



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005"
International Conference "Fizika-2005"
Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9 İyun 2005 №236 səhifə 885-889
Июн 2005 №236 page 885-889
ь стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

**РАСЧЕТ ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
ТРАНС-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОПРОПАНОЛА**

**КАДЖАР Ч. О., МУСАЕВ С. А., АБДУЛЛАЕВ А. А.,
ГАСАНОВА А. С., КЯЗИМОВА С. Б.**

*Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида 33, Баку АЗ-1143 Азербайджан
E-mail: samusaev@mail.az, тел: 4324268*

Расчет проводился в диапазоне частот 10,0 ГГц – 1,0 ТГц, так как максимум поглощения молекулы приходится частоту 550,0 ГГц. Как видно из этого рисунка максимальное поглощения происходит в диапазоне частот 500,0 – 650,0 ГГц, и после коротковолновой области спектра наблюдается структура спектра в приблизительно равно расположенных спектральных линий шириной около 8,0 ГГц на расстоянии около 2А этой молекулы (А – вращательное постоянное равной 8848,662 МГц).

Целью настоящей работы были поиски рекомендаций по дистанционному зондированию атмосферы, загрязненной аэрозолями, в состав которых входит молекула изопропилового спирта. Для разработки технических средств детектирования загрязнения атмосферы необходимо знать участок спектра электромагнитного излучения, в котором происходит максимальное поглощение и зависимость интенсивности спектральных линий этого диапазона от давления для выяснения возможности регистрации вращательного спектра исследуемой молекулы при атмосферном давлении или давлениях близких к атмосферному. Так как оптимальным решением указанной проблемы является, снятие спектров низкого разрешения при разных давлениях в работе было решено провести расчет интегральной спектральной зависимости вращательного спектра транс – конформера молекулы изопропанола, при давлениях, при которых полуширина спектральных линий становилась равной 2 и 8 ГГц. Так как требовалось получить качественную картину интегрального поглощения, для простоты считалось, что при всех давлениях сохраняется лоренцова форма линий.

Расчет проведен в диапазоне частот 10 МГц – 1,0 ТГц, так как максимум поглощения молекулы - 60 ГГц. Проведенная ранее подгонка методом наименьших квадратов рассчитанных по

вращательным постоянным гамильтониана А - редукиции частот во II осевом представлении к экспериментально найденным частотам 740 вращательных переходов, попадающих в сантиметровой, миллиметровой и субмиллиметровой диапазоны длин волн позволила определить вращательные и центробежные (квартирные и секстичные) постоянные транс – конформера молекулы изопропанола с достаточно большой для поставленной задачи точностью. Это подтверждается расчетами, проведенными на основе статистического анализа стандартных отклонений в оценках рассчитанных частот и интервалов, в которые попадают частоты рассчитываемых новых переходов [1].

Максимальная интенсивность спектральных линий рассчитывалась из выражения

$$\gamma_{\max} = \frac{8\pi h N f_v}{3c(kT)} \sqrt{\frac{\pi h ABC}{kT}} e^{-\frac{W_{k-1,k_1}}{kT}} \mu_g^2 S_{J_{k-1,k_1} J_{k-1,k_1}} \frac{V^2}{\Delta V} \quad (1)$$

где: f_v - относительное число молекул, находящихся в рассматриваемом колебательном состоянии, N - число молекул в 1 см^3 поглощающей ячейки.

$W_{J_{k-1,k_1}}$ - вращательная энергия нижнего состояния данного перехода, V - частота перехода, ΔV - полуширина линии поглощения, $|\mu_{i,j}|$ - матричный

элемент дипольного момента, C – скорость света, K – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Сила перехода, обозначаемая через ${}^g S_{J_{k-1}k' J'_{k-1}k'}$, определялась из выражения:

$${}^g S_{J_{k-1}k' J'_{k-1}k'} = \frac{2J+1}{\mu_g^2} |\mu_{ij}|^2 \quad (2)$$

где μ_g – компонента дипольного момента, ответственная за переходы, а g обозначает главные оси молекулы ($x=a, b$ или c). $|\mu_{ij}|$ – матричный элемент дипольного момента, связывающий вращательные уровни, входящие в рассматриваемый переход. Как видно из определения, сила перехода не зависит от абсолютной величины дипольного момента. Коэффициент Эйнштейна $A(J_{K-1K_1} J'_{K-1K_1})$, определяющий вероятность спонтанного перехода в единицу времени с верхнего вращательного уровня J'_{K-1K_1} на нижний J_{K-1K_1} , связан с силой перехода выражением:

$$A(J_{k-1k} J'_{k-1k'}) = \frac{1.1639 \cdot 10^{-20} \mu_g^g S(J_{K-1K_1} J'_{K-1K_1})}{2J'+1} \quad (3)$$

где ν – частота вращательного перехода в МГц, J' – вращательное квантовое число верхнего уровня.

Пиковая интенсивность спектральных линий, рассчитывалась без учета конформационной гетерогенности молекулы и наличия низкочастотных колебаний.

