

A földi üvegházhatás és a víz teljes spektroszkópiája

CSÁSZÁR Attila,^{a,*} FURTENBACHER Tibor^a és CZAKÓ Gábor^a

^aMolekulaspektroszkópiai Laboratórium, Kémiai Intézet,

Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

1. Bevezetés

A Földön megjelenő élet kialakulása, fennmaradása és fejlődése szempontjából a légkör kialakulása és összetételének változása meghatározó fontosságú. Manapság a légkörben lejátszódó változások közül a legtöbbit az ún. üvegházhatással foglalkoznak. Az elmúlt évszázadban észlelt kismértékű felmelegedés okaként a napilapokban és magazinokban szinte kizárólag a CO₂ molekula növekvő légköri koncentrációja szerepel, ezzel azt az érzetet keltve, mintha a légkörben lejátszódó folyamatokat, beleértve az üvegházhatást és a klímaváltozást maradéktalanul értenénk.

Arrheniusnak a Millenium évében megjelent klasszikus közleményét¹ is beleszámítva már több mint egy évszázada modellezik kutatók mérvadó módon a Föld légkörében végbemenő fizikai, kémiai, sugárzási és dinamikai folyamatokat,¹⁻⁶ köztük az egyre inkább előtérbe kerülő biológiai és emberi⁷ hatásokat. Elfogadott, hogy a Nap által kisugárzott összenergiából – mely a Föld atmoszférájának „tetején” felületátlagoltan mintegy 340 W m⁻² – az atmoszféra kb. 70 W m⁻² bejövő sugárzás elnyeléséért felelős. A teljes sugarterhelés mintegy felét a nagy hőkapacitású földfelszín és a hasonló tulajdonságú óceánok nyelik el, majd azt visszasugározzák. A feketetest sugárzóként viselkedő Nap magas hőmérséklete (5 800 K) miatt a Föld atmoszféráját elérő bejövő sugárzás maximuma a látható tartományba (500 nm), míg a visszasugárzás, a földfelszín mintegy 290 K-es hőmérséklete miatt az infravörös (IR) tartományba (10 μm) esik. Ennek megfelelően a sugárzási egyensúly megértéséhez mindkét elektromágneses (EM) sugárzási tartományban a lehető legteljesebb információval kell rendelkezniünk a lehetséges radiatív – továbbá természetesen a nemradiatív – folyamatokkal kapcsolatban.

A légkörben lévő felhőkön (folyékony illetve szilárd halmazállapotú víz) bekövetkező szóródás miatt a felhők alapvetően csökkentik a felszín felmelegedését. Az atmoszférában jelenlévő anyagok IR elnyelése jelentősen melegít. Utóbbi hatás nélkül életterünk több mint 30 fokkal hidegebb lenne. Továbbá, a kialakuló hőmérsékletkülönbségek miatt a levegő folyamatosan áramlik. Alapvetően a fenti három tényező, pontosabban az atmoszféra, a litoszféra, a hidroszféra, a krioszféra és a bioszféra kölcsönhatásaként alakul ki az éghajlat és az időjárás. Elfogadott, hogy még a legmodernebb modellszámítások is a légkörben elnyelt napsugárzás mennyiségét akár 30 W m⁻² értékkel is alulbecsülik.⁵ Egyes vizsgálatok az eltérések okát a felhők által szórt illetve elnyelt sugárzás nem megfelelő modellezésének tulajdonították. Alapos korrelációs vizsgálatok megmutatták, hogy a felhők mennyisége az elnyelt sugárzás horizontális és vertikális eloszlását nagymértékben befolyásolja ugyan, de az integrális hatás kicsi. Azaz a felhők nem megfelelő

modellezése nem magyarázhatja az abszorpciós anomáliát. A többnyire rövid élettartamú és alapvetően szintén hűtő hatású aeroszolok (pl. tengeri só, szulfátok, füstködök és ásványi porok) hatásának modellezési hibája is lehetne a keresett magyarázat. Elemzések alapján kiderült, hogy ez sem lehet az anomália oka. Ha sem a felhőknek, sem az aeroszoloknak a modellezés eredményeire gyakorolt hatása nem magyarázza az abszorpciós anomáliát, akkor azt az atmoszféra túl nagy átláthatóságával kell magyarázni. Tehát az ellentmondás kiküszöböléséhez a molekuláris radiatív folyamatok teljesebb megértése szükséges.

A bejövő illetve kimenő sugárzás között kialakuló és az évmilliók során természetes módon (lásd pl. a jégkorszakok és a sokkal (7-8 °C) melegebb interglaciális időszakok váltakozásait) is változó „egyensúly” megértéséhez tehát meg kell vizsgálnunk, mely molekulák képesek a különböző EM sugárzási tartományokban elnyelésre és az elnyelés pontos mértékét is meg kell határozni. Ez az elnyelések frekvenciájának, intenzitásának, valamint a megfelelő sávalaknak a pontos modellezését követeli meg.

