

МИЛЛИМЕТРОВЫЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ТРАНС-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОПРОПАНОЛА

Ч.О. КАДЖАР, С.А. МУСАЕВ, А.С. ГАСАНОВА, Н.М. КАГРАМАНОВА

*Институт Фотозлектроники Академии Наук
Баку, Азербайджан
(Поступило 02.01.96)*

На специально разработанном спектрометре с желобковым волноводом записан и идентифицирован миллиметровый вращательный спектр транс-конформера молекулы изопропанола (399 переходов) в основном колебательном состоянии. Предложена ватсоновская модель гамильтониана A -редукции, включающая все квартичные и секстичные члены центробежного искажения, хорошо описывающая этот спектр. Определены спектроскопические параметры молекулы, рассчитана корреляционная матрица этих параметров и найдены определяемые параметры.

Исследование вращательного спектра молекулы изопропилового спирта было начато в конце 60-х годов Имановым, Абдурахмановым и Елчиевым [1] с идентификации сантиметрового спектра транс-конформера. Позже в работах Хироты [2,3] было продолжено исследование вращательного спектра транс-конформера молекулы приблизительно в том же диапазоне частот, но для более высоких вращательных квантовых чисел J , и начаты работы по исследованию вращательного и колебательно-вращательного спектров *gauche*-конформера. Более подробно *gauche*-конформер молекулы был исследован в работе [4].

Количество спектроскопических постоянных транс-конформера и точность с которой они были определены в этих работах оказались недостаточными для описания наиболее интенсивного спектра переходов, попадающих в миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны длин волн. Идентификация частот вращательных переходов, попадающих в субмиллиметровый диапазон длин волн, и частот переходов сантиметрового диапазона с высокими вращательными квантовыми числами в работах [5,6] позволила более точно определить спектроскопические постоянные этой молекулы. Однако, и этого оказалось недостаточным из-за малого количества переходов разных ветвей для высоких J . Поэтому было решено продолжить исследования в миллиметровой области спектра, куда попадает большое количество достаточно интенсивных спектральных линий, относящихся к переходам разных ветвей. Предварительные результаты этой работы были опубликованы в препринте Института Физики АН Азербайджана [7].

Методы исследования.

Стандартный спектрометр сантиметрового диапазона длин волн, используемый ранее [8], оказался непригодным для работы в миллиметровом диапазоне

длин волн из-за больших потерь в волноводной поглощающей ячейке. Поэтому был сконструирован спектрометр с поглощающей ячейкой на базе желобкового волновода [9]. Предлагаемая конструкция волновода позволила осуществлять, как шагарковскую модуляцию, так и модуляцию по двойным РЧ-МВ резонансам и работать без значительных потерь в диапазоне частот 37.5-78.0 GHz. При этом за счет того, что вектора электрических полей микроволнового излучения и модулирующих импульсов оказываются перпендикулярными, в волноводной ячейке такого типа правила отбора для магнитных квантовых чисел M изменяются на: $\Delta M = \pm 1$, и становится возможным наблюдение серии новых сигналов двойных РЧ-МВ резонансов. В качестве источника излучения в спектрометре использовался синтезатор СВЧ частот на ЛОВ с цифровым управлением [10]. Благодаря этому, точность измерений частот спектральных линий зависела, в основном, от их интенсивностей и формы и, соответственно, лежала в пределах 0,05-0,15 МГц. Спектрально чистый образец изопропилового спирта, изготовленный BDH Chemical Co., использовался без дальнейшей очистки.

Обсуждение результатов.

Первоначально поиски спектральных линий в миллиметровом диапазоне длин волн осуществлялись по расчетам, производимым на базе данных работ [5,6], затем правильность идентификации ряда переходов подтверждалась наблюдением сигналов двойных РЧ-МВ резонансов. Правильность идентификации переходов с высокими J контролировалась по результатам анализа центробежного искажения спектра. Для корректного описания наблюдаемого спектра, во вращательный гамильтониан A -редукции пришлось включить все квартичные и секстичные члены:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \frac{1}{2}(\tilde{X} - \tilde{Y})J^2 + \left[\tilde{Z} - \frac{1}{2}(\tilde{X} + \tilde{Y}) \right] J^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + \\ & + \frac{1}{2}(\tilde{X} - \tilde{Y})J^2 J_{xz}^2 - 2\delta_J J^2 J_{xz}^2 - \delta_K (J_z^2 J_{xz}^2 + J_{xz}^2 J_z^2) + 2h_J J^4 J_{xz}^2 + h_{JK} J^2 (J_z^2 J_{xz}^2 + J_{xz}^2 J_z^2) + h_K (J_z^4 J_{xz}^2 + J_{xz}^2 J_z^4) \end{aligned}$$