Заселенность уровней, как абсолютная, так и относительная, зависит от того, насколько велика или мала разность $\Delta W_{BP} = W_{ВЕРХ} - W_{НИЖ}$ сравнению по kT .

Для вращательных энергий это отношение удобно представить в виде:

$$\frac{\Delta W_{BP}}{kT_K} = 4.8 \cdot 10^{-5} \frac{\nu(\text{МГц})}{T_K(\text{К})} \quad (4)$$

Для частот, представленных в таблице, $\Delta W/kT$ будет при комнатной температуре равно приблизительно $1,5 \cdot 10^{-3}$ для начала диапазона (10 ГГц) и $8 \cdot 10^{-2}$ для конца диапазона (1 ТГц). Таким образом, во всем диапазоне рассчитанных частот при комнатной и более высоких температурах будет соблюдаться условие $\Delta W \leq kT$.

Величина $\Delta \nu$, входящая в выражение (1), зависит от температуры и давления и при пересчетах интенсивностей переходов необходимо это учитывать. Для этого при низких давлениях, которые используются в микроволновой спектроскопии, можно применить выражение:

$$\Delta \nu = \frac{T_{КОМ}}{T} \cdot \frac{P}{P_{КОМ}} \Delta \nu_{КОМ} \quad (5)$$

При расчетах интенсивностей, приведенных в таблице [1], $\Delta \nu$ была принята равной 0.3 МГц при $T = 300 \text{ К}$.

При зондировании атмосферы необходимо учитывать влияние посторонних газов на уширение линий. Обычно уширение спектральных линий за счет молекул, находящихся в атмосфере, принимается равным 3-4 МГц/тор [2].

Анализ расчетов вращательного спектра транс – конформера изопропанола, приведенного в рис 1, показывает, что наиболее интенсивным является поглощение в области частот 450 – 650 ГГц.

В рассчитываемом интервале частот интегральные коэффициенты поглощения определялись суммированием коэффициентов поглощения всех отдельных спектральных линий, попадающих в этот интервал частот, максимальные коэффициенты поглощения и резонансные частоты которых приведены в [1]:

$$\gamma_i(\nu) = \sum_i \gamma_i(\nu) \quad (6)$$

Здесь $i = 1 \dots N$, где N – число спектральных линий, попадающих в исследуемый интервал частот, $j = 1 \dots n$, где n – количество интервалов, на которое разбивался спектр (суммирование осуществлялось в середине каждого интервала),

$$\gamma_{i(\nu)} = \gamma_{i_0} \frac{\left(\frac{\nu}{\nu_{i_0}}\right)^2}{\left(\frac{\nu - \nu_{i_0}}{\Delta \nu}\right)^2 + 1} \quad (7)$$

где γ_{i_0} – максимальный коэффициент поглощения отдельных спектральных линий.

$$\gamma_{\text{ОБЩ}}(\nu) = \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{\nu}{\nu_{i_0}}\right)^2}{\left(\frac{\nu - \nu_{i_0}}{\Delta \nu}\right)^2} \quad (8)$$

Зависимость общей интенсивности от частоты представлений формулой (8). По этой формуле с помощью программы Excel было рассчитана интегральная интенсивность поглощения для молекул $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$. Расчет проводило для 6346 точек $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 5400 точек $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$. Ширина ΔS – спектральных линий брались $\Delta \nu = 0.3 \text{ ГГц}$.

После с помощью этой программы строилось график зависимости интегральной интенсивности от частоты. На рис 1. показана интегральная спектральная зависимость, рассчитанная в интервале частот 10 МГц – 1 ТГц при давлении, когда $\Delta \nu = 0,3 \text{ ГГц}$. Как видно из рисунка, максимальное поглощение попадает в интервал частот 525 – 535 ГГц, а максимальный коэффициент интегрального поглощения в этом интервале частот оказывается равным $0,69 \text{ см}^{-1}$. Из таблица 1, также видно, что в этот участок попадает много переходов о предельно большими наблюдаемыми максимальными

коэффициентами поглощения ($\approx 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$).

Расчет проводился в диапазоне частот 10,0 ГГц – 1,0 ТГц, так как максимум поглощения молекулы приходится частоту 550,0 ГГц. Как видно из этого рисунка, максимальное поглощения происходит в диапазоне частот 500,0 – 650,0 ГГц, и после

коротковолновой области спектра наблюдается структура спектра в приблизительно равно расположенных спектральных линиях шириной около 8,0 ГГц на расстоянии около 2A этой молекулы (A – вращательное постоянное равной 8848,662 МГц).