A bolygók atmoszférájában többnyire a kis, egyszerű szerkezetűnek tekintett molekulák dominálnak. Ugyanakkor nyomokban nagyobb molekulák is megtalálhatóak, bár ezeknek döntő szerepet nem szokás tulajdonítani a légkör radiatív tulajdonságainak vizsgálatakor. A földi atmoszférát döntően kitevő kétatomos molekulák nem rendelkeznek állandó dipólusnyomatékkal, és az a rezgő és forgó mozgások hatására sem keletkezik. Tehát ezek a kétatomos molekulák csak elektrongerjesztés kapcsán képesek az EM sugárzással történő számottevő kölcsönhatásra, így a kilépő sugárzás elnyelése szempontjából elhanyagolhatóak. Az N₂ az energiacsere folyamatában gyakorlatilag semmilyen szerepet nem játszik, a némileg bonyolultabb elektronszerkezettel rendelkező O₂ is csak mintegy 2%-ban felelős a légkörben a bejövő sugárzás elnyeléséért. A víz az üvegházhatás több mint 60%-áért, a CO₂ kevesebb mint negyedéért felelős. Az ózon (O₃) közel 8%-ért, míg a szintén az emberi civilizáció következtében növekvő koncentrációjú metán és a nitrogén-oxidok további mintegy 8 %-ért felelősek. A víz abszorpciója az alsó troposzférában, míg az ózoné a sztratoszférában bír meghatározó jelentőséggel.⁸

Minek tulajdonítható a víz speciális szerepe az üvegházhatásban? Miért képes a vízgőz lényegében a teljes EM sugárzási tartományban elnyelésre? A válasz egyszerű: az említett molekulák közül a hajlított szerkezetű, aszimmetrikus pörgettyű típusú víz az egyetlen, amely viszonylag jelentős koncentrációban van jelen a légkörben, rendelkezik rezervoárral (az óceánok vize), képes a légkörben halmazállapot váltásra, és kettőt is tartalmaz a legkönnyebb

* Főszerző. Tel.: 372-2929; fax: 372-2592; e-mail: csaszar@chem.elte.hu.

elemből, a hidrogénből. Az utóbbi tulajdonság különösen fontos, hiszen ennek következtében a víz molekulájának kicsi a tehetetlenségi nyomatéka, és így a spektrum jelentős részét elfoglaló és felettebb bonyolult szerkezetű a forgási színeképe. A két hidrogén jelenléte a felelős azért is, hogy a vízmolekula rezgései nagy amplitúdójúak. Ez ahhoz vezet, hogy a vízmolekula színeképe nagy tartományban bonyolult rezgési szerkezettel rendelkezik. A már alacsony gerjesztéseknél is összetett spektrum segít a kimenő sugárzás elnyelésében, míg a hat-nyolc vagy akár több kvantummal történő rezgési-forgási gerjesztéseknek komoly szerepe van a bejövő sugárzás elnyelésében.

Végezetül még két tényezőt fontos megemlíteni. (1) Nem minden modellszámítás eredményez hibás légköri abszorpciót. De ehhez egy molekuláris szinten (egyelőre) magyarázhatatlan elnyelést, a sugárzás teljes blokkolódását kell feltételezni bizonyos kritikus EM tartományokban. Ezen modellezési anomália kiküszöbölése is a víz teljes spektroszkópiájának rendkívül pontos – kísérletileg nem kivitelezhető – feltérképezését igényli. (2) Az abszorpciók anomáliánál több mint egy nagyságrenddel kisebb az üvegházhatásnak a CO₂ kibocsátás csökkentése révén megváltoztatni kívánt része.

2. A víz teljes spektroszkópiája

A víz szinte teljes spektroszkópiája megérthető mindössze az elektron alapállapot segítségével, hiszen a végbemenő átmenetek döntő többsége erre az elektronállapotra korlátozódik. Ennek oka az, hogy a víz elektrongerjesztett állapotainak energiája sokkal magasabb az alapállapoténál. Nagypontosságú kísérletek és számítások szerint a víz első disszociációs energiája (D₀) 41 145,94 ± 0,15 cm⁻¹,⁹ míg a víz alapállapotú egyensúlyi szerkezeténél az első vertikális gerjesztési energia legalább 59 700 cm⁻¹.¹⁰

2.2. MARVEL: kísérleti rezgési-forgási energiaszintek

Természetesen rendkívül nagy számú spektroszkópiai mérést végeztek a legfontosabb többatomos molekula, a víz izotóphelyettesített származékai színeképeinek vizsgálatára. A víz mellett az előzőekben említett molekulák (CO₂, O₃ és CH₄) jelentős számú rezgési-forgási gerjesztését (például azok helyét és intenzitását), részben légkörmodellezési célokból, adatbázisokban (pl. HITRAN,¹¹ GEISA,¹² GPL¹³ és egyéb adatbázisok¹⁴) is rögzítették. Ezek közül jelenleg a legelfogadottabb a széleskörűen alkalmazott HITRAN adatbázis.¹¹ Míg az átmenetek száma milliárdos nagyságrendű, az azokat meghatározó energiaszintek száma csupán néhány százezer. Így már korábban is tettek erőfeszítéseket az energiaszintek pontos meghatározására.¹⁵

Különösen Flaud és munkatársai,¹⁶ de Frenklach és mtsai,^{17,18} Tashkun és mtsai,¹⁹ valamint Ruscic és mtsai^{20,21} munkásságára is építve eljárást fejlesztettünk ki²² a kísérletileg mérhető és asszignált átmenetekből az ún. kísérleti rezgési-forgási energiaszintek egyszerű „inverzióval” történő meghatározására. Az eljárás neve MARVEL, melynek jelentése Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels. Aktívnak azért nevezzük az inverzióval kapott energiaszinteket, mert amint újabb

kísérleti adatok állnak rendelkezésre, az inverziót újra el lehet végezni, s az eredmények természetesen javulni, az energiaszintek hibája pedig csökkenni fog.