Таблица 1

Частоты (МГц) вращательных переходов молекулы $(CH_3)_2CHOH$

Переход	$\nu_{\text{см}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{см}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{см}}$	$\Delta\nu$
3 30 - 2 20	49760.08	-0.18	6 04 - 5 15	60674.99	0.16	13 310 - 13 211	73267.12	0.04
3 31 - 2 21	50288.10	-0.08	7 14 - 7 07	45387.04	-0.01	13 121 - 13 94	56301.90	-0.15
3 31 - 2 20	47415.75	-0.19	7 14 - 6 25	77191.41	0.13	13 95 - 13 86	37722.65	-0.11
3 21 - 2 12	58779.29	-0.17	7 24 - 6 15	77191.41	0.06	13 85 - 13 76	37507.79	-0.11
3 31 - 2 21	50288.10	-0.08	7 17 - 6 04	70204.42	-0.16	13 84 - 13 77	44952.74	-0.07
3 22 - 2 11	39762.36	0.04	7 07 - 6 14	70204.42	-0.16	13 74 - 13 67	44941.62	0.04
3 12 - 2 21	38210.05	-0.00	7 24 - 7 17	45387.04	-0.01	13 67 - 13 58	52105.49	0.07
3 22 - 2 11	39762.32	0.00	7 25 - 7 14	38366.43	0.15	13 68 - 13 59	59190.40	0.18
3 30 - 2 21	52632.45	-0.05	8 17 - 8 08	52373.05	0.01	13 58 - 13 49	59190.40	0.18
4 32 - 3 21	56968.29	0.01	8 45 - 8 34	38316.98	-0.13	13 59 - 13 410	66238.50	0.06
4 22 - 3 12	65750.14	0.02	8 35 - 8 24	38315.62	0.10	13 49 - 13 310	66238.50	0.06
4 22 - 3 31	53672.21	0.23	8 34 - 8 27	45356.51	0.06	13 410 - 13 311	73267.12	0.04
4 23 - 3 12	48729.05	0.04	8 24 - 8 17	45356.51	0.08	14 05 - 14 96	37540.34	-0.04
4 13 - 3 22	48500.15	-0.00	8 27 - 8 18	252373.05	0.01	14 96 - 14 87	44798.14	-0.11
4 14 - 3 03	41616.49	0.00	9 18 - 9 09	59358.40	-0.07	14 86 - 14 77	44771.00	0.14
4 00 - 3 31	68871.60	0.03	9 55 - 9 44	38247.68	-0.10	14 87 - 14 78	52002.32	-0.00
4 00 - 3 30	66527.40	0.14	9 45 - 9 34	38242.35	0.08	14 77 - 14 68	52001.40	0.13
4 41 - 3 31	67094.34	0.06	9 44 - 9 37	45313.39	-0.08	14 78 - 14 69	59118.38	0.08
4 41 - 3 30	64749.89	-0.06	9 34 - 9 27	45313.39	0.01	14 68 - 14 59	59118.38	0.10
4 31 - 3 22	74508.52	0.01	9 28 - 9 19	59358.40	-0.07	14 59 - 14 510	66185.37	-0.06
5 32 - 4 41	68567.57	-0.14	10 38 - 10 29	59330.68	-0.00	14 59 - 14 410	66185.37	-0.06
5 23 - 4 32	64822.05	0.07	10 45 - 10 46	38155.12	0.10	14 510 - 14 411	73226.05	0.05
5 14 - 4 23	58126.27	0.01	10 55 - 10 44	38138.84	0.05	14 410 - 14 311	73226.05	0.05
5 15 - 4 04	51144.93	-0.10	10 44 - 10 37	45254.82	0.16	14 312 - 14 95	62618.06	0.14
5 42 - 4 31	74393.23	0.03	10 47 - 10 38	52305.30	-0.16	15 10 - 15 411	73176.56	0.14
5 05 - 4 14	51144.93	0.03	10 37 - 10 28	52305.30	-0.16	15 410 - 15 511	73176.56	0.14
6 15 - 6 04	38400.28	-0.00	11 10 - 11 01	73327.93	-0.06	15 78 - 15 69	59030.28	0.06
6 25 - 5 14	67663.340	-0.00	11 45 - 11 54	37993.98	0.00	15 88 - 15 79	59030.28	-0.02
6 15 - 5 24	67662.25	0.05	11 44 - 11 57	45177.98	0.08	15 87 - 15 78	51872.44	0.04
6 34 - 5 33	74628.87	-0.12	11 54 - 11 47	45176.60	0.13	15 77 - 15 78	51872.44	0.04
6 14 - 5 05	60674.99	0.15	11 57 - 11 48	52254.46	-0.02	15 97 - 15 88	51875.15	-0.13
6 25 - 6 14	38400.28	-0.07	11 47 - 11 38	52254.46	0.00	15 96 - 15 87	44550.72	0.05
7 24 - 6 15	77191.41	0.06	11 48 - 11 39	59294.43	-0.07	15 132 - 15 105	63534.05	0.00
7 17 - 6 04	70204.42	-0.16	11 38 - 11 29	59294.43	-0.07	16 410 - 16 511	73117.11	-0.02
7 07 - 6 14	70204.42	-0.16	11 39 - 11 310	66316.00	-0.11	16 710 - 16 411	73117.11	-0.02
7 24 - 7 17	45387.04	-0.01	11 29 - 11 110	66316.00	-0.11	16 79 - 16 410	66043.51	0.03
7 25 - 7 14	38366.43	0.15	11 210 - 11 111	73327.93	-0.06	16 89 - 16 710	66043.51	0.02
8 17 - 8 08	52373.05	0.01	12 210 - 12 111	73300.76	0.03	16 98 - 16 89	58923.76	-0.05
8 45 - 8 34	38316.98	-0.13	12 85 - 12 76	37890.99	0.00	16 97 - 16 88	51714.18	0.11
8 35 - 8 24	38315.62	0.10	12 75 - 12 64	37791.72	0.09	16 107 - 16 98	51721.14	-0.14
8 34 - 8 27	45356.51	0.06	12 74 - 12 67	45078.30	-0.03	16 106 - 16 97	44264.84	0.01
8 24 - 8 17	45356.51	0.08	12 64 - 12 57	45074.25	0.15	16 116 - 16 107	44395.90	-0.09
8 27 - 8 18	52373.05	0.01	12 67 - 12 58	52188.72	-0.10	16 141 - 16 152	38075.20	-0.06
9 18 - 9 09	59358.40	-0.07	12 57 - 12 48	52188.72	0.00	16 140 - 16 151	37964.94	0.01
9 55 - 9 44	38247.68	-0.10	12 58 - 12 49	59248.31	0.02	17 710 - 17 411	73046.94	0.06
9 45 - 9 34	38242.35	0.08	12 48 - 12 39	59248.31	0.02	17 99 - 17 810	65951.04	-0.02
9 44 - 9 37	45313.39	-0.08	12 310 - 12 211	73300.76	0.03	17 89 - 17 710	65951.03	-0.00
17 810 - 17 711	73046.94	0.06	20 73 2 - 20 14 4	77752.51	0.02	23 18 4 - 23 17 7	43057.45	-0.04
17 98 - 17 89	58795.53	0.08	20 18 3 - 20 17 4	38787.88	-0.04	23 19 5 - 23 18 6	39836.34	0.12
17 108 - 17 99	58796.01	-0.16	20 19 2 - 20 18 3	43623.47	-0.02	23 20 4 - 23 19 5	41565.02	-0.07
17 107 - 17 98	51520.26	0.03	20 19 1 - 20 18 2	43384.75	-0.13	23 22 3 - 23 21 3	51425.18	-0.04
17 117 - 17 108	51537.09	-0.02	21 12 10 - 21 11 11	72626.37	0.16	23 22 1 - 23 21 2	51375.60	0.13
17 116 - 17 107	43890.23	0.14	21 12 9 - 21 11 10	65388.62	-0.02	23 25 9 - 23 22 1	56131.80	0.04
17 126 - 17 117	44151.93	-0.01	21 13 9 - 21 12 10	65389.75	-0.02	24 15 9 - 24 14 10	64683.34	-0.03
17 152 - 17 125	68388.42	0.07	21 13 8 - 21 12 9	57992.80	0.19	24 14 9 - 24 15 10	64695.83	-0.02
17 170 - 17 141	40588.80	-0.10	21 14 8 - 21 13 9	58014.33	-0.01	24 16 8 - 24 15 9	56898.14	-0.01
18 810 - 18 711	72964.39	0.15	21 14 7 - 21 13 8	50171.42	-0.11	24 17 7 - 24 16 8	47878.71	-0.18
18 910 - 18 811	72964.39	0.15	21 15 7 - 21 14 8	50464.52	-0.14	24 18 7 - 24 17 8	49435.07	-0.05

