

QADAGAN OLUNMUŞ KECİDLƏR

S.B.KAZIMOVA, M.E.ƏLİYEV, A.S.HƏSƏNOVA

Azərbaycan MEA akademik H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu

(CD₃)₂CDOH molekulunun trans-konformerinin fırlanma spektri tədqiq edilmiş, əsas rəqs halında təyin etdiyimiz 56 “qadağan olunmuş” kecid təhlil edilmişdir. Bu keçidlərin tezliklərə uyğunluğunda təsadüflərin olma ehtimalı aradan qaldırılmış və verilmiş molekulun fırlanma spektrində “qadağan olunmuş” keçidlərin varlığı təsdiq edilmişdir.

Исследован микроволновый вращательный спектр транс-конформера молекулы (CD₃)₂CDOH. Для подтверждения правильности отнесения 56 частот спектральных линий к запрещенным переходам проведен оценочный расчет. Показано, что вероятность случайных совпадений идентифицированных переходов к запрещенным переходам очень мала. Этим доказано существование «запрещенных» переходов во вращательном спектре транс-конформера молекулы (CD₃)₂CDOH.

The rotational spectrum of a (CD₃)₂CDOH molecule in trans-conformation has been investigated. For the confirmation of the correctness of the reference of 56 frequencies of spectral lines to the forbidden transitions rough estimate will be conducted. It is shown that the probability of the random coincidences of identified passages to the forbidden transitions is very small. By this existence of forbidden transitions in the band spectrum of the trans-conformer of molecule (CD₃)₂CDOH is proven.

Mikrodalğa spektroskopiyasının intensiv inkişafı sayəsində molekulların fırlanma spektrlərində intensivlikləri mümkün keçidlərin intensivliklərindən bir neçə tərtib aşağı olan “qadağan olunmuş” keçidlərin tədqiqi mümkün oldu. Bu cür keçidlərin nəzəri tədqiqinə M.R.Əliyev tərəfindən başlanmışdır [1].

İlk olaraq mərkəzəqaçma dipol momentinin mövcudluğu təcrübi təsdiqini Ozzenin CH₄ molekulunun orto-para keçidlərinin səviyyələrin kəsişməsi metodu ilə tədqiqinə həsr olunmuş [2] işində tapmışdır. SiH₄, GeH₄ və CH₄ molekullarının mərkəzəqaçma dipol momentləri və fırlanma sabitləri [3-6] işlərində təyin olunub. Bu işlər bizdə tədqiq etdiyimiz çoxatomlu molekulların fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin tədqiqi ilə məşğul olmağa maraq yaratdı.

Elektronların hərəkətinin atomların rəqsinə, atomların rəqsinin isə molekulların fırlanmasına təsiri çox zəif olduğuna görə adiabatik yaxınlaşmada elektron-rəqs, rəqs-fırlanma qarşılıqlı təsirləri nəzərə alınmır ki, bu da Şredinger tənliyini hər bir hərəkət üçün ayrılıqda həll etməyə imkan verir [7].

Elektron-rəqs, rəqs-fırlanma hərəkətləri arasındakı qarşılıqlı təsir, mərkəzəqaçma həyəcanlaşması, anharmoniklik molekulların fırlanma spektrlərində incə quruluş effektlərinin meydana çıxmasına səbəb olur və nəticə etibarlı ilə molekulların fırlanma spektrlərində həm dipol momentinə görə, həm də kvant ədədlərinə görə seçmə qaydalarına zidd olan “qadağan olunmuş” kecidlər meydana çıxır. Bu cür kecidlərin əmələgəlmə mexanizmi yuxarıda sadalanan təsirlər hesabına i və j halları arasındakı fırlanma keçidinin gücünün

$$S_{J_{K-1, K_1}, J'_{K-1, K_1}} = \frac{2J+1}{\mu_\alpha^2} |\mu_{ij}|^2 \quad (1)$$

dəyişməsi ilə izah olunur ki, burada da μ_α - dipol momentinin keçidi xarakterizə edən komponenti, α - molekulun baş oxu, $\alpha = x, y, z$ μ_{ij} - dipol momentinin matrisa elementidir. Dipol momentinin baş oxlar üzrə komponentləri onun tərənəmz dekart koordinat sisteminin oxları üzrə komponentləri ilə aşağıdakı kimi əlaqəlidir:

$$\mu_A = \sum_\alpha \lambda_{A\alpha} \mu_\alpha \quad (2)$$

burada $\lambda_{A\alpha}$ - tərənəmz $A=X, Y, Z$ oxlarının molekul ilə bağlı olan x, y, z baş oxlara nəzərən istiqamətləndirici kosinuslarıdır. Məlum olduğu kimi keçidin müşahidə olunması üçün dipol momenti komponentinin matrisa elementi sıfırdan fərqli olmalıdır. Dipol momenti komponentlərinin matrisa elementləri $|\mu_{ij}|$ tam

hamiltonianın dəqiq məxsusi funksiyaları olan Ψ_i və Ψ_j dalğa funksiyalarının bazisində hesablanmalıdır. Ancaq tam hamiltonianın dəqiq ifadəsi məlum olmadığı üçün bu funksiyaların da dəqiq ifadəsi məlum deyil. Təqribi funksiyaları təyin etmək üçün həyəcanlaşma üsulundan istifadə edilir. İkiqat kontakt çevrilmə nəticəsində μ_A üçün aşağıdakı ifadə alınır [1]:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_A = & \sum_\alpha \lambda_{A\alpha} \mu_\alpha^e + i \sum_\alpha ([S_{12}, \mu_{10}^\alpha] \lambda_{A\alpha} + [S_R, \lambda_{A\alpha}] \mu_\alpha^e + \\ & + \sum_\alpha \lambda_{A\alpha} (\mu_{20}^\alpha + i [S_{30}, \mu_{10}^\alpha]) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Göründüyü kimi elektron-rəqs, rəqs-fırlanma hərəkətləri arasındakı qarşılıqlı təsir, mərkəzəqaçma həyəcanlaşması, anharmonikliyin nəzərə alınması ilə dipol momentinin ifadəsində yeni hədlər meydana çıxır və molekulların fırlanma spektrləri keyfiyyətə dəyişir. Belə ki, qeyri-polyar molekulların “qadağan olunmuş” spektrləri meydana çıxır və polyar molekulların fırlanma spektrlərinə isə yeni keçidlər əlavə olunur.

Spektrometrin həssaslığının və ayırdetmə qabiliyyətinin artırılması ilə (CD₃)₂CDOH molekulunun trans-konformerinin fırlanma spektrində dipol momentinin qazanılmış μ_a komponentinin hesabına meydana çıxan yeni “mərkəzəqaçma” keçidlərini müşahidə etmək imkanına malik olduq [8]. Fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin yüksək səviyyədə və dəqiqləşdirilmiş qiymətləri ilə Vatsonun A-reduksiya və yalnız kvartik mərkəzəqaçma termlərinin daxil olduğu **H** hamiltonianı ilə **H'** koordinat təsvirində hesablanmış fırlanma spektri tədqiq olunan diapazona kifayət qədər çox, bu cür zəif -qazanılmış μ_a dipol keçidlərinin düşdüyünü göstərdi. Odur ki, bu keçidlərin təhlil edilməsinə başladığımız və 56 “qadağan olunmuş” keçidi təyin etdik [9]. Ancaq ölçmələrin aparıldığı 17030-79050 MHz tezliklər

QADAGAN OLUNMUŞ KECİDLƏR

diapazonunda $(CD_3)_2CDOH$ molekulunun trans-konformerinin fırlanma spektri çox sıx olduğu üçün (spektrin elə hissələri var ki, xəttlərin əksəriyyəti arasındakı məsafə 1 MHz-ə çatır) təyin etdiyimiz “qadağan olunmuş” keçidlərin tezliklərə uyğunluğunda təsədüflərin olması ehtimalı ola bilərdi. Odur ki, tezliklərin məhz “qadağan olunmuş” keçidlərə uyğun olduğuna əmin olmaq üçün belə bir yoxlama aparmağı qərara aldığımız təyin etdiyimiz 56 “qadağan olunmuş” keçidin hər birinin tezliyini təkliddə ardıcıl olaraq, zəif spektral xətlərin ölçmə dəqiqliyindən təqribən 2 dəfə böyük - $\pm 0,5$ MHz dəyişərək tərs spektroskopik məsələni həll etdik. Məlum oldu ki, tezliyin cüzi olaraq dəyişməsi (azalması, yaxud artması) tərs spektroskopik məsələyə kəskin

