и, как следствие, изучение особенностей формирования климата на нашей планете.

### Список литературы

1. MOLPRO is a package of *ab initio* programs designed by H.J. Werner and P.J. Knowles, version 2002.1 (2002).
2. Partridge H., 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.
3. Polyansky O.L., Ovsyannikov R.I., Kyuberis A.A., et al. Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on *ab initio* potential energy surface // *J. Phys. Chem.* 2013. DOI:dx.doi.org/10.1021/jp312343z.

### AB INITIO CALCULATIONS OF ROTATION-VIBRATION ENERGY LEVELS OF THE WATER MOLECULE WITH NEAR-EXPERIMENTAL ACCURACY

A.A. Kyuberis, N.F. Zobov, O.L. Polyansky

A high-accuracy *ab initio* Born-Oppenheimer potential energy surface (BO PES) of the water molecule is calculated taking into account relativistic, adiabatic, quantum electrodynamics and, most importantly, nonadiabatic corrections. By adding three semi-empirical scaling parameters: two correction surfaces to the calculated PES and phenomenologically selected nonadiabatic coefficients, it is possible to achieve a standard deviation of less than  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

*Keywords:* theoretical molecular spectroscopy, potential energy surface, *ab initio* methods.

### References

1. MOLPRO is a package of *ab initio* programs designed by H.J. Werner and P.J. Knowles, version 2002.1 (2002).
2. Partridge H., 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.
3. Polyansky O.L., Ovsyannikov R.I., Kyuberis A.A., et al. Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on *ab initio* potential energy surface // *J. Phys. Chem.* 2013. DOI:dx.doi.org/10.1021/jp312343z.