Переход	v_{min}	Δv	Переход	v_{min}	Δv	Переход	v_{min}	Δv
1811 8 - 1810 9	58644.63	0.14	2116 6 - 2115 7	43170.20	-0.02	2419 6 - 2418 7	43228.88	-0.00
1811 7 - 1810 8	51282.67	-0.11	2116 5 - 2115 6	28385.75	-0.11	2420 5 - 2419 6	41124.70	-0.07
1812 6 - 1811 7	43393.71	-0.06	2117 5 - 2116 6	38055.25	-0.00	2422 3 - 2421 4	48885.18	-0.04
1813 6 - 1812 7	43888.85	-0.03	2119 3 - 2118 4	41215.18	-0.12	2423 2 - 2422 3	54028.40	0.09
1813 5 - 1812 6	76280.00	-0.03	2119 2 - 2118 3	39598.88	0.00	2423 1 - 2422 2	53999.45	-0.01
1817 2 - 1816 3	38486.56	0.02	2120 2 - 2119 3	46218.99	0.04	2514 9 - 2513 10	64371.60	-0.02
1817 1 - 1816 2	37857.54	0.13	2120 1 - 2119 2	46075.50	-0.11	2517 9 - 2516 10	64397.19	-0.03
1818 1 - 1817 2	43234.30	-0.02	2121 1 - 2120 2	50979.55	0.10	2517 8 - 2516 9	56369.31	-0.00
1818 0 - 1817 1	43197.83	0.01	2121 0 - 2120 1	50973.07	0.06	2518 8 - 2517 9	56681.07	0.05
19 910 - 19 811	72867.81	0.11	2212 10 - 221111	72477.41	0.00	2519 7 - 2518 8	49134.94	0.00
1910 10 - 19 911	72867.81	0.11	2213 10 - 2212 11	72477.41	-0.10	2521 5 - 2520 6	42675.90	-0.05
1910 9 - 19 910	65713.18	-0.01	2213 9 - 2212 10	65186.53	-0.02	2522 4 - 2521 5	46229.20	0.07
1911 9 - 1910 10	65713.26	0.11	2214 9 - 2213 10	65189.19	0.00	2522 3 - 2521 4	43822.00	0.17
1911 8 - 1910 9	58461.29	0.03	2214 8 - 2213 9	57691.25	-0.02	2523 3 - 2522 4	51505.09	0.12
1912 8 - 1911 9	58465.66	-0.03	2215 8 - 2214 9	57736.22	0.02	2523 2 - 2522 3	51239.75	0.09
1912 7 - 1911 8	50990.50	-0.03	2215 7 - 2214 8	49590.73	-0.13	2619 8 - 2618 9	56267.16	0.04
1913 7 - 1912 8	51067.98	-0.16	2216 7 - 2215 8	50124.21	0.01	2620 7 - 2619 8	48908.15	-0.05
1913 6 - 1912 7	42732.50	0.05	2216 6 - 2215 7	39253.43	-0.10	2623 3 - 2622 4	48898.80	0.13
1914 4 - 1913 5	43621.53	-0.07	2217 4 - 2216 5	43051.80	-0.04	2624 3 - 2623 4	54134.98	-0.09
1914 3 - 1913 4	76494.22	-0.00	2218 5 - 2217 6	38815.50	0.09	2624 2 - 2623 3	53973.32	0.06
1918 2 - 1917 3	41042.36	-0.03	2220 2 - 2219 3	42660.90	-0.00	2717 10 - 2716 11	71357.01	-0.07
1918 1 - 1917 2	40651.41	0.15	2221 2 - 2220 3	48820.95	-0.17	2718 10 - 2717 11	71363.99	-0.15
1919 1 - 1918 2	45816.98	0.00	2221 1 - 2220 2	48736.05	-0.12	2718 9 - 2717 10	63587.49	0.00
1919 0 - 1918 1	45796.43	0.10	2222 1 - 2221 2	53557.60	-0.16	2719 9 - 2718 10	63684.11	-0.08
2010 10 - 20 911	72755.63	0.02	2222 0 - 2221 1	53554.16	-0.04	2719 8 - 2718 9	54895.13	-0.02
2010 10 - 2010 11	72755.63	0.01	2313 10 - 2312 11	72307.32	0.16	2720 8 - 2719 9	55838.66	-0.03
2011 9 - 2010 10	65563.16	0.04	2314 10 - 2313 11	72307.32	-0.11	2722 6 - 2721 7	45095.78	-0.12
2012 9 - 2011 10	65563.49	-0.08	2315 9 - 2314 10	64958.85	-0.02	2723 5 - 2722 6	46491.65	0.00
2012 8 - 2011 9	58246.64	0.04	2315 8 - 2314 9	57331.67	0.07	2724 3 - 2723 4	50224.05	-0.12