A MARVEL eljárás lényege:

- (1) Gondos validálást követően az összes releváns, asszignált²³ és megfelelő hibával ellátott rezgési-forgási átmenet összegyűjtése és elhelyezése egy adatbázisban.
- (2) Azon energiaszintek megkeresése az adott speciesz esetén, melyek a kvantummechanika szabályai szerint olyan átmenetekben vehetnek részt, melyek egymással összefüggenek, spektroszkópiai hálózatot (SN, spectroscopic network) alkotnak. (A víz szimmetrikus izotóphelyettesített származékai esetén az SN-ek száma kettő, ún. orto illetve para).
- (3) A validált, adott SN-hez tartozó átmenetek összegyűjtése egy vektorba. Az átmenetek bizonytalanságától is függő inverziós mátrix felépítése.
- (4) Az inverzió végrehajtása (ez mindössze egy lineáris egyenletrendszer megoldását jelenti), a megfelelő rezgési-forgási energiaszintek (és bizonytalanságuk) meghatározása, esetlegesen a kísérleti adatok finomítása a kirívóan nagy kísérleti eltérések figyelembe vételével és korrigálásával.

A MARVEL eljárás segítségével meghatározott energiaszintek kis részét, a J = 1 – 5 tiszta forgási energiaszinteket az 1. táblázat tartalmazza, a megfelelő hibákkal együtt, a H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O és D₂¹⁶O izotopológokra.²⁴ Az átmeneteket és hibáikat a HITRAN adatbázisból¹¹ vettük.

2.3. Rezgési-forgási energiaszintek kvantumkémiai számításokból

Bár a pontos kísérleti energiaszintek meghatározása jelentős lépés a víz teljes spektroszkópiájának megértése felé, nem várható el, hogy a több mint 1 milliárd átmenetet valaha is meg lehessen mérni és asszignációval ellátni. A kísérletileg nem vagy csak nehezen illetve költségesen mérhető átmenetek meghatározása így az elmélet feladata. Ehhez elengedhetetlenek az utóbbi két évtizedben kifejlesztett pontos elektronszerkezet és magmozgás számítások.

Pontos rezgési-forgási energiaszint számításokat a vízre, egy próbálkozás kivételével,²⁵ korábban senki nem végzett. Így az induláskor nem volt világos, hogy a kvantumkémia közelítései közül melyeket lehet biztonságosan meghagyni és melyeken kell mindenképpen túllépni a potenciális energia felület (PES) kívánatos pontosságú számításokor. A számítások egy része már közlésre került.²⁶⁻³² A kapott adiabatikus PES elnevezése CVRQD.^{26,28} A víz spektroszkópiájára vonatkozó számításaink az elsők a szakirodalomban, amelyek egy többelektronos és többatomos molekula esetén az összes izotopológóra az összes mért rezgési-forgási szintet ún. spektroszkópiai pontossággal reprodukálják, azaz átlagosan 1 cm⁻¹-nél pontosabbak.²⁷

Következzen egy rövid összefoglaló az elektronszerkezet számításokról. A hullámfüggvények meghatározása multireferencia konfigurációs kölcsönhatás (MRCI) módszerrel történik, így biztosítva azt, hogy az átfogott

nagy konfigurációs tartományban az elektronszerkezet leírása egyenletesen pontos maradjon. A számítások során manapság is csupán extrapolációval^{33,34} lehet elérni a teljes bázis (CBS) határt. A vegyértékelektronok korreláltságának figyelembe vételén kívül szükség van a törzselektronok korrelált mozgásának pontos számítására is.³⁵ A számítások további fontos tanulsága, hogy még olyan könnyű molekula esetén is, mint a víz, a relativisztikus hatások³⁶ nem hanyagolhatóak el. A relativisztikus hatások figyelembevétele során a spektroszkópiai pontosság eléréséhez nem elegendő az egyszerűsített egy-elektron közelítés,³¹ a két-elektron (Breit)^{30,36} energiaoperátor-tagokból jövő hozzájárulások is jelentősek. Érdekesség még, hogy a számítások először adtak példát arra, hogy a kvantumelektrodinamikának (QED, quantum electrodynamics) kémiaiilag észlelhető hatása lehet.³² A víz esetén a magasabban gerjesztett rezgési-forgási szintekre a QED korrekció elérheti az 1 cm⁻¹-es értéket. A Born–Oppenheimer diagonális korrekció (BODC),^{37,38} ahogy az várható is volt, nem okozott túlságosan nagy különbséget a számolt rezgési-forgási szintekben, azonban figyelembe vétele fontosnak bizonyult a spektroszkópiai pontosság eléréséhez.

