УДК 539.19

# КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ТИПА $XY_4$ ($T_d$)

Ц. Гун

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Е.С. Бехтерева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 2795917045@qq.com

# VIBRATIONAL WAVE FUNCTIONS AND TETRAHEDRAL SPLITTINGS IN $XY_4$ – TYPE MOLECULES OF $T_d$-SYMERY

J. Gong

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 2795917045@qq.com

***Abstract.*** *The work is devoted to the tetrahedral splittings determination for the $XY_4$-type molecule of the $T_d$ symmetry. Symmetrized basis was constrained in accordance with irreducible representations of $T_d$ group and for the states with polyad number V=4. Perturbation operators responding for the tetrahedral structure of vibrational levels were considered and treated by perturbation theory.*

**Введение.** Развитие инфракрасной спектроскопии в последние годы позволило полностью разрешить сложную вращательную структуру многих колебательных полос молекул метана, силана, германа. Как известно, процесс анализа колебательно-вращательных спектров тетраэдрических молекул $XY_4$, в большинстве случаев очень сложен, так как:

(1) Использование метода комбинационных разностей не возможно. Поэтому предсказание центров колебательных полос является важной задачей;

(2) Продвигаясь в область больших значений энергий оказывается важным знание колебательных уровней других симметрий, т.к. возрастающая плотность состояний приводит к более сложной картине резонансов, которую небходимо моделировать. Перечисленные причины обосновывают актуальность поставленной задачи.

В случае определения колебательного энергетического спектра возможно использование различных моделей. Например модель осцилляторов Морзе или модель эффективного колебательного гамильтониана. Последняя предполагает использование в качестве нулевого приближения модель гармонического осциллятора. В случае тетраэдрических молекул это одномерный, дважды- и трижды-вырожденные осцилляторы. Использование теории возмущений, в проекционной формулировке, позволяет построить эффективный колебательный гамильтониан для подмножеств резонирующих состояний, называемых полиадами. Следует отметить, что для характеристики полиад используется, так называемое, полиадное число $V = \nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 + \nu_3 + \frac{1}{2}\nu_4$ , Которое составлено, исходя из соотношения

$\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2 \approx 2\omega_4$ между фундаментальными частотами четырех осцилляторов: $\omega_1 = 3036.2cm^{-1}$ ; $\omega_2 = 1570.4cm^{-1}$; $\omega_3 = 3157.1cm^{-1}$; $\omega_4 = 1345.3cm^{-1}$.

Целью данной работы является рассчет тетраэдрических расщеплений и Ферми-резонансных взаимодействий для колебательных состояний симметрий $A_1$, $A_2$, E, $F_1$ и максимального значения полиадного числа V=4. Колебательные центры полос симметрии $F_2$ были рассчитаны в работе 1.

**Экспериментальная часть.** Реализация поставленной цели включает решение нескольких задач:

1. Определить симметризованные колебательные волновые функции для молекулы типа сферического волчка симметрии $T_d$;

2. Установить вид симметризованных операторов тетраэдрических расщеплений и резонансов Ферми;

3. Рассчитать элементы матрицы от оператора Гамильтона / вклады в колебательные энергии.

Известно, что волновые функции симметризованные на группе $T_d$ могут быть получены, для трижды-вырожденного осциллятора с помощью матрицы редукции [1].

Конечные функции могут быть получены как симметризованные произведения, полученных таким образом, функций как тензорные произведения:

$$\psi_{\beta}^{N\Gamma} = {}^{(\nu_1)}\psi^{A_1} \otimes^{(\nu_2)} \psi^{\Gamma_2} \otimes^{(\nu_3)} \psi^{\Gamma_3} \otimes^{(\nu_4)} \psi^{\Gamma_4}$$

Раскрывая тензорное произведение с использованием 3-гамма символов получим:

$${}^{(\nu_2)}\psi^{\Gamma_2} \otimes [{}^{(\nu_3)}\psi^{\Gamma_3} \otimes^{(\nu_4)} \psi^{\Gamma_4}]_{\sigma_{34}}^{n_{34}\Gamma_{34}} = \sum_{\sigma_2\sigma_{34}} F_{n\Gamma\beta}^{\Gamma_2\sigma_2\Gamma_{34}\sigma_{34}} {}^{(\nu_2)}\psi_{\sigma_2}^{\Gamma_2} {}^{(\nu_3\nu_4)}\psi_{\sigma_{34}}^{n_{34}\Gamma_{34}}$$

где $[{}^{(\nu_3)}\psi^{\Gamma_3} \otimes^{(\nu_4)} \psi^{\Gamma_4}]_{\sigma_{34}}^{n_{34}\Gamma_{34}} = \sum_{\sigma_3\sigma_4} F_{n_{34}\Gamma_{34}\sigma_{34}}^{\Gamma_3\sigma_3\Gamma_4\sigma_4} {}^{(\nu_3)}\psi_{\sigma_3}^{\Gamma_3} {}^{(\nu_4)}\psi_{\sigma_4}^{\Gamma_4}$.