2013 8 - 2012 9	58256.63	-0.02	2316 8 - 2315 9	57420.53	-0.11	2725 2 - 2724 3	56671.15	0.08
2014 6 - 2013 7	41853.58	-0.19	2316 7 - 2315 8	48843.64	-0.14	2726 1 - 2725 2	61812.75	-0.16
2015 6 - 2014 7	43372.13	-0.05	2317 7 - 2316 8	49774.10	-0.07	2727 0 - 2726 1	66411.99	-0.02
2016 5 - 2015 6	37536.703	-0.13	2317 6 - 2316 7	37510.04	0.01	2819 9 - 2818 10	63089.60	0.06
2820 9 - 2819 10	63268.28	-0.07	3126 5 - 3125 6	43160.66	-0.03	3733 4 - 3732 5	72109.17	-0.04
2820 8 - 2819 9	53859.37	-0.05	3127 5 - 3126 6	56113.32	0.09	3827 11 - 3826 12	73733.68	0.10
2821 8 - 2820 9	55414.77	0.03	3127 4 - 3126 5	54537.62	-0.06	3828 11 - 3827 12	74269.11	0.01
2821 7 - 2820 8	41085.15	-0.10	3128 4 - 3127 5	61886.93	0.03	3327 7 - 3326 8	52582.53	-0.09
2822 7 - 2821 8	48836.53	0.05	3128 3 - 3127 4	61717.83	-0.00	3328 6 - 3327 7	55745.70	-0.03
2824 4 - 2823 5	43981.23	0.04	3129 3 - 3128 4	67270.35	-0.00	3329 4 - 3328 5	60741.49	-0.00
2824 5 - 2823 6	48699.06	0.06	3129 2 - 3128 3	67258.73	0.00	3331 3 - 3330 4	72486.80	-0.07
2825 3 - 2824 4	53221.11	0.11	3221 11 - 3220 12	77308.15	-0.01	3331 2 - 3330 3	72483.10	0.05
2827 1 - 2826 2	64403.87	-0.02	3222 11 - 3221 12	77324.01	-0.00	3424 10 - 3423 11	67780.95	0.15
2826 2 - 2825 3	59342.96	0.12	3223 10 - 3222 11	69394.01	-0.06	3425 10 - 3424 11	68330.48	0.00
2919 10 - 2918 11	70667.84	0.08	3223 9 - 3222 10	59799.15	0.02	3426 9 - 3425 10	60416.76	0.04
2920 10 - 2919 11	70696.03	-0.16	3224 9 - 3223 10	61325.79	0.02	3427 8 - 3426 9	54814.70	-0.09
2920 9 - 2919 10	62495.40	0.12	3225 8 - 3224 9	54381.33	0.09	3428 6 - 3427 7	41710.72	-0.00
2921 9 - 2920 10	62815.64	0.02	3226 7 - 3225 8	51288.15	0.16	3429 6 - 3428 7	58203.50	-0.14
2921 8 - 2920 9	52551.86	-0.14	3227 5 - 3226 6	47256.08	-0.12	3430 4 - 3429 5	63677.95	-0.09
2922 8 - 2921 9	55021.34	-0.03	3228 4 - 3227 5	57704.89	-0.00	3431 3 - 3430 4	69833.97	-0.05
2922 7 - 2921 8	38829.40	-0.10	3229 3 - 3228 4	64450.42	0.00	3432 3 - 3431 4	75086.18	0.05
2926 4 - 2925 5	56558.70	-0.01	3322 11 - 3321 12	76889.17	-0.08	3525 11 - 3524 12	75985.19	0.01
2926 3 - 2925 4	56119.88	0.01	3323 10 - 3322 11	68557.62	-0.09	3829 9 - 3828 10	46978.44	-0.01
3019 11 - 3018 12	78014.83	-0.03	3324 10 - 3323 11	68879.26	0.09	3830 9 - 3829 10	60042.44	-0.06
3020 11 - 3019 12	78018.79	-0.03	3324 9 - 3323 10	58436.16	-0.09	3833 4 - 3832 5	68823.80	-0.02
3020 10 - 3019 11	70249.17	-0.03	3325 9 - 3324 10	60844.24	-0.00	3834 5 - 3833 6	74904.10	0.00
3021 10 - 3020 11	70303.81	0.17	3325 8 - 3324 9	44215.28	0.03	3920 11 - 3921 12	72748.45	-0.13
3021 9 - 3020 10	61776.08	-0.05	3326 8 - 3325 9	54485.12	0.03	3920 11 - 3921 12	73631.09	-0.00
3022 9 - 3021 10	62332.33	-0.02	3525 10 - 3524 11	66843.83	-0.02	3920 11 - 3921 12	72748.45	-0.13
3023 8 - 3022 9	54691.54	-0.07	3526 10 - 3525 11	67758.29	0.03	4032 9 - 4031 10	61211.70	0.00