A rezgési-forgási energiaszintek számításához az általunk kifejlesztett, variációs alapon működő DOPI programot³⁹ használtuk fel. Ez a program rendkívül egyszerű módon teszi lehetővé az energiaszintek pontos számítását a PES és a magtömegek ismeretében. A számított rezgési-forgási energiaszintek konvergencia hibája kisebb 0,001 cm⁻¹-nél. A legnagyobb méretű Hamilton mátrix, melynek alsóbb sajátértékei meghatározásra kerültek, 36 864×36 864-es méretű (a J = 5 esetben, ahol J a forgási kvantumszám). A számítások során felhasznált magtömegek a következők: m(¹H) = 1,00727647 u, m(²H) = 2,013553214 u, m(¹⁶O) = 15,990526 u, m(¹⁷O) = 16,9947425 u és m(¹⁸O) = 17,9947714 u.

Összefoglalva, a spektroszkópiai pontosság eléréséhez szinte minden fizikailag releváns adiabatikus hatást, beleértve a relativisztikus és kvantumelektrodinamikai effektusokat, figyelembe kell venni a víz izotopológok molekulaszínképeinek variációs alapú számítása során. Tanulságos, hogy egy látszólag könnyen átlátható elektronszerkezettel rendelkező molekula, a víz ab initio spektroszkópiája milyen nagy bonyodalmakat és kihívásokat rejt magában.

2.4. Rezgési-forgási energiaszintek empirikus számításokból

Természetesen egy közelítően pontos potenciális energia felület, pontos variációs alapú magmozgás számítási eljárás, valamint a mért átmenetek ismeretében a közelítő energiefelület javítható a kísérleti energiaszintekhez történő illesztés segítségével. Ez az eljárás a számított energiaszintek hibájának egy nagyságrenddel történő javulását eredményezheti, mint azt nemrégiben a víz molekulájának esetére megmutattuk.⁴⁰ Az illesztéssel kapott adiabatikus potenciált, mely az energiaszinteket a H₂¹⁶O, H₂¹⁷O és H₂¹⁸O izotopológokra átlagosan jobb mint 0,07

cm⁻¹ eltéréssel adja meg az összes mért átmenetre, FIS3-nak nevezzük. A FIS3 potenciál segítségével számított tiszta forgási szinteket szintén az 1. táblázat tartalmazza.

2.5. A CVRQD, a FIS3 és a MARVEL energiaszintek

A MARVEL eljárásban rejlő lehetőségeket kiválóan mutatja, hogy milyen rendkívüli pontossággal sikerült a rezgési-forgási energiaszinteket meghatározni a víz négy izotopológjára. A legnagyobb hiba is kisebb 5×10⁻⁵ cm⁻¹-nél, de az átlagos hiba jóval kisebb 1×10⁻⁵ cm⁻¹-nél. Ez a pontosság megközelíti az átmenetek mérése során jellemzően megadott pontosságot, alátámasztva a tiszta forgási átmenetek mérésének rendkívül kicsi bizonytalanságát.

Az 1. táblázatban közölt adatokból levonható további fontos következtetés a számítási eredmények kiemelkedő pontossága. A víz CVRQD PES-e az alacsonyabb tiszta forgási energiaszinteket 0,01 cm⁻¹-nél is pontosabban adja meg. Érdekes azt is megfigyelni, hogy a legalsó forgási energiaszintekre az empirikus, súlyozatlan illesztéssel javított FIS3 PES pontossága valamivel kisebb, mint a tisztán ab initio PES-é.

Érdekes következtetéseket lehet levonni a kísérleti (MARVEL), valamint az adiabatikus potenciálok (CVRQD illetve bizonyos értelemben a FIS3) segítségével meghatározott forgási energiaszintek elemzése segítségével. Bár az empirikus FIS3 potenciál részben korrigálja az ab initio PES-ben figyelembe nem vett nemadiabatikus hatásokat, a vizsgált alacsony forgási állapotokra nem tűnik úgy, hogy ez a hatás jelentős lenne. Mindazonáltal a meggyőző, 0,001 cm⁻¹-es egyezés kísérlet és elmélet között a H₂¹⁶O és D₂¹⁶O 1₁₀ szintjére 0,04 cm⁻¹-re nő az 5₅₀ szint esetén. A különbség egy része nemadiabatikus hatásoknak tulajdonítható. Magasabb rezgési és különösen jóval magasabb forgási szintekre a nemadiabatikus hatások jelentős lehet, de ennek vizsgálatára jelen adatok alapján nem nyílik lehetőség.

2.6. Intenzitások

A kvantumkémiai számítások lehetőséget biztosítanak még a legkevésbé elnyelő sávok intenzitásának pontos, megbízható számítására is a PES és a dipólusnyomatékfelület (dipole moment surface, DMS) ismeretében.⁴¹ A vízre végzett intenzitás számítás során sem bizonyultak elhanyagolhatónak a relativisztikus hatások. Az ab initio elektron- és magmozgás számítások végeredménye, hogy a mintegy százezer abszorpciós vonalat, amelyet az adatbázisok a víz izotopológjaira tartalmaznak, ki lehet egészíteni sok milliárd további átmenettel. A számított intenzitások pontossága többnyire meghaladja a nagyfelbontású kísérleti spektroszkópiai módszerekkel meghatározható értékeket, míg a sávok helyének pontossága lehetővé teszi a színképből a megfelelő sávok azonosítását, és így a spektroszkópiai adatbázis továbbépítése során a kísérleti és elméleti információ optimális felhasználását. Jelen közleménynek nem témája a rezgési-forgási szintek intenzitásának számítása, így a további részletek taglalásától eltekintünk.

