

ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ ТРАНС-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОПРОПАНОЛА (ОКТИЧНЫЕ ТЕРМЫ)

С.А.МУСАЕВ

*Институт Фотозлектроники НАН Азербайджана
370141, Баку, ул. Ф.Агаевой, 555 квартал*

Определены спектроскопические постоянные транс-конформера молекулы изопропилового спирта, включающие все квартичные, секстичные и октичные термы центробежного возмущения вращательного гамильтониана. Впервые в практике микроволновой спектроскопии вычислены определяемые комбинации октичных параметров редуцированного вращательного гамильтониана на примере этой молекулы.

Вращательный спектр молекулы транс-конформера изопропилового спирта впервые был исследован Имановым, Абдурахмановым и Елчиевым [1]. Хиротой [2,3] было продолжено исследование вращательного спектра транс-конформера этой молекулы приблизительно в том же диапазоне частот, но для более высоких вращательных квантовых чисел J , и определены спектроскопические постоянные, включающие квартичные термы центробежного возмущения. Более подробно вращательный спектр транс-конформера молекулы был исследован в работе [4]. В этой работе уточнены вращательные, квартичные и определены секстичные спектроскопические параметры молекулы, рассчитана корреляционная матрица этих параметров. В решение обратной спектроскопической задачи, были включены экспериментальные частоты 744 вращательных переходов (до $J=48$). В этой работе в трех осевых представлениях вычислены определяемые комбинации этих параметров. В работе [5] был идентифицирован субмиллиметровый спектр транс-конформера молекулы (до $J=60$). При этом в решение обратной спектроскопической задачи с субмиллиметровыми переходами пришлось включать в подгонку два октичных (L_{JK} и I_{JK}) терма центробежного возмущения. Несмотря на то, что молекула изопропилового спирта довольно тяжелая, присутствие субмиллиметровых переходов с высокими J ($J \leq 60$) позволило авторам довольно корректно определить эти октичные спектроскопические постоянные. При решении обратной задачи со всеми идентифицированными вращательными переходами работ [3-5] пришлось использовать все октичные термы редуцированного вращательного гамильтониана Рао [7]. Поэтому было решено, впервые в практике микроволновой спектроскопии, вычислить определяемые комбинации октичных параметров вращательного гамильтониана Рао на примере молекулы транс-конформера изопропилового спирта, не зависящие от выбора осевого представления.

В решение обратной спектроскопической задачи было включено 824 вращательных переходов, идентифицированных в работах [3-5], попадающие в сантиметровую, миллиметровую и субмиллиметровую область спектра. Включение в обратную спектроскопическую задачу субмиллиметровых переходов с высокими J привело к увеличению среднеквадратичного отклонения подгонки. Поэтому для описания наблюдаемого спектра был использован редуцированный вращательный гамильтониан А-редукции, описанный в работе Рамачандра Рао [6] и включающий все квартичные, секстичные и октичные члены:

$$\tilde{H} = \tilde{H}^{(1)} + \tilde{H}^{(2)} \quad (1)$$

где:

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(1)} = & \frac{1}{2}(\tilde{X} - \tilde{Y})J^2 + \left[\tilde{Z} - \frac{1}{2}(\tilde{X} + \tilde{Y}) \right] J^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_R J_z^4 \\ & + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + L_J J^8 + L_{JK} J^6 J_z^2 + L_{JK} J^4 J_z^4 \\ & + L_{KKJ} J^2 J_z^6 + L_K J_z^8 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(2)} = & \frac{1}{2}(\tilde{X} - \tilde{Y})J^2 J_{XY}^2 - 2\delta_J J^2 J_{XY}^2 - \delta_K (J_Z^2 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_Z^2) \\ & + 2h_J J^4 J_{XY}^2 + h_{JK} J^2 (J_Z^2 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_Z^2) + h_K (J_Z^4 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_Z^4) \\ & + 2l_J J^6 J_{XY}^2 + l_{JK} J^4 (J_Z^2 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_Z^2) + l_J J^2 (J_Z^4 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_Z^4) \\ & + l_K (J_Z^6 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_Z^6) \end{aligned} \quad (3)$$