Продолжение таблицы 1

Переход	$\nu_{\text{см}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{см}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{см}}$	$\Delta\nu$
30 ₂₄ 7 - 30 ₂₃ 8	49545.61	0.05	35 ₂₆ 9 - 35 ₂₅ 10	54709.60	-0.02	41 ₃₁ 11 - 41 ₃₀ 12	72336.61	-0.01
30 ₂₅ 6 - 30 ₂₄ 7	49359.87	-0.04	35 ₂₇ 8 - 35 ₂₆ 9	39541.77	-0.03	41 ₃₀ 11 - 41 ₂₉ 12	70120.21	-0.04
30 ₂₅ 5 - 30 ₂₄ 6	39084.18	0.07	35 ₃₁ 5 - 35 ₃₀ 6	66810.00	-0.02	41 ₃₅ 6 - 41 ₃₄ 7	69269.39	0.02
30 ₂₆ 5 - 30 ₂₅ 6	53542.73	-0.09	35 ₃₁ 4 - 35 ₃₀ 5	66539.75	0.11	41 ₃₂ 9 - 41 ₃₁ 10	40892.92	-0.01
30 ₂₈ 2 - 30 ₂₇ 3	64632.87	0.01	35 ₃₂ 4 - 35 ₃₁ 5	72518.86	-0.07	41 ₃₃ 8 - 41 ₃₂ 9	42743.10	-0.01
32 ₂₂ 10 - 32 ₂₁ 11	69211.25	0.04	35 ₃₂ 3 - 35 ₃₁ 4	72496.83	-0.06	42 ₃₃ 9 - 42 ₃₂ 10	40377.77	-0.07
31 ₂₀ 11 - 31 ₁₉ 12	77681.50	0.03	36 ₂₈ 9 - 36 ₂₇ 10	59877.95	0.15	42 ₃₄ 8 - 42 ₃₃ 9	46483.58	-0.04
31 ₂₁ 11 - 31 ₂₀ 12	77689.47	-0.03	36 ₂₈ 8 - 36 ₂₇ 9	37842.31	0.06	42 ₃₅ 7 - 42 ₃₄ 8	61729.90	0.07
31 ₂₁ 10 - 31 ₂₀ 11	69768.43	-0.00	36 ₂₉ 8 - 36 ₂₈ 9	56270.92	-0.03	42 ₃₂ 11 - 42 ₃₁ 12	71728.77	-0.06
31 ₂₂ 10 - 31 ₂₁ 11	69869.67	0.02	36 ₃₁ 6 - 36 ₃₀ 7	63409.75	0.07	43 ₃₄ 9 - 43 ₃₃ 10	40899.26	0.02
31 ₂₂ 9 - 31 ₂₁ 10	60893.63	-0.03	36 ₃₃ 4 - 36 ₃₂ 5	75158.41	0.00	44 ₃₄ 11 - 44 ₃₃ 12	70763.49	-0.00
31 ₂₃ 9 - 31 ₂₂ 10	61830.04	0.11	37 ₂₉ 9 - 37 ₂₈ 10	59851.51	0.16	44 ₃₅ 10 - 44 ₃₄ 11	66122.42	0.11
31 ₂₃ 8 - 31 ₂₂ 9	48954.33	-0.06	37 ₂₉ 8 - 37 ₂₈ 9	36885.59	0.12	48 ₃₇ 12 - 48 ₃₆ 13	76164.21	-0.04
31 ₂₅ 7 - 31 ₂₄ 8	50277.52	0.06	37 ₃₀ 8 - 37 ₂₉ 9	57430.40	-0.18			