təsir edir və bu keçidlər dəyişdirilmiş tezliklə tərs spektroskopik məsələnin dağılmasına gətirir və kənarçıxma, hətta, bir tərtibə qədər artır. Bu nəticələr cədvəl 1-də təqdim olunub. Bu cədvəldə axırıncı iki sütunda uyğun olaraq $\nu + 0,5$ MHz və $\nu - 0,5$ MHz qiymətləri üçün hesablanmış Δ verilmişdir. Alınan nəticələr tezliklərin “qadağan olunmuş” keçidlərə təsadüfi uyğun olması ehtimalını aradan qaldırdı və “qadağan olunmuş” keçidlərin identifikasiyasının düzgün aparıldığını təsdiq etdi. Nəticə etibarlı ilə $(CD_3)_2CDOH$ molekulunun trans-konformerinin fırlanma spektrində “qadağan olunmuş” keçidlərinin varlığı təsdiq edilmiş oldu.

Cədvəl 1

$(CD_3)_2CDOH$ molekulunun yoxlanmış keçidləri.

Keçid							$\nu_{tac.}$	$\nu_{hes.}$	$\Delta\nu = \nu_{tac.} - \nu_{uhec}$	$\Delta\nu_{yoxlama}$	
										+0,5MHz	-0,5MHz
3	1	3	-	2	1	2	259333,36	25933,26	0,10	0,64	-0,36
3	2	1	-	2	2	0	33356,62	33356,57	0,05	0,54	-0,45
4	3	2	-	3	1	3	65595,73	65595,87	-0,13	0,36	-0,62
4	2	2	-	3	0	3	62188,00	62187,81	0,19	0,68	-0,31
5	5	0	-	5	3	3	31371,99	31371,87	0,12	0,63	-0,37
5	4	1	-	4	4	0	54236,85	54236,65	0,19	0,68	-0,31
6	1	6	-	5	1	5	49539,58	49539,37	0,21	0,70	-0,28
6	1	6	-	5	1	4	26767,00	26766,99	0,01	0,51	-0,47
7	0	7	-	6	0	6	57369,89	57369,85	0,04	0,53	-0,45
7	6	1	-	6	6	1	74500,06	74499,89	0,17	0,64	-0,33
8	2	6	-	7	2	5	75495,58	75495,77	-0,19	0,30	-0,67
9	9	0	-	9	7	3	55180,26	55180,49	-0,23	0,30	-0,67
9	7	3	-	9	3	6	72913,95	72914,16	-0,21	0,29	-0,69
9	3	6	-	9	3	7	32509,05	32509,19	-0,14	0,35	-0,64
9	4	5	-	8	6	2	69150,64	69150,83	-0,19	0,29	-0,68
9	4	6	-	9	2	7	32577,68	32577,81	-0,12	0,37	-0,63
10	5	6	-	10	3	7	32236,08	32235,92	0,16	0,66	-0,33
10	3	8	-	9	3	6	58586,24	58586,36	-0,12	0,38	-0,58
10	5	6	-	9	7	2	54477,98	54477,91	0,07	0,55	-0,41
11	4	7	-	10	8	3	32914,05	32914,06	-0,01	0,46	-0,49
11	5	6	-	11	5	7	31082,28	31082,13	0,15	0,63	-0,36
11	8	3	-	10	10	0	57841,67	57841,81	-0,14	0,29	-0,65
11	11	1	-	11	9	2	69135,68	69135,76	-0,08	0,45	-0,51
11	3	9	-	11	1	10	48230,24	48230,23	0,01	0,50	-0,49
12	10	3	-	12	8	4	52454,45	52454,48	-0,03	0,46	-0,48
12	8	4	-	11	10	1	74946,42	74946,41	0,01	0,41	-0,51
12	8	5	-	12	6	6	29769,33	29769,43	-0,10	0,41	-0,59
13	9	4	-	13	7	7	64496,72	64496,52	0,19	0,67	-0,32
13	4	9	-	12	6	6	58355,47	58355,55	-0,08	0,42	-0,50
13	11	3	-	13	9	4	61518,62	61518,48	0,14	0,64	-0,28
13	10	3	-	13	8	6	60203,21	60202,98	0,23	0,74	-0,24
13	9	5	-	12	11	2	72231,14	72230,96	0,18	0,59	-0,34
15	9	7	-	15	7	8	36069,27	36069,14	0,13	0,63	-0,37
15	3	12	-	15	3	13	63389,14	63389,35	-0,22	0,28	-0,71
16	12	5	-	16	10	6	55655,37	55655,18	0,19	0,71	-0,22
17	12	5	-	17	10	8	73910,04	73910,15	-0,11	0,40	-0,58
18	14	5	-	18	12	6	75642,06	75641,99	0,06	0,60	-0,32
19	6	14	-	19	4	15	73171,55	73171,52	0,02	0,51	-0,47
19	6	13	-	18	10	9	28974,31	28974,74	-0,14	0,37	-0,51
20	11	10	-	20	9	11	49704,35	49704,42	-0,07	0,42	-0,58
21	8	13	-	20	12	9	58824,72	58824,61	0,11	0,57	-0,27
23	0	23	-	22	2	21	72926,30	72926,38	-0,08	0,31	-0,43