1. Táblázat. A víz egyes izotóphelyettesített származékainak a rezgési alapállapotra rakódó kísérleti (MARVEL), elméleti (CVRQD), valamint empirikus (FIS3) tiszta forgási energiaszintjei $J = 1-5$ esetekre^a

$J K_a K_c$	$H_2^{16}O$			$H_2^{17}O$			$H_2^{18}O$			$D_2^{16}O$	
	CVRQD	FIS3	MARVEL	CVRQD	FIS3	MARVEL	CVRQD	FIS3	MARVEL	CVRQD	MARVEL
1 0 1	23,795	23,795	23,794350	23,774	23,774	23,773510	23,756	23,756	23,754902	12,117	12,117020
1 1 1	37,138	37,139	37,137125	36,932	36,933	36,931110	36,749	36,750	36,748650	20,257	20,258999
1 1 0	42,372	42,373	42,371735	42,188	42,188	42,186934	42,024	42,024	42,023431	22,682	22,684326
2 0 2	70,094	70,094	70,090815	70,007	70,008	70,004668	69,930	69,930	69,927441	35,877	35,878025
2 1 2	79,499	79,500	79,496379	79,230	79,231	79,227336	78,991	78,992	78,988652	42,067	42,069311
2 1 1	95,178	95,179	95,175939	94,973	94,974	94,970540	94,791	94,791	94,788651	49,337	49,339402
2 2 1	134,903	134,906	134,901633	134,147	134,149	134,145262	133,478	133,480	133,475801	73,669	73,676394
2 2 0	136,165	136,168	136,163920	135,433	135,435	135,431180	134,785	134,788	134,783120	74,135	74,142010
3 0 3	136,767	136,768	136,761652	136,543	136,544	136,537616	136,342	136,342	136,336668	70,445	70,447530
3 1 3	142,284	142,285	142,278487	141,907	141,909	141,902407	141,573	141,574	141,568061	74,503	74,506243
3 1 2	173,371	173,372	173,365802	173,115	173,116	173,110085	172,888	172,889	172,882910	88,968	88,971355
3 2 2	206,306	206,309	206,301428	205,486	205,489	205,481819	204,760	204,763	204,755912	110,026	110,034052
3 2 1	212,161	212,163	212,156359	211,440	211,443	211,435775	210,804	210,806	210,799277	112,244	112,251552
3 3 1	285,222	285,227	285,219345	283,565	283,570	283,561659	282,099	282,103	282,094583	156,590	156,605455
3 3 0	285,422	285,426	285,418571	283,772	283,776	283,767754	282,311	282,316	282,307084	156,647	156,662859
4 0 4	222,062	222,063	222,052765	221,630	221,631	221,620811	221,243	221,244	221,234010	114,982	114,986532
4 1 4	224,847	224,849	224,838381	224,313	224,315	224,304227	223,838	223,839	223,828559	117,307	117,312065
4 1 3	275,506	275,507	275,497044	275,139	275,140	275,130549	274,812	274,813	274,803213	141,082	141,086952
4 2 3	300,370	300,373	300,362282	299,447	299,450	299,438913	298,628	298,631	298,620176	158,101	158,111012
4 2 2	315,788	315,790	315,779534	315,087	315,089	315,078490	314,467	314,470	314,459461	164,169	164,177714
4 3 2	382,523	382,529	382,516887	380,813	380,818	380,805924	379,299	379,304	379,291618	205,870	205,886272
4 3 1	383,849	383,854	383,842520	382,183	382,188	382,175989	380,710	380,715	380,702518	206,260	206,276519
4 4 1	488,113	488,1121	488,107704	485,215	485,223	485,209022	482,651	482,659	482,643566	269,349	269,375263
4 4 0	488,140	488,147	488,134186	485,243	485,251	485,236844	482,681	482,688	482,672619	269,355	269,381170
5 0 5	325,362	325,363	325,347905	324,674	324,676	324,660986	324,060	324,061	324,046752	169,032	169,038538
5 1 5	326,639	326,641	326,625474	325,894	325,895	325,880233	325,229	325,231	325,215739	170,236	170,243014
5 1 4	399,471	399,473	399,457520	398,892	398,894	398,879394	398,373	398,375	398,360518	204,930	204,937592
5 2 4	416,221	416,225	416,208752	415,140	415,144	415,128021	414,181	414,184	414,168191	217,574	217,585513
5 2 3	446,523	446,526	446,510669	445,806	445,808	445,793436	445,171	445,173	445,158578	229,982	229,991946
5 3 3	503,979	503,985	503,968117	502,191	502,197	502,179683	500,608	500,613	500,596273	267,512	267,530474
5 3 2	508,824	508,829	508,812063	507,186	507,191	507,174387	505,741	505,746	505,728836	268,992	269,010106
5 4 2	610,124	610,133	610,114450	607,170	607,178	607,159289	604,556	604,564	604,544222	331,044	331,071835
5 4 1	610,351	610,359	610,341184	607,408	607,416	607,397397	604,804	604,813	604,792941	331,095	331,123552
5 5 1	742,082	742,093	742,073052	737,631	737,642	737,620600	733,692	733,702	733,679395	411,501	411,541561
5 5 0	742,085	742,096	742,076310	737,635	737,645	737,624144	733,696	733,706	733,683100	411,502	411,542110