Где: $\Delta\nu = \nu_{\text{см}} - \nu_{\text{см}}^{\text{теор}}$

Таблица 2

Вращательные и центробежные постоянные молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

Параметр	Значение	Корреляционная матрица													
\tilde{X} (Мгу)	4765.2331 (5)														
\tilde{Y} (Мгу)	8489.0164 (5)	0.60													
\tilde{Z} (Мгу)	8041.9154 (5)	0.60	0.70												
D_J (Кгу)	4.6186 (6)	0.70	0.85	0.49											
D_{JK} (Кгу)	-2.912 (1)	-0.01	-0.26	0.28	-0.52										
D_K (Кгу)	5.5996 (9)	-0.09	0.20	-0.08	0.40	-0.88									
d_J (Кгу)	-1.7488 (2)	0.17	-0.52	0.00	-0.51	0.67	-0.61								
d_K (Кгу)	-1.5498 (3)	0.15	0.08	-0.13	0.25	-0.42	0.31	-0.28							
H_J (гу)	-0.0005 (3)	0.36	0.56	0.12	0.81	-0.80	0.68	-0.68	0.52						
H_{JK} (гу)	0.019 (2)	-0.01	-0.18	0.18	-0.42	0.83	-0.78	0.57	-0.59	-0.85					
H_{KJ} (гу)	0.004 (2)	-0.02	0.08	-0.12	0.27	-0.65	0.68	-0.41	0.54	0.70	-0.95				
H_K (гу)	0.0271 (9)	0.05	0.01	0.11	-0.11	0.42	-0.44	0.22	-0.45	-0.50	0.80	-0.94			
h_J (гу)	0.0004 (1)	-0.02	-0.38	0.10	-0.57	0.83	-0.74	0.83	-0.55	-0.91	0.90	-0.76	0.55		
h_{JK} (гу)	-0.0069 (5)	0.09	0.16	-0.08	0.38	-0.65	0.63	-0.47	0.74	0.79	-0.93	0.92	-0.81	-0.84	
h_K (гу)	-0.0127 (4)	-0.10	-0.18	0.00	-0.38	0.55	-0.58	0.43	-0.05	-0.75	0.84	-0.84	0.72	0.79	-0.90

где: $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$ - вращательные постоянные; $\Delta_A, \Delta_{JK}, \Delta_B, \delta_A, \delta_K$ - кватичные и $H_A, H_{JK}, H_{KB}, H_B, h_A, h_{JK}, h_K$ - оскстичные постоянные центробежного искажения; J_X, J_Y, J_Z - компоненты полного углового момента J в произвольной системе координат X, Y, Z ; $J^2 = J(J+1), J_{XY}^2 = J_X^2 + J_Y^2$. Определение постоянных гамильтониана производилось путем подгонки рассчитанных по этому гамильтониану частот к экспериментально наблюдаемым методом наименьших

квадратов (обратная спектроскопическая задача). Используя частоты идентифицированных вращательных переходов, значения вращательных и центробежных постоянных, определенных ранее, 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, используя при этом собствен-

Таблица 3

Спектроскопические постоянные молекулы $(CH_3)_2CHOH$ в трех осевых представлениях