Свойства 3-гамма символов для группы $T_d$ хорошо известны. Их можно найти, например, в [2].

Таким образом, на основе использования следствий колебательно-вращательной теории 3, теории групп и тензорного анализа были получены аналитические выражения для колебательных волновых функций, операторов и матричных элементов тетраэдрических расщеплений. Для этого соответствующая программа была написана в аналитической среде *MAPLE*.

Для иллюстрации приведены симметризованные волновые функции |1>и |2> для подуровней состояния $\nu_1+\nu_3+2\nu_4$ ($F_1$).

$$\begin{aligned} |1> = &-\frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=0>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=-2> \\ &-\frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=0>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=2> \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} |2> = &\frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=-1>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=-1> \\ &+\frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=1>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=1> \end{aligned} \quad (2)$$

Операторы, происхождение которых обусловлено фактом «связанности» осцилляторов (за это отвечает функция потенциальной энергии), должны учитывать ангармонизм, тетраэдрические

расщепления и резонансные взаимодействия. Следуя работе [4] можно определить симметризованные операторы. Для примера, приведем два из них $(\lambda = 3,4)$:

$$T_{2\lambda} \cdot \frac{1}{2\sqrt{3}}[q_e q_f (q_{\lambda x}^2 - q_{\lambda y}^2) + (q_e^2 - q_f^2)(q_{\lambda x}^2 + q_{\lambda y}^2 - 2q_{\lambda z}^2)] \quad (3)$$

$$T_{\lambda\lambda} \cdot (q_{\lambda x}^4 + q_{\lambda y}^4 + q_{\lambda z}^4 - 3q_{\lambda x}^2 q_{\lambda y}^2 - 3q_{\lambda x}^2 q_{\lambda z}^2 - 3q_{\lambda y}^2 q_{\lambda z}^2) \quad (4)$$

Далее, расчитаны матричные элементы гамильтониана тетраэдрических расщеплений на симметризованных волновых функциях. К примеру в Таблице 1 приведена матрица для состояния $v_1+v_3+2v_4$ ($F_1$), состоящая из двух подуровней.

*Таблица 1*

*Тетраэдрическое расщепление для состояния $v_1+v_3+2v_4$ ($F_1$)*

| | \| 1 > | \| 2 > |
|---|---|---|
| < 1 \| | $2G_{33} + 6G_{44} + 12T_{44} - \frac{8}{3}S_{34} - 4T_{34}$ | $-\frac{\sqrt{2}}{2}S_{34} + 2\sqrt{2}T_{34} - \sqrt{2}G_{34}$ |
| < 2 \| | | $2G_{33} + 6G_{44} - 8T_{44} - \frac{2}{3}S_{34} + 4T_{34} + G_{34}$ |

где S, T и G-параметры тетраэдрических ращеплений, которые возможно определить из решения обратной задачи или использовать расчитанные *ab initio* значения [5].

**Результаты**. Определены симметризованные колебательные волновые функции для состояний $A_1$, $A_2$, E, $F_1$ симметрий и выполнен расчет тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий на основе теории возмущений. Полученные аналитические выражения параметризованы и могут применяться для любой молекулы типа $XY_4$.

**Заключение**.Проведенная работа позволит предсказать колебательный спектр молекулы $XY_4$, что в дальнейшем позволит получать достаточно полные сведения о молекулах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Baueckeret S., Niederer H.M., and Quack M. Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}CH_4$ and $^{13}CH_4$): Partial vibrational assignment extended towards 12 000 cm$^{-1}$ // J. Phys. Chem. – 2014. V. 141. – P. 044316.
2. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. –Ленинград.: Издательство «Наука», 1975. – 493с.
3. Nielsen H.H. The vibration–rotation energies of molecules // Rev. Modern Phys. – 1951. – Vol. 23, no. 2 – P. 1-47.
4. Hecht K. The vibration-rotation energies of tetrahedral $XY_4$ molecule // Jour. of Molec. Spectroscopy. – 1960. – V. 5. – P. 355-389.
5. Lee T.J., Martin J.M.L., Taylor P.R. An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for $CH_4$ and isotopomers // J. Chem. Phys. – 1995. – Vol. 102(1). – P. 254-261.