^a Minden energiaszint cm^{-1} -ben került megadásra. A tiszta forgási energiaszintek jelölésére a szokásos⁴² $J K_a K_c$ értékeket alkalmaztuk. Az adiabatikus CVRQD potenciális energia felületek²⁶⁻²⁸ segítségével számolt tiszta forgási energiaszintek az alábbi zérusponti energiájú rezgési alapállapotra (cm^{-1}) rakódnak rá: 4638,306 ($H_2^{16}O$), 4630,367 ($H_2^{17}O$), 4623,323 ($H_2^{18}O$) és 3389,962 ($D_2^{16}O$). A FIS3 empirikus potenciál segítségével számolt tiszta forgási energiaszintek az alábbi zérusponti energiájú rezgési alapállapotra (cm^{-1}) rakódnak rá: 4638,108 ($H_2^{16}O$), 4630,168 ($H_2^{17}O$) és 4623,125 ($H_2^{18}O$). A nagy pontosságú kísérleti energiaszintek a MARVEL eljárással kerültek meghatározásra (további részletekért ld. a szöveges részt), az összes energiaszint bizonytalansága kisebb mint $1 \times 10^{-5} cm^{-1}$, kivéve az alábbi szinteket: $H_2^{16}O$ (5 1 5, 5 2 4, 5 3 3, 5 4 2 és 5 5 1), $H_2^{17}O$ (4 0 4, 4 1 3, 4 2 2, 4 3 1, 4 4 0, 5 1 5, 5 2 4, 5 3 3, 5 4 2, 5 5 1, 5 5 0) és $H_2^{18}O$ (4 4 0, 5 1 5, 5 2 4, 5 3 3, 5 4 2, 5 5 1), ahol a bizonytalanság $1-5 \times 10^{-5} cm^{-1}$.

3. Összefoglalás

A dolgozat bevezetésében érveket sorakoztattunk fel amellett, hogy a földi üvegházhatást nem lehet megérteni kis molekulák teljes rezgési-forgási szinképeinek részletes megismerése nélkül. Modellvizsgálatok eredményei és elméleti megfontolások azt mutatják, hogy a radiatív folyamatok megértésében ezen kis molekulák közül messze a víz szerepe a legfontosabb. A vízmolekula izotopológiai teljes rezgési-forgási szinképe, mely több milliárd átmenetet tartalmaz, kísérleti úton történő meghatározása nem kivitelezhető, így ez a feladat az elméletre marad.

Kísérleti rezgési-forgási energiaszinteket származtattunk mért átmenetek invertálásával. Az energiaszintek hibája a mért átmenetek hibájától függ. A rendelkezésre álló lehetőségek közül a bemutatott MARVEL eljárás adja a legpontosabb energiaszinteket, melyeket fel lehet használni például az elméleti potenciális energia függvények javítására. Egy ilyen empirikus, adiabatikus PES-sel (FIS3) készült variációs alapú szinkép számítás eredményeit is bemutattuk, együtt egy tiszta ab initio adiabatikus potenciállal (CVRQD)

számolt eredményekkel. Az elméleti eredmények rendkívüli pontossága jól látszik a bemutatott, valamint az irodalomban közölt adatainkból. Ez a pontosság azt mutatja, hogy az utóbbi évtizedben elért eredmények hatására megnyílt az út kis molekulák teljes szinképeinek elméleti úton történő pontos számítása felé. A vízre és további kis molekulákra (pl. CO₂, O₃ és CH₄) kísérleti, elméleti, illetve empirikus úton származtatható spektroszkópiai információk együttes felhasználása remélhetően rövidesen lehetővé fogja tenni a földi üvegházhatás sokkal pontosabb megértését.

Köszönetnyilvánítás

A leírt kutatási munkát az OTKA (T047185), az NKTH és az Európai Unió MC RTN (QUASAAR) programja támogatta. A víz spektroszkópiája kapcsán kiemelendő az a majd egy évtizedes együttműködés Jonathan Tennyson professzorral (UCL, London), amely az eredmények jelentős részéhez hozzájárult. A MARVEL program kapcsán köszönjük Dr. Turányi Tamásnak (ELTE, Budapest) az értékes konzultációkat.