Коэффициент	Значение		
	Представление		
	I r	II r	III r
\tilde{X} ($l\bar{A}$)	8041.9253 (5)	4765.2331 (5)	8488.9989 (5)
\tilde{Y} ($l\bar{A}$)	4765.2320 (5)	8489.0164 (5)	8041.9367 (5)
\tilde{Z} ($l\bar{A}$)	8489.0077 (5)	8041.9154 (5)	4765.2308 (5)
D_I (KHz)	4.2138 (5)	4.6186 (6)	7.7132 (6)
D_{IX} (KHz)	-1.697 (1)	-2.912 (1)	-2.194 (1)
D_X (KHz)	5.9999 (9)	5.9996 (9)	5.602 (1)
d_I (KHz)	1.5464 (1)	-1.7488 (2)	0.203 (2)
d_X (KHz)	2.1436 (4)	-1.5498 (3)	-7.630 (4)
H_I (Hz)	0.0250 (4)	-0.0005 (3)	0.0259 (3)
H_{IX} (Hz)	-0.058 (1)	0.019 (2)	-0.099 (2)
H_{XI} (Hz)	0.0050 (8)	0.004 (2)	0.133 (6)
H_X (Hz)	0.026 (1)	0.0271 (9)	-0.060 (4)
h_I (Hz)	0.0124 (5)	0.0004 (1)	-0.012 (1)
h_{IX} (Hz)	0.0099 (2)	-0.0069 (5)	-0.089 (4)
h_X (Hz)	0.0191 (4)	-0.0127 (4)	-0.03 (1)

Таблица 4

Определяемые комбинации параметров молекулы $(CH_3)_2CHOH$

Параметр	Представление		
	I r	II r	III r
A (MГu)	8489.0162	8489.0164	8489.0170
B (MГu)	8041.9246	8041.9246	8041.9251
C (MГu)	4765.2460	4765.2460	4765.2463
T_{aa} (KГu)	-8.1162	-8.1162	-8.1187
T_{bb} (KГu)	-7.3066	-7.3065	-7.3077
T_{cc} (KГu)	-1.1209	-1.1210	-1.1208
T_1 (KГu)	-10.944	-10.944	-10.945
T_2 (KГu)	-3.1356	-3.1357	-3.1362
F_{aaa} (Гu)	-0.00119	-0.00124	0.00166
F_{aab} (Гu)	0.04981	0.04979	0.0501
F_{a1} (Гu)	0.00021	0.0002	0.00005
F_2 (Гu)	0.189	0.190	0.187
F_3 (Гu)	0.0456	-0.00389	0.0362
F_4 (Гu)	0.0401	-0.0018	0.0403
F_5 (Гu)	0.000467	0.00346	-0.0101

ные значения и собственные вектора этих матриц, порядок которых равен приблизительно $J/2$. Затем методом наименьших квадратов определялись приращенные искомым постоянных. Итерационная процедура

прекращалась, когда разница суммы квадратов двух последних шагов приближалась к заданному, близкому к нулю, значению. Для решения поставленной задачи пришлось модернизировать разработан-

ную ранее программу и перейти на компьютер с большой оперативной памятью и высоким быстродействием.

Для сравнения полученных результатов с ранее опубликованными все расчеты производились в представлении I , когда $x - c$, $y - a$, $z - b$, где a , b , c - оси координат, связанные с главными осями молекулы. Первоначально в решение обратной спектроскопической задачи было включено 1043 частоты переходов, включая ранее измеренные частоты вращательных переходов этой молекулы, попадающие в сантиметровой и субмиллиметровый диапазоны длин волн, вплоть до $J=65$. Для представления I и II итерационная процедура быстро сходилась при приблизительно одинаковых среднеквадратичных отклонениях подгонки (с.к.о.) $\sigma = 0,145$ МГц. В представлении III , сходимость ухудшалась и с.к.о. резко возрастало - $\sigma = 0,645$ МГц. Исключая частоты переходов, ухудшающие процесс подгонки во всех трех осевых представлениях, было отобрано 744 перехода. Из них 399 частот спектральных линий попадали в миллиметровый диапазон длин волн (Таблица 1) и 345 - в сантиметровой и субмиллиметровый. Включенными в расчет остались переходы с вращательными квантовыми числами до $J=48$. При этом стандартное с.к.о. подгонки уменьшилось до $\sigma = 0,065$ МГц во всех осевых представлениях и, как и следовало ожидать, приблизилось к точности измерения частот спектральных линий. Полученные при этом вращательные и центробежные постоянные и их корреляционная матрица для II представления приводятся в таблице 2. Точность определения спектроскопических постоянных получилась на порядок выше, чем в ранее опубликованной работе [3]. Из таблицы 3 видно, что разница в значениях вращательных постоянных, определенных в трех осевых представлениях,

длит погрешность их определения почти на порядок. А квартичные и секстичные спектроскопические постоянные, как и следовало ожидать, отличаются еще больше за исключением инварианта Δ_B . Поэтому решено было найти, так называемые, определяемые постоянные [11], не зависящие от выбора редукции и осевых представлений (Таблица 4).

Параметры T_2 , F_2 , F_3 и F_4 в отличие от остальных параметров измеряются в $(\text{Гц})^2$. Поэтому для приведения этих параметров в соответствие они, как это было сделано в работе [12] для квартичной постоянной T_2 , были умножены на коэффициент $1/(A+B+C)$.