где: $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$ - вращательные постоянные; $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ - квартичные, $H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K, h_J, h_{JK}, h_K$ - секстичные и $L_J, L_{JK}, L_{JK}, L_{KKJ}, L_K, l_J, l_{JK}, l_{KJ}, l_K$ - октичные постоянные центробежного искажения; J_X, J_Y, J_Z - компоненты полного углового момента J в произвольной системе координат X, Y, Z ; $J^2 = J(J+1)$, $J_{XY}^2 = J_X^2 + J_Y^2$. В такой форме выражение (2) имеет только $\Delta K=0$ матричные элементы, а выражение (3) - $\Delta K=\pm 2$ матричные элементы и 24 экспериментальные (спектроскопические) постоянные, которые могут вычисляться из наблюдаемого спектра. Значения этих постоянных гамильтониана зависят от выбора осевого представления. Это затрудняет сравнение полученных результатов даже для одинаковых или родственных молекул. Для устранения этой неоднозначности при решении обратной спектроскопической задачи были введены выражения для вычисления значений определяемых комбинации экспериментальных параметров. Как известно, вращательный гамильтониан в стандартной форме [5] содержит 3 вращательных, 6 квартичных, 10 секстичных и 15 октичных термов. Постоянные этого гамильтониана линейно зависимы. Это приводит при решении обратной спектроскопической задачи к неоднозначности полученных результатов. Используя унитарное преобразование, Ватсон, исключая линейную зависимость постоянных, сократил количество квартичных постоянных стандартного вращательного гамильтониана с 6-и до 5-и [7], а для секстичных постоянных с 10-и до 7-и [8] (A- и S-редукция стандартного вращательного гамильтониана) и вывел аналитические выражения для вычисления определяемых комбинаций спектроскопических постоянных, не зависящих от выбора осевого представления. Используя эти формулы, в матричной форме получены выражения для расчета из набора спектроскопических постоянных одного представления, набор тех же постоянных в другом представлении для квартичных постоянных [9] и для секстичных - в работе [10]. Была проведена редукция октичных термов стандартного вращательного гамильтониана в работе [6]. Теоретические результаты этой работы были использованы здесь для вычисления октичных термов транс-конформера молекулы изопропилового спирта. Полученные в работах [7-10] выражения позволяют непосредственно вычислять определяемые комбинации спектроскопических параметров для квартичных и секстичных термов вращательного гамильтониана A- и S-редукций. В работе Рао [6] сначала вычисляются, используя 24 спектроскопических постоянных гамильтониана (1-3), 34 постоянные стандартного гамильтониана [6], а потом вычисляются 24 определяемые комбинации этих параметров.

Определение постоянных гамильтониана (1-3) производилось путем подгонки рассчитанных по этому гамильтониану частот к экспериментально наблюдаемым частотам идентифицированных переходов методом наименьших квадратов (обратная спектроскопическая задача). Используя частоты идентифицированных вращательных переходов и значения вращательных и центробежных постоянных, определенных ранее [3-5], составлялась система N линейных уравнений, где N - число включенных в расчет переходов. Из этих уравнений находились приращения к исходным значениям постоянных гамильтониана. Коэффициенты этих линейных уравнений определялись при диагонализации субматриц гамильтониана, порядок которых равен $J/2$ или $J/2+1$, в зависимости от четности J . Затем методом наименьших квадратов определялись