Hivatkozások és megjegyzések

1. Arrhenius, S. *Phil. Mag.* **1896**, *41*, 273–276. Megjegyzendő, hogy a földi légkör üvegház hatását Jean Baptiste Joseph Fourier már az 1820-as években megértette, majd 1838-ban Pouillet részletesen kifejtette.
2. (a) Cess, R. D.; Zhang, M. H.; Minnis, P.; Corsetti, L.; Dutton, E. G.; Forgan, B. W.; Garber, D. P.; Gates, W. L.; Hack, J. J.; Harrison, E. F.; Jing, X.; Kiehl, J. T.; Long, C. N.; Morcrette, J. J.; Potter, G. L.; Ramanathan, V.; Subasilar, B.; Whitlock, C. H.; Young, D. F.; Zhou, Y. *Science* **1995**, *267*, 496–499. (b) Li, Z.; Barker, H. W.; Moreau, L. *Nature* **1995**, *376*, 486–490. (c) Ramanathan, V. B.; Ramanathan, V.; Subasilar, B.; Zhang, G. J.; Conant, W.; Cess, R. D.; Kiehl, J. T.; Grassl, H.; Shi, L. *Science* **1995**, *267*, 499–503. (d) Pilweskie, P.; Valero, F. P. J. *Science* **1995**, *267*, 1626–1629. (e) Arking, A. *Science* **1996**, *273*, 779–782. (f) Satheesh, S. K.; Kroshna Moorthy, K. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 2089–2110. (g) <http://www.ipcc.ch>.
3. Imre, D. G.; Abramson, E. H.; Daum, P. H. *J. Appl. Meteor.* **1996**, *35*, 1991–2010.
4. (a) Papp, S. *Magy. Kém. Lapja* **2001**, *56*, 144–147. (b) Papp, S. *Biogeokémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, **2002**.
5. Arking, A. *J. Climate* **1999**, *12*, 1589–1600.
6. Ramanathan, V.; Vogelmann, A. M. *Ambio* **1997**, *26*, 38–46.
7. A Nobel-díjas Paul Crutzen javasolta, hogy a modern gőzgép 1784-es bevezetésével kezdődő korszakot nevezzük antropocén kornak, utalva az emberi tevékenységnek a környezet rendkívüli mértékű megváltozását eredményező hatására.
8. Az üvegházhatásnál messze nagyobb a bonyolult elektronszerkezetű ózon szerepe a sztratoszférában a Nap ultraibolya (UV) sugárzásának szűrésében.
9. Maksyutenko, P.; Rizzo, T. R.; Boyarkin, O. V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 181101.
10. (a) Ashfold, M. R. N.; Bayley, J. M.; Dixon, R. N.; *Can. J. Phys.* **1984**, *62*, 1806–1833. (b) Warken, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5554–5564. (c) Christiansen, O.; Nymand, T. M.; Mikkelsen, K. V. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8101–8112.
11. Rothman, L. S.; Jacquemart, D.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Birk, M.; Brown, L. R.; Carleer, M. R.; Chackerian, C.; Chance, K.; Coudert, L. H.; Dana, V.; Devi, V. M.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Hartmann, J. M.; Jucks, K. W.; Maki, A. G.; Mandin, J. Y.; Massie, S. T.; Orphal, J.; Perrin, A.; Rinsland, C. P.; Smith, M. A. H.; Tennyson, J.; Tolchenov, R. N.; Toth, R. A.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Wagner, G. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2005**, *96*, 139–204.
12. Jacquinet-Husson, N.; Arie, E.; Ballard, J.; Barbe, A.; Bjoraker, G.; Bonnet, B.; Brown, L. R.; Camy-Peyret, C.; Champion, J. P.; Chedin, A.; Chursin, A.; Clerbaux, C.; Duxbury, G.; Flaud J.-M.; Fourrie, N.; Fayt, A.; Graner, G.; Gamache, R.; Goldman, A.; Golovko, V.; Guelachvili, G.; Hartmann, J. M.; Hilico, J. C.; Hillman, J.; Lefevre, G.; Lellouch, E.; Mikhailenko, S. N.; Naumenko, O. V.; Nemtchinov, V.; Newnham, D. A.; Nikitin, A.; Orphal, J.; Perrin, A.; Reuter, D. C.; Rinsland, C. P.; Rosenmann, L.; Rothman, L. S.; Scott, N. A.; Selby, J.; Sinitsa, L. N.; Sirota, J. M.; Smith, A. M.; Smith, K. M.; Tyuterev, V. G.; Tipping, R. H.; Urban, S.; Varanasi, P.; Weber, M. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1999**, *62*, 205–254.
13. Pickett, H. M.; Poynter, R. L.; Cohen, E. A.; Delitsky, M. L.; Pearson, J. C.; Muller, H. S. P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1998**, *60*, 883–890.
14. Rothman, L. S.; Jacquinet-Husson, N.; Boulet, C.; Perrin, A. M. *Compt. Rend. Phys.* **2005**, *6*, 897–907.
15. Tennyson, J.; Zobov, N. F.; Williamson, R.; Polyansky, O. L.; Bernath, P. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2001**, *30*, 735–831.
16. Flaud, J.-M.; Camy-Peyret, C.; Maillard, J. P. *Mol. Phys.* **1976**, *32*, 499–521.
17. Feeley, R.; Seiler, P.; Packard, A.; Frenklach, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9573–9583.
18. Frenklach, M.; Packard, A.; Seiler, P.; Feeley, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 57–66.
19. Tashkun, S. A.; Perevalov, V. I.; Teffo, J.-L.; Rothman, L. S.; Tyuterev, V. G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1998**, *60*, 785–801.
20. Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; Von Laszewski, G.; Bittner, S. J.; Nijssure, S. G.; Amin, K. A.; Minkoff, M.; Wagner, A. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979–9997.
21. Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; Srinivasan, N. K.; Su, M. C.; Sutherland, J. W.; Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6592–6601.
22. Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectry.* **2006**, beküldés alatt.
23. Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Savin, V. A.; Shirin, S. V.