Такие параметры очень удобны для сравнения результатов, полученных разными авторами, определения структуры молекулы и т. далее. К сожалению они публикуются очень редко, так как для их корректного расчета необходимо определение всех спектроскопических постоянных с высокой точностью. Как видно из таблиц 3 и 4, благодаря включению в решение обратной спектроскопической задачи большого количества частот переходов разных ветвей и подветвей, попадающих в сантиметровой, миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны длин волн, различия в значениях всех определяемых параметров трех осевых представлений получились очень небольшими и лежат в пределах определяемых погрешностей. Следует отметить, что в работе [3] были определены постоянные гамильтониана в обозначениях T_{aaaa} , T_{bbbbb} , T_{ccccc} , τ_1 и τ_2 . Можно показать, что эти постоянные и постоянные, используемые в настоящей работе, связаны друг с другом соотношениями: $T_{aa} = -T_{aaaa}/4$; $T_{bb} = -T_{bbbb}/4$; $T_{cc} = -T_{ccccc}/4$; $T_1 = (\tau_1 + \tau_2)/4$; $T_2 = (C\tau_1 + B\tau_2)/4$. Используя эти соотношения, было показано, что полученные в работе [3] постоянные в пределах их погрешностей совпадают с данными таблицы 4.

- [1] А.А. Абдурахманов, М.Н. Евчиев, Л.М. Иманов. Изв. АН Азерб.ССР, сер.ФТ МН, 1969, N4, с. 30-35.
 [2] S. Kondo, E. Hirota. J. Mol. Spectrosc., 1970, v.34, No1, pp. 97-107.
 [3] E. Hirota. J.Chem.Phys. 1979, v.83, N 11, p. 1457-1465.
 [4] O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, Ch.O. Qajar, S.A. Musaev, A.A. Adilov and M.I. Mekhtiev. J. Mol. Spectrosc., 1991, 144, pp. 262-269.
 [5] О.П. Басхаков, А.С. Гасанова, Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев. В сб.: Вращательные спектры молекул. Москва, 1986, с. 102-110.
 [6] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, А.С. Гасанова. XX Всесоюзный Съезд по спектроскопии. Тез.докл.

- Часть I, Киев, 1988, с. 91.
 [7] А.С. Гасанова, Н.М. Каграманова, Ч.О.Каджар, С.А. Мусаев. Препринт 1988, № 263, ИФАН Азерб. ССР, Баку, 20.
 [8] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ю. Сагаев, А.С.Гасанова. Докл. АН Азерб. ССР, 1982, т. 38, №4, с. 21-29.
 [9] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Саидов, ПТЭ, 1991, № 4, с. 134-137.
 [10] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Саидов, ПТЭ, 1992, № 4, 129-136.
 [11] Ch.V.S. Rao Ramachandra. J. Mol. Spectrosc. , 1983, 102, pp. 79-88.
 [12] W.H. Kirchoff. J. Mol. Spectrosc., 1972, v. 41, № 2, 333-380.

P.O. Qacar, S.A. Musaev, A.S. Həsənova, N.M. Qəhrəmanova

İZOPROPANOL MOLEKULUNUN TRANS-KONFORMERİNİN MİLLİMETRLİK FIRLANMA SPEKTRİ

Nov şəkilli dalğaötürən əsasında udulma kamerası olan xüsusi hazırlanmış spektrometrin köməyi ilə izopropanol molekulunun 37.5-78.0 QHs tezlik diapazonunda fırlanma spektri çəkilmiş və əsas rəqsi halında onun fırlanma keçidləri identifikasiya olunmuşdur (399 keçid). Özündə bütün kvartik və sekstik termləri cəmləyən A-reduksiya Watson Hamiltonianı əsasında spektr təsvir olunmuşdur. Molekulanın fırlanma sabitləri $A=8489.0164$, $B=8041.9246$, $C=4765.2460$ (Mhs - lərlə), asimetriya əmsali $\kappa = 0.75987145$ və spektral parametrləri yüksək dəqiqliklə təyin olunmuş, onların qarşılıqlı korelyasiya matrisası hesablanmışdır. Həmçinin ox təsvirindən və reduksiyaadan asılı olmayan təyin olunan parametrlər kombinasiyası dəqiqləşdirilmişdir.

Ch.O. Qajar, S.A. Musaev, A.S. Hasanova, N.M. Kahramanova

THE MILLIMETRE-WAVE ROTATIONAL SPECTRUM OF ISOPROPYL
ALCOHOL (*trans*-form).

The millimetre-wave spectrum of the *trans* isopropyl alcohol was studied in the frequency range from 37.5 to 78.0 GHz . Nearly 399 lines were assigned to ground-state transition. The identification of the high J transitions was checked by centrifugal distortion analysis. The frequencies of all transitions were least squares fitted to the A-reduced Watson's Hamiltonian, including all quartic and sextic terms. The ground-state rotational constants are (in megahertz) $A= 8489.0164$, $B= 8041.9246$, $C=4765.2460$, which yield an asymmetry parameter $\kappa = 0.75987145$. Determinable combinations of rotational constants have been evaluated.

Резюме: Ю.М. Семенов