

УДК 530.145

*Е.С. БЕХТЕРЕВА, О.В. ГРОМОВА, Н.И. РАСПОПОВА, И.Б. БОЛОТОВА, Ю. В. КРИВЧИКОВА, К.Б. БЕРЁЗКИН***РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
МОЛЕКУЛ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ ТИПА  $XU_4$ <sup>1</sup>**

На основе формализма неприводимых тензорных операторов в симметризованной форме представлен гамильтониан, разработан алгоритм и создан пакет программ, позволяющий как производить расчеты спектров высокого разрешения для различных полиад взаимодействующих колебательных состояний, так и выполнять интерпретацию спектров и решать обратную спектроскопическую задачу для молекул тетраэдрической симметрии.

**Ключевые слова:** молекулы тетраэдрической симметрии, колебательно-вращательные спектры, модель эффективных операторов.

**Введение**

Исследование физико-химических свойств молекул, обладающих высокой симметрией, в настоящее время является актуальной задачей в связи с востребованностью в различных областях науки и техники. В частности, по результатам исследований астрофизических научных лабораторий [1–3] основные изотопомеры метана и германа обнаружены в атмосферах газовых планет гигантов, таких, как Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун. С прикладной точки зрения исследование спектров таких веществ, как  $SiH_4$  и  $GeH_4$ , важно для контроля процессов получения сверхчистых материалов, используемых при производстве микроэлектроники и инфракрасной оптики. Все это в совокупности делает актуальным исследование спектров высокого разрешения такого типа молекул в лабораторных условиях. При этом важным является не только экспериментальное исследование спектров, но также и их теоретический анализ, который позволяет извлекать из спектров физическую информацию.

В настоящее время в мире существует лишь один реально работающий комплекс компьютерных программ, XTDS (университет Бургундии, Дижон, Франция), позволяющий качественно выполнять интерпретацию сложных спектров высокого разрешения молекул типа сферического волчка [4, 5]. К настоящему времени с использованием этого комплекса программ выполнено большое количество исследований спектров высокого разрешения молекул типа сферического волчка (см., например, [6] и приведенные там литературные ссылки). К сожалению, для пользователей XTDS-пакет является «черным ящиком». В большом числе практических ситуаций это оказывается весьма неудобным, в особенности, когда возникает необходимость сделать те или иные изменения в программе. В частности, для всех других типов многоатомных молекул современные программные пакеты (см., например, [7–20], где рассматриваются и обсуждаются аналогичные проблемы для молекул различного типа и симметрии) позволяют исследовать различные отдельные полиады резонирующих колебательных полос. Важно, что упомянутые пакеты программ позволяют исследовать высоковозбужденные состояния, даже если не все нижележащие полосы уже изучены. В то же время XTDS-пакет не позволяет выполнять такие исследования (он сформирован таким образом, что для изучения какого-либо возбужденного состояния необходимо иметь информацию обо всех нижележащих состояниях). В связи с вышесказанным, в лаборатории молекулярной спектроскопии Томского политехнического университета был создан альтернативный пакет программ SPHETOM (Spherical Top Molecules) для расчета спектров высокого разрешения молекул тетраэдрической симметрии, свободный от недостатков XTDS-пакета (в частности, позволяющий изучать высоковозбужденные колебательные состояния молекул даже при отсутствии информации о нижележащих колебательных состояниях).

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках проекта ВИУ НИТПУ ФТИ\_120\_2014. Часть исследований поддержана грантом Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук (МК-4872.2014.2).