приращения искоемых постоянных. Итерационная процедура прекращалась, когда разница суммы квадратов двух последних шагов приближалась к заданному, близкому к нулю, значению. Для решения поставленной задачи пришлось добавить в разработанную ранее программу выражения для учета октичных термов вращательного гамильтониана. Все расчеты проводились с помощью программы Visual FORTRAN V.6.0 для Windows95-98. Для расширения оперативной памяти компьютера в эмуляции MS-DOS (в этом режиме работают программы составленные на языке FORTRAN) установлена программа Quarterdeck-QEMM-97. Модернизированная программа сначала проверялось на примере гипотетической молекулы со следующими молекулярными постоянными: $A=15000,0\text{МГц}$, $B=10000,0\text{МГц}$, $C=5000,0\text{МГц}$, $\Delta_J=\Delta_{JK}=\Delta_K=\delta_J=\delta_K=10,0\text{КГц}$, $H_J=H_{JK}=H_{KJ}=H_K=h_J=h_{JK}=h_K=10,0\text{Гц}$, $L_J=L_{JK}=L_{KJ}=L_K=l_J=l_{JK}=l_{KJ}=l_K=10,0\text{МГц}$, $\mu_a=\mu_c=\mu_b=1\text{D}$. В представлении I^r , с помощью модернизированной программы, в диапазоне $1000,0 \div 500000,0\text{МГц}$ было вычислены частоты переходов с интенсивностью выше чем 10^{-3}см^{-1} . Эти частоты (около 800) были использованы при решении обратной спектроскопической задачи в представлениях I^r , II^r и III^r . Во всех трех представлениях среднеквадратичное отклонение стремилось к нулю. Результаты этих расчетов были использованы при расчете определяемых комбинаций спектроскопических постоянных. Для расчета этих постоянных, используя выражения, полученные для квартичных, секстичных термов в работах [6-10] и для октичных термов в работе [6], составлена программа в Microsoft Excel. Определяемые комбинации спектроскопических постоянных вышеуказанной гипотетической молекулы для квартичных и сектичных термов, рассчитанные по выражениям из работ [7-10] и [6], во всех трех осевых представлениях совпали полностью. В тоже время определяемые комбинации октичных спектроскопических постоянных $\theta_5 - \theta_9$, в разных осевых представлениях с использованием выражений из работы [6], не совпали. При детальном изучении работы [6] было выявлено что, в выражениях (27) и (28) было перепутаны индексы квартичных постоянных T_{xx} , а в выражениях (29), (30) и (31) слагаемые имели разные размерности (Гц и Гц²). После исправления этих ошибок определяемые комбинации октичных постоянных гипотетической молекулы во всех трех осевых представлениях совпали. После такой проверки составленной программы, была решена обратная спектроскопическая задача во всех трех осевых представлениях для транс-конформера изопропилового спирта (824-сантиметровых, миллиметровых и субмиллиметровых переходов вращательных переходов, идентифицированных в работах [3-5]). При этом стандартное отклонение подгонки было меньше, чем $0,075\text{МГц}$ во всех осевых представлениях. Для сравнения полученных результатов с ранее опубликованными работами для квартичных и сектичных постоянных центробежного возмущения, результаты обратной задачи приводятся в представлении II^r , когда $x - c$, $y - a$, $z - b$, где a, b, c - оси координат, связанные с главными осями молекулы. Полученные при этом вращательные и центробежные постоянные и их корреляционная матрица для II^r представления приводятся в Таблице 1. В Таблице 2 приводятся определяемые комбинации спектроскопических постоянных молекулы транс-конформера изопропанола в трех осевых представлениях. Параметры T_2 , Φ_2 , Φ_3 и Φ_4 , в θ_4 , θ_5 , θ_6 , в отличие от остальных параметров, измеряются в (Гц²). Поэтому для приведения этих параметров в соответствие с остальными по размерности они, как это было сделано в работе [9] для квартичной постоянной T_2 , были умножены на коэффициент $1/(A+B+C)$.

Как видно из Таблицы 2, определяемые комбинации спектроскопических параметров для I^r и II^r представлений совпадают с большой точностью, а для представления III^r , даже вращательные постоянные отличаются на величины соизмеримые их среднеквадратичными отклонениям (Таблица 1). Эти расхождения увеличиваются и для определяемой комбинации квартичных параметров, а сектичный параметр Φ_{ccc} и октичные параметры θ_1 , θ_3 , θ_4 , θ_6 , θ_8 , θ_9 отличаются от аналогичных параметров I^r и II^r в несколько раз. Видимо, это связано с отсутствием компоненты дипо-