- Atmos. Oceanic Opt.* **2000**, *13*, 1024-1028.
24. Bár az elfogadott magyar szakmai elnevezés izotóphelyettesített származék, jelen helyen kísérletet teszünk a lényegesen egyszerűbb és a nemzetközi gyakorlattal jobban összehangban lévő angol eredetű elnevezés, az izotopológ meghonosítására a magyar szakmai köznyelvben.
 25. Partridge, H.; Schwenke, D. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4618-4739.
 26. Császár, A. G.; Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Tennyson, J.; Szalay, V.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214305.
 27. Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Barletta, P.; Tennyson, J.; Schwenke, D. W.; Knowles, P. J. *Science* **2003**, *299*, 539-542.
 28. Barletta, P.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 204307.
 29. Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Szalay, V.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11971-11981.
 30. Barletta, P.; Császár, A. G.; Quiney, H. M.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *361*, 121-128.
 31. Császár, A. G.; Kain, J. S.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 317-323; *ibid.* **1999**, *312*, 613-616 (E).
 32. Pyykkö, P.; Dyal, K.; Császár, A. G.; Tarczay, G.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 4502-4505.
 33. Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751-9764.
 34. Császár, A. G.; Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. In *Computational Molecular Spectroscopy*, szerk. Jensen, P.; Bunker, P. R., Wiley, New York, **2000**.
 35. Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Phys.* **1994**, *104*, 2746-2748.
 36. Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Quiney, H. M. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1769-1794.
 37. Handy, N. C.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4481-4484.
 38. Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; LeSueur, C. R.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 381-387.
 39. (a) Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2411-2423. (b) Furtenbacher, T.; Czakó, G.; Sutcliffe, B. T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *J. Mol. Struct.* **2006**, *780-781*, 283-294.
 40. Shirin, S. V.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Ovsyannikov, R. I.; Császár, A. G.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectry.* **2006**, *236*, 216-223.
 41. Lynas-Gray, A. E.; Lodi, L.; Tolchenov, R. N.; Tennyson, J.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; van Stralen, J. N. P.; Visscher, L. *J. Chem. Phys.* **2007**, beküldés alatt.
 42. Zare, R. *Angular Momentum*; Wiley-Interscience, New York, **1988**.

The greenhouse effect on Earth and the complete spectroscopy of water

The changes in the atmosphere of Earth have been crucial for the appearance and sustained development of life on our planet. In recent years newspapers and magazines have been presenting the small but detectable global warming and the associated climate changes as if they were caused solely by the increased level of CO₂ in the atmosphere, thereby suggesting that we fully understand the radiative and nonradiative processes taking place in our atmosphere. In fact this is not the case. A large amount of work, including development of sophisticated modeling tools, needs to be done before we can truly claim that we have a more or less complete quantitative understanding of the greenhouse effect on Earth, making our planet habitable by present-day life forms.

Detailed studies have proved that neither changes in the modeling of clouds (condensed water) nor that of natural or anthropogenic aerosols (e.g., sea salt, sulphates, and mineral dust) are capable to explain the substantial so-called absorption anomaly, of about 30 W m⁻² in magnitude, characterizing even the most sophisticated atmospheric models developed. If the absorption anomaly cannot be explained by changing the absorption of and scattering from clouds and aerosols, one must investigate the molecular radiative processes responsible for most of the greenhouse effect. The most important molecular absorber, responsible for about 60% of the greenhouse effect on Earth, is water. Carbon dioxide is only the second most important greenhouse gas, having an overall effect about one third of that of water. The relatively small role CO₂ plays in the greenhouse effect can easily be understood by considering the quantum mechanics of the related molecule-radiation interactions. As a consequence, to understand the greenhouse effect on Earth one must understand the complete rotational-vibrational spectroscopy of all the relevant isotopologues of water, including line positions, line intensities, and line shapes. Only such a detailed understanding would allow a much improved line-by-line modeling of the effect of water on absorbing the incoming short-wave and the outgoing long-wave electromagnetic radiations.

AS a small step to a better understanding of the greenhouse effect, measured rotational-vibrational levels of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O,

and D₂¹⁶O have been obtained through an inversion procedure called MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels). Based on measured transitions and a well-defined protocol, MARVEL allows the determination of "experimental" rotational-vibrational energy levels and their associated uncertainties. The accuracy of the energy levels determined for the four isotopologues mentioned is usually better than 10⁻⁵ cm⁻¹ in the region considered.

The energy levels obtained by MARVEL have been compared to purely first-principles (ab initio) ones obtained from high-accuracy adiabatic potential energy surfaces (PESs) CVRQD and a variational solution of the nuclear motion problem using the code DOPI (the abbreviation stands for Discrete variable representation – Oorthogonal coordinates – direct Product basis set – Iterative diagonalization) developed by us. In order to obtain the CVRQD PESs of water, providing so-called spectroscopic accuracy, defined as 1 cm⁻¹ for the average prediction of all measured transitions, one needs to consider effects otherwise considered to be minor, such as relativistic and quantum electrodynamic (QED) effects as well as procedures allowing for the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation. Having a highly accurate ab initio PES at hand, one can empirically adjust the surfaces to match experimental transitions better. Results obtained with an empirically adjusted PES called FIS3 are also presented. Agreement between the measured and first-principles levels is very impressive, for the purely rotational levels up to J = 5 (0-750 cm⁻¹ interval) on the vibrational ground state the deviations are less than 2×10⁻² cm⁻¹.

The protocols and the related computations presented make us hope that the understanding of the complete rotational-vibrational spectroscopy of the water molecule, i.e. its spectrum from the microwave to the ultraviolet range, is within reach. Understanding the energy levels and the transitions of all the major isotopologues of water would settle the important questions and debates related to the exact role of this molecule in the greenhouse effect and in the absorption anomaly.