### Математическая модель

Коротко опишем математическую основу созданного пакета программ SPHETOM. Поскольку молекулы типа сферического волчка обладают высокой ( $T_d$ ) симметрией, то для описания их спектров высокого разрешения традиционно используется так называемая теория неприводимых тензорных систем [20–24]. В основе лежит использование модели эффективных вращательных операторов, которые для молекул высокой симметрии могут быть представлены в виде [25, 26]

$$H^{\text{vib-rot}} = \sum_{i,j} |i\rangle\langle j| H^{i,j}, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} H^{\text{vib-rot}} &= \sum_{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \left[ (|\nu\gamma\rangle \otimes \langle\nu'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes H_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{n\Gamma} \right]^{A_1} = \\ &\equiv \sum_{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \sum_{\Omega K} \left[ (|\nu\gamma\rangle \otimes \langle\nu'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)} \right]^{A_1} Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$  – спектроскопические параметры;  $|\nu\gamma\rangle$  – симметризованные колебательные функции, а колебательно-вращательные функции определяются следующим образом [27]:

$$\begin{aligned} |\nu\gamma_\nu; Jn_J\gamma_r; m\gamma_s\rangle &\equiv (|\nu\gamma_\nu\rangle \otimes |Jn_J\gamma_r\rangle)_s^\gamma = \\ &= \sqrt{[\gamma]} \sum_{\sigma_\nu \sigma_r} \begin{pmatrix} \gamma & \gamma_\nu & \gamma_r \\ s & \sigma_\nu & \sigma_r \end{pmatrix} |\nu\gamma_\nu \sigma_\nu\rangle |Jn_J\gamma_r \sigma_r\rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где множество индексов  $\nu\gamma_\nu$ ,  $Jn_J\gamma_r$  и  $m\gamma_s$  однозначно определяет любую колебательно-вращательную функцию, симметризованную в группе  $T_d$ , а  $\gamma_\nu$ ,  $\gamma_r$  и  $\gamma$  – индексы симметрии колебательных, вращательных и колебательно-вращательных функций соответственно. Функции  $|\nu\gamma_\nu \sigma_\nu\rangle$  и  $|Jn_J\gamma_r \sigma_r\rangle$  в уравнении (3) – чисто колебательные и чисто вращательные волновые функции, симметризованные в группе  $T_d$ ; символы  $\otimes$  и  $\sqrt{[\gamma]}$  обозначают прямое тензорное произведение и размерность неприводимого представления  $\gamma$  соответственно; значения

$\begin{pmatrix} \gamma & \gamma_\nu & \gamma_r \\ s & \sigma_\nu & \sigma_r \end{pmatrix}$  являются так называемыми 3Г-символами группы симметрии  $T_d$ .

В формуле (2), когда  $\nu = \nu'$  и  $\gamma = \gamma'$ , параметры  $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$  описывают вращательную структуру колебательного состояния  $|\nu\gamma\rangle$ . Если  $\gamma = \gamma'$ , но  $\nu \neq \nu'$ , параметры  $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$  описывают взаимодействие Ферми. В случае  $\gamma \neq \gamma'$  и для любых  $\nu$  и  $\nu'$   $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$  – параметры Кориолисова взаимодействия. Операторы  $R^{\Omega(K, n\Gamma)}$  в формуле (2) – это так называемые неприводимые вращательные операторы [23]. Индекс  $\Omega$  в  $R^{\Omega(K, n\Gamma)}$  обозначает суммарную степень элементарных операторов  $J_\alpha$ ,  $\alpha = x, y, z$ ;  $K$  – ранг вращательного оператора;  $n$  и  $\gamma$  – номер и симметрия вращательного оператора в группе симметрии молекулы (в данном случае –  $T_d$ ).

Оператор  $H^{\text{vib-rot}}$  в (1) – эффективный вращательный гамильтониан молекулы, собственные значения которого являются вращательными энергиями системы взаимодействующих колебательных состояний. Однако, чтобы определить эти собственные значения, в данном случае необходимо построить матрицу гамильтониана (1) на полной ортонормированной системе симметризованных вращательных функций. В качестве таковых могут быть взяты функции вида

$$|Jn_J\gamma_r \sigma_r\rangle \equiv \sum_k^{(J)} G_{n_J\gamma_r \sigma_r}^k |Jk\rangle, \quad (4)$$

где  $|Jk\rangle$  ( $-J \leq k \leq J$ ) – обычные вращательные функции;  $^{(J)}G_{n_J\gamma_r \sigma_r}^k$  – коэффициенты, которые в аналитическом виде определены в работах [28, 29].