Keçid							$V_{\text{təc.}}$	$V_{\text{hes.}}$	$\Delta v = V_{\text{təc.}} - V_{\text{hes.}}$	$\Delta v_{\text{yoxlama}}$	
										+0,5MHs	-0,5MHs
24	1	24	-	23	1	22	75645,73	75645,71	0,02	0,36	-0,34
24	9	16	-	23	11	12	34268,16	34268,28	-0,12	0,37	-0,45
24	5	20	-	23	7	17	28881,45	28881,41	0,03	0,48	-0,38
24	13	11	-	24	13	12	50101,86	50101,96	-0,11	0,35	-0,62
25	10	15	-	24	14	11	73167,90	73167,91	-0,01	0,42	-0,30
26	9	18	-	25	11	14	17884,35	17884,15	0,20	0,62	-0,19
27	14	13	-	27	14	14	61964,25	61964,48	-0,23	0,25	-0,71
28	16	13	-	28	14	14	61605,18	61604,97	0,21	0,67	-0,29
28	17	11	-	28	17	12	29022,03	29021,81	0,22	0,55	-0,32
29	6	23	-	28	8	20	48477,34	48477,41	-0,07	0,38	-0,42
29	7	23	-	28	9	20	48477,34	48477,41	-0,07	0,38	-0,42
29	18	12	-	29	16	13	57834,93	57834,91	0,02	0,52	-0,44
30	16	15	-	30	14	16	72789,12	72789,27	-0,16	0,31	-0,62
31	15	16	-	31	15	17	78347,59	78347,71	-0,13	0,34	-0,57

-
- [1]. *M.P. Aliev*. Успехи физических наук. 119, № 3, (1976), 557.
- [2]. *I.Ozier*, Phys.Rev.Lett.27,1329(1971).
- [3]. *A.Rosenberg, I.Ozier*, Chem.Phys.Lett. 19,400 (1973); Can.J.Phys. 52,575 (1974).
- [4]. *W.A.Kreiner, T.Oka*, ibid.53,2000 (1975)
- [5]. *Ozier, P.Yi, A.Khoshla, N.E.Ramsey*, ibid.24,642 (1970).
- [6]. *A.Rosenberg, I.Ozier*, J. Chem.Phys.58,5168 (1973) ;Can.J.Phys. 51,1882 (1973).
- [7]. *Г.Герцберг*, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., «Мир»,1969.
- [8]. *Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, А.А.Абдуллаев, М.Е. Алиев*. Приборы и техника эксперимента. №2, (2005), 95.
- [9]. *Kazımova S.B., Əliyev M.E., Həsənova A.S. Fizika*, 2008, с. 14, N 2, s 88-91 .