Таблица 1. Вращательные и центробежные постоянные молекулы (CH₃)₂CHOH

Параметр	Значение	Корреляционная матрица											
<i>S</i> (МГц)	4765,23345(83)												
<i>A</i> (МГц)	8489,01794(85)	0,7											
<i>B</i> (МГц)	8041,91867(84)	0,7	0,7										
<i>A_J</i> (кГц)	4,619(14)	0,7	0,9	0,6									
<i>Δ_{JK}</i> (кГц)	-2,9045(31)	0,1	-0,1	0,4	-0,3								
<i>Δ_K</i> (кГц)	5,6021(23)	-0,2	0,0	-0,2	0,2	-0,8							
<i>δ_J</i> (кГц)	-1,74935(50)	0,1	-0,5	0,0	-0,5	0,4	-0,2						
<i>δ_K</i> (кГц)	-1,5520(10)	0,2	0,0	-0,1	0,1	-0,1	0,0	-0,3					
<i>H_J</i> (Гц)	-0,0023(13)	0,4	0,6	0,2	0,8	-0,7	0,5	-0,6	0,3				
<i>H_{JK}</i> (Гц)	0,0351(69)	0,1	0,0	0,3	-0,2	0,8	-0,8	0,4	-0,4	-0,7			
<i>H_{KJ}</i> (Гц)	-0,0112(93)	-0,1	-0,1	-0,2	0,1	-0,6	0,7	-0,2	0,4	0,5	-0,9		
<i>H_K</i> (Гц)	0,0376(39)	0,1	0,1	0,2	0,0	0,4	-0,5	0,0	-0,4	0,8	-0,9		
<i>h_J</i> (Гц)	0,00099(63)	0,0	-0,4	0,1	-0,5	0,6	-0,4	0,9	-0,5	-0,8	0,7	-0,5	0,4
<i>h_{JK}</i> (Гц)	-0,0124(22)	0,1	0,1	-0,1	0,2	-0,4	0,4	-0,4	0,8	0,6	-0,8	0,8	-0,7
<i>h_K</i> (Гц)	-0,0101(14)	-0,1	-0,1	-0,1	-0,2	0,3	-0,4	0,4	-0,4	-0,5	0,7	-0,7	0,7
<i>L_J</i> (мГц)	0,00125(64)	-0,1	-0,2	0,1	-0,5	0,7	-0,5	0,5	-0,5	-0,9	0,9	-0,8	0,7
<i>L_{JK}</i> (мГц)	-0,0082(51)	-0,1	0,0	-0,2	0,1	-0,6	0,6	-0,3	0,5	0,6	-0,9	1,0	-0,9
<i>L_{JK}</i> (мГц)	0,0103(97)	0,1	0,1	0,1	-0,1	0,5	-0,5	0,2	-0,5	-0,5	0,9	-0,9	0,9
<i>L_{KK}</i> (мГц)	-0,0058(74)	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	-0,4	0,4	-0,1	0,4	0,4	-0,7	0,9	-0,9
<i>L_K</i> (мГц)	-0,00011(21)	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	-0,3	0,1	-0,3	-0,3	0,6	-0,7	0,7
<i>L_L</i> (мГц)	-0,00059(31)	0,0	0,2	-0,2	0,3	-0,6	0,5	-0,6	0,6	0,8	-0,9	0,8	-0,6
<i>l_{JK}</i> (мГц)	0,0029(17)	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,4	-0,5	0,3	-0,6	-0,5	0,8	-0,9	0,9
<i>l_{LK}</i> (мГц)	-0,0029(20)	0,0	0,0	0,0	0,1	-0,3	0,4	-0,2	0,4	0,4	-0,7	0,8	-0,9
<i>l_K</i> (мГц)	0,00095(79)	-0,1	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,2	-0,1	0,3	-0,5	0,7

-0,8

0,6

0,7

-0,9

0,6

-1,0

0,9

-0,8

0,7

-0,9

0,6

-0,8

0,8

-0,9

0,7

-0,5

0,4

-0,9

0,8

-0,7

0,6

-0,9

0,8

-0,9

0,7

-0,8

0,6

-0,9

Таблица 2.

Определяемые комбинации спектроскопических параметров молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ в трех осевых представлениях

Параметр	Представление		
	I ^r	II ^r	III ^r
A (МГц)	8489,01770	8489,01769	8489,01812
B (МГц)	8041,92781	8041,92781	8041,92829
C (МГц)	4765,24650	4765,24651	4765,24676
T_{aa} (кГц)	-8,11815	-8,11823	-8,11944
T_{bb} (кГц)	-7,31639	-7,31626	-7,31798
T_{cc} (кГц)	-1,12052	-1,12053	-1,12000
T_1 (кГц)	-10,95290	-10,95296	-10,95692
T_2 (кГц)	-3,13812	-3,13815	-3,13966
Φ_{aaa} (Гц)	-0,00312	-0,00316	-0,00121
Φ_{bbb} (Гц)	0,05887	0,05886	0,06031
Φ_{ccc} (Гц)	-0,00033	-0,00032	-0,00091
Φ_1 (Гц)	0,24511	0,24548	0,27564
Φ_2 (Гц)	0,00347	0,00347	0,00336
Φ_3 (Гц)	0,00648	0,00647	0,00673
Φ_4 (Гц)	-0,00003	-0,00004	0,00003
θ_1 (мГц)	0,00164	0,00166	0,00080
θ_2 (мГц)	-0,00247	-0,00247	-0,00271
θ_3 (мГц)	0,00010	0,00010	0,00025
θ_4 (мГц)	-0,00064	-0,00065	-0,00015
θ_5 (мГц)	-0,00062	-0,00063	-0,00078
θ_6 (мГц)	-0,00017	-0,00017	-0,000082
θ_7 (мГц)	-0,17970	-0,18148	-0,14547
θ_8 (мГц)	0,08168	0,10754	0,01777
θ_9 (мГц)	0,00113	0,00133	-0,01884

Таблица 3.