### Программа расчета и приложение

Модель, основные положения которой коротко описаны выше, была положена в основу пакета компьютерных программ SPHETOM, реализованного на языке FORTRAN и позволяющего как производить расчеты спектров высокого разрешения для различных полиад взаимодействующих колебательных состояний, так и выполнять интерпретацию спектров и решать обратную спектроскопическую задачу для молекул тетраэдрической симметрии. Работоспособность и эффективность пакета SPHETOM была протестирована при анализе спектра высокого разрешения диады взаимодействующих состояний  $\nu_2/\nu_4$  изотопических модификаций  $^{76}\text{GeH}_4$  и  $^{74}\text{GeH}_4$  молекулы германа [30] (при этом проявление изотопического замещения учитывались при расчетах согласно результатам работ [31–33]). В качестве иллюстрации возможностей пакета SPHETOM воспроизводим небольшую часть экспериментального спектра из работы [30] (рис. 1, *a*) и соответствующий участок спектра, теоретически рассчитанный с помощью пакета SPHETOM (рис. 1, *б*).

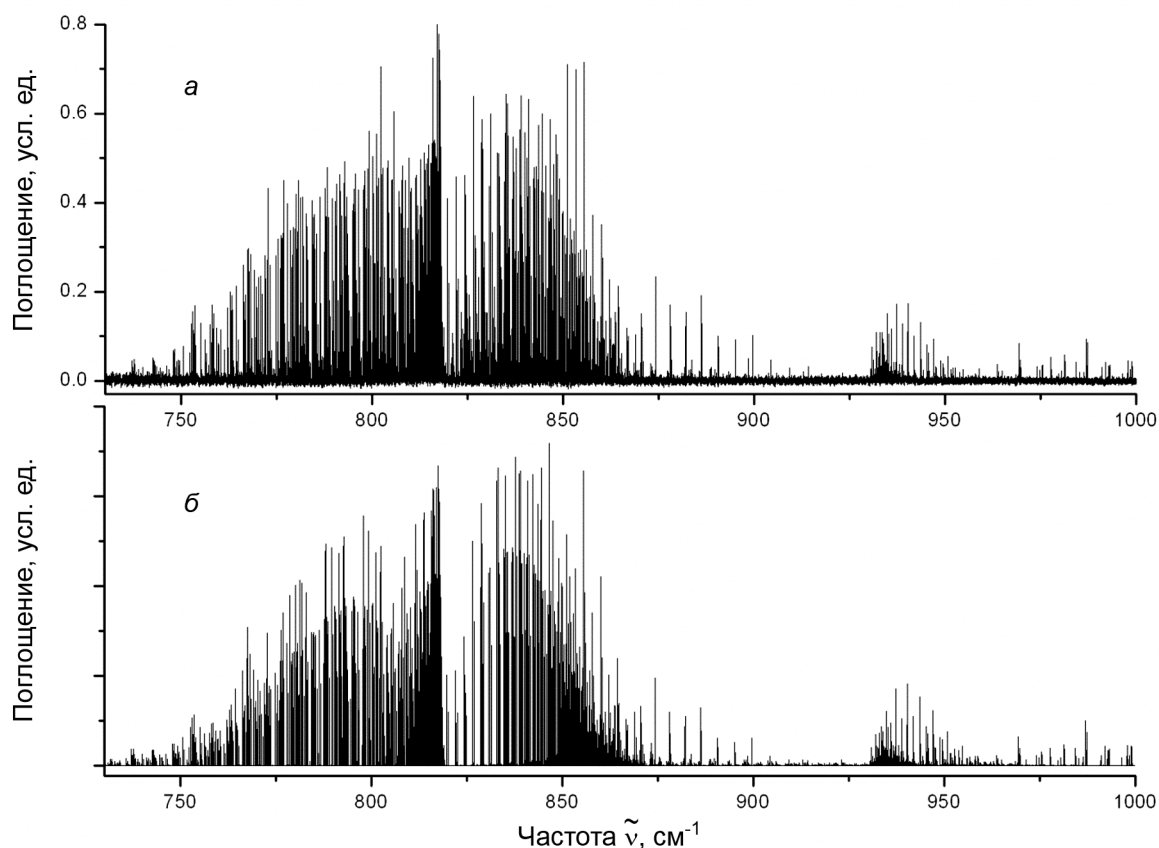


Рис. 1

На рис. 1 видно более чем удовлетворительное согласие экспериментальных (*a*) и теоретически рассчитанных результатов (*б*).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen F., Judge D.L., Wu C.Y.R., et al. // *J. Geophys. Res.* – 1991. – V. 96. – P. 17519–17527.
2. Atreya S.K., Mahaffy P.R., Niemann H.B., and Wong M.H. // *Planet. Space Sci. J.* – 2003. – V. 51. – P. 105–112.
3. Lodders K. // *Astrophys. J.* – 2004. – V. 611. – P. 587–597.
4. Wenger C., Boudon V., Champion J.P., and Pierre G. // *J.Q.S.&R.T.* – 2000. – V. 66. – P. 1–16.
5. Wenger C., Boudon V., Rotger M., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2008. – V. 251. – P. 102–113.
6. Boudon V., Champion J.P., Gabard T., et al. // *Handbook of High-resolution Spectroscopy. V. 3.* – Wiley, 2011. – P. 1437–1460.
7. Antipov A.B., Bykov A.D., Kapitanov V.A., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – V. 89. – P. 449–459.
8. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Koivusaari M., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – V. 167. – P. 109–130.
9. Ulenikov O.N., He S.-G., Onopenko G.A., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – V. 204. – P. 216–225.

10. Ulenikov O.N., Hu S.-M., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – V. 208. – P. 224–235.
11. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – V. 208. – P. 236–248.
12. Ulenikov O.N., Hu S.-M., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – V. 210. – P. 18–27.
13. Zheng J.-J., Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Mol. Phys.* – 2001. – V. 99. – P. 931–937.
14. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Kozinskaia V.A., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2002. – V. 215. – P. 295–308.
15. Ulenikov O.N., Yu A.-W., Yuhnik Yu.B., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2003. – V. 221. – P. 250–260.
16. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – V. 228. – P. 110–119.
17. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2005. – V. 234. – P. 287–295.
18. Liu A.-W., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – V. 238. – P. 23–40.
19. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // *J.Q.S.&R.T.* – 2011. – V. 112. – P. 486–512.
20. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Konova M.N., et al. // *J. Mol. Phys.* – 2013. – V. 111. – P. 2228–2232.
21. Fano U. and Racah G. *Irreducible Tensorial Sets.* – N. Y.: Academic Press, 1965.
22. Ulenikov O.N. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1986. – V. 119. – P. 144–152.
23. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Alanko S., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – V. 179. – P. 175–194.
24. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – V. 186. – P. 293–313.
25. Saveliev V.N. and Ulenikov O.N. // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* – 1987. – V. 20. – P. 67–83.
26. Cheglov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., et al. // *J. Phys. B.* – 1989. – V. 22. – P. 997–1015.
27. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., et al. // *Mol. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 1209–12400.
28. Cheglov A.E. and Ulenikov O.N. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – V. 110. – P. 53–64.
29. Cheglov A.E., Saveliev V.N., and Ulenikov O.N. // *J. Phys. B.* – 1986. – V. 19. – P. 3687–3693.
30. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // *J.Q.S.&R.T.* – 2014. doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.03.025.
31. Maushkin Yu.S. and Ulenikov O.N. // *Opt. Spektroskop.* – 1975. – V. 39. – P. 629–636.
32. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., and Ulenikov O.N. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – V. 85. – P. 462–479.
33. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Leroy C., and Fomchenko A.L. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2010. – V. 264. – P. 61–65.

Физико-технический институт Национального исследовательского  
Томского политехнического университета, г. Томск, Россия  
E-mail: Natalia\_ulan@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.14.

Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н., профессор;  
Громова Ольга Васильевна, к.ф.-м.н., доцент;  
Распопова Наталья Ивановна, аспирантка;  
Болотова Ирина Баторовна, аспирантка;  
Кривчикова Юлия Валерьевна студентка;  
Берёзкин Кирилл Борисович, студент.