Частоты, квартичные, секстичные и октичные центробежные вклады (МГц) некоторых вращательных переходов транс-конформера молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

Переход	Частота	Центробежный вклад		
		Квартичный	Секстичный	Октичный
3 3 0 - 2 2 0	49760,08	-0,81	0,00	0,00
8 8 1 - 8 7 2	18943,55	-4,32	0,00	0,00
10 6 5 - 10 5 6	38155,12	-10,01	0,01	0,00
15 12 3 - 14 11 4	258666,29	-111,81	0,29	0,00
25 16 9 - 25 15 10	64371,60	-118,60	0,74	-0,02
30 23 7 - 30 22 8	36658,52	-160,72	4,93	-0,22
30 23 7 - 30 22 8	36658,52	-160,72	4,93	-0,22
35 26 9 - 35 25 10	54709,60	-315,13	11,73	-0,72
41 30 11 - 41 29 12	70120,21	-475,83	19,66	-1,62
55 20 36 - 55 19 37	252884,12	-1561,31	21,50	-2,20
60 24 36 - 60 23 37	252152,42	-2016,98	37,74	-4,57

ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ ТРАНС-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОПРОПАНОЛА
(ОКТИЧНЫЕ ТЕРМЫ)

льного момента транс-конформера молекулы изопрпилового спирта по оси A ($\mu_a=0$, $\mu_b=-1,40$ D, $\mu_c=-0,73$ D [3]).

В Таблице 3 приводятся экспериментальные частоты некоторых вращательных переходов транс-конформера молекулы изопрпилового спирта и квартичные, секстичные и октичные центробежные вклады в частоты этих переходов. Из этой таблицы видно, что квартичные центробежные вклады становятся существенными для вращательных переходов, начиная с $J \geq 3$, для секстичных переходов - с $J \geq 15$ и, наконец, для октичных переходов - с $J \geq 35$.

1. А.А.Абдурахманов, М.Н.Елчиев, Л.М.Иманов, *Изв. АН Азерб.ССР, сер. ФТМН*, №4 (1969) 30.
2. S.Kondo, E.Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **34** (1970) 97.
3. E Hirota, *J.Chem.Phys.*, **83** (1979) 1457.
4. Ч.О.Каджар, С.А.Мусаев, А.С.Гасанова, Н.М.Каграманова, *Fizika*, **2** №1 (1996) 42.
5. Ch.O.Qajar, S.A.Musaev, *Turkish journal of physics*, **22** (1998) 363.
6. Ch.V.S. Rao Ramachandra, *J. Mol. Spectrosc.*, 102 (1983) 79.
7. J.K.G. Watson, *J.Chem.Phys.*, **46** (1967) 1935.
8. J.K.G. Watson, *J.Chem.Phys.*, **48** (1968) 4517.
9. W.H.Kirchoff, *J. Mol. Spectrosc.*, **41** (1972) 333.
10. Ч.О.Каджар, С.Б.Кязимова, С.А.Мусаев, Э.Ю.Салаев, *Изв. АН Азерб.ССР, сер. ФТМН*, №6 (1983) 46.

**İZOPROPİL SPİRTİ MOLEKULASININ TRANS-KONFORMERİNİN MƏRKƏZƏQAÇMA
HƏYAJANLAŞMASI (OKTİK TERMLƏR)**

S.A.MUSAYEV

İzopropil spirti molekulasının trans-konformerinin fırlanma hamiltoniyanın kvartik, sekstik və oktik spektral sabitləri təyin olunmuşdur. Bu molekula misalında ilk dəfə olaraq reduksiya olunmuş fırlanma hamiltoniyanın oktik spektral sabitlərinin təyin olunan kombinasiyası hesablanmışdır.

CENTRIFUGAL DISTORTION of the TRANS-FORM of ISOPROPYL ALCOHOL (OCTIC TERMS)

S. A. MUSAEV

The rotational constants and centrifugal distortion constants including all quartic, sextic and octic terms of the rotational hamiltonian of the trans-form of a isopropyl alcohol were determined. In practice microwave spectroscopy the determinable combinations of the octic parameters of reduced rotational hamiltonian first time were calculated.

Редактор: Ч.Каджар