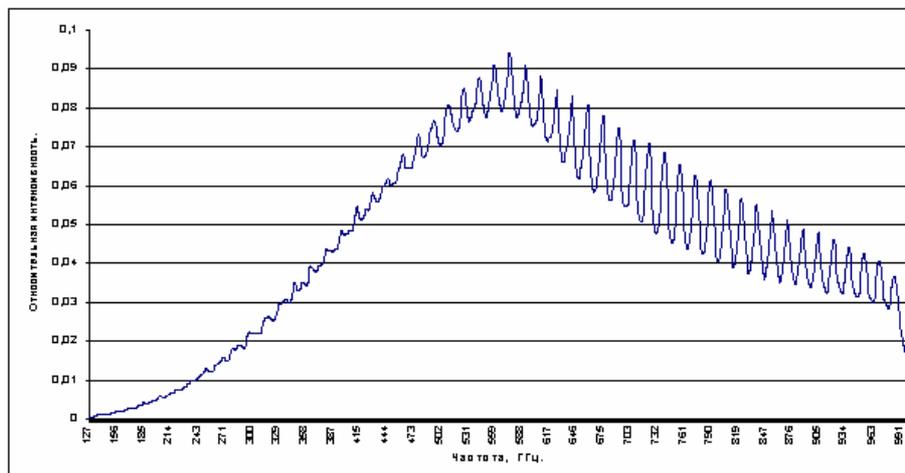


Рис. 1. Спектральная зависимость интегрального поглощения транс – конформера молекулы изопропанола в диапазоне 10 ГГц – 1 ТГц рассчитанная $\Delta\nu = 2$ ГГц.

На рис. 2 и 3 показаны спектральные зависимости интегрального поглощения в интервалах 100 – 600 ГГц и 500 ГГц – 1,0 ТГц, соответственно, для полуширины спектральных линий, принятой равной 2 ГГц. При таком давлении на фоне плавно

изменяющегося интегрального поглощения наблюдаются четко выделяющиеся пики. Особенно четко выделяются регулярно повторяющиеся шесть пиков на рис 4, в интервале 890 ГГц – 1,0 ТГц.

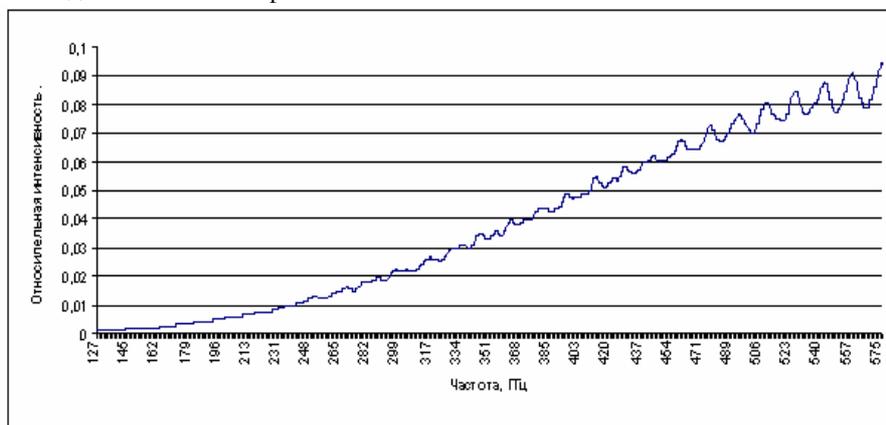


Рис. 2. Спектральная зависимость интегрального поглощения транс – конформера молекулы изопропанола в диапазоне 10 ГГц – 600 ГГц рассчитанная $\Delta\nu = 2$ ГГц.

максимальный коэффициент поглощения здесь получается равным $0,87 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Как видно из таблица 1, каждому пику может соответствовать набор переходов с одинаковыми вращательными квантовыми числами. В приближении сжатого симметричного волчка центры этих линий соответствующих переходам о последовательными значениями J, можно выразить о помощью выражения, описывающего вращательные переходы $J+1 \leftarrow J$.

$$\nu = 2B(J+1) - 4D_J(J+1) \quad (9)$$

Идентификацию линий низкого разрешения очень легко начать по уже описанным переходам $28_{K_{-1},K_{+1}} - 27_{K'_{-1},K'_{+1}}$, попадающим в область 450 ГГц. Определенные методом наименьших квадратов $B = 8200,695$ МГц и $D = -0,058075$ МГц, в пределах возможной точности определения центров этих пиков, достаточно хорошо описывают наблюдаемый спектр малого разрешения. В таблица 1 приводятся, определенные из рис.1 и рассчитанные по найденным постоянным, центральные частоты линий.

Таблица 1. Спектр низкого разрешения транс – конформера молекулы изопропанола. Вращательные переходы J+1-J

J	Частота перехода, ГГц		J	Частота перехода, ГГц	
	Наблюд.	Расчет.		Наблюд.	Расчет.
27	461,2	461,3	44	740,2	740,1
28	477,6	477,8	45	723,9	723,7
29	493,9	494,1	46	756,6	756,7
30	510,4	510,7	47	772,9	772,9
31	526,8	526,9	48	789,4	789,4
32	543,2	543,5	49	805,8	805,5
33	559,6	559,7	50	822,2	822,3
34	575,9	575,9	51	838,6	838,4
35	592,8	592,8	52	854,9	854,5
36	609,2	609,6	53	871,4	871,4
37	625,4	625,5	54	887,8	887,9
38	642,4	642,9	55	904,2	904,1
39	659,2	659,2	56	920,6	920,7
40	675,4	675,8	57	936,9	936,6
41	691,4	691,5	58	953,4	953,6
42	707,6	707,6	59	969,8	969,2
43	723,8	723,9	60	986,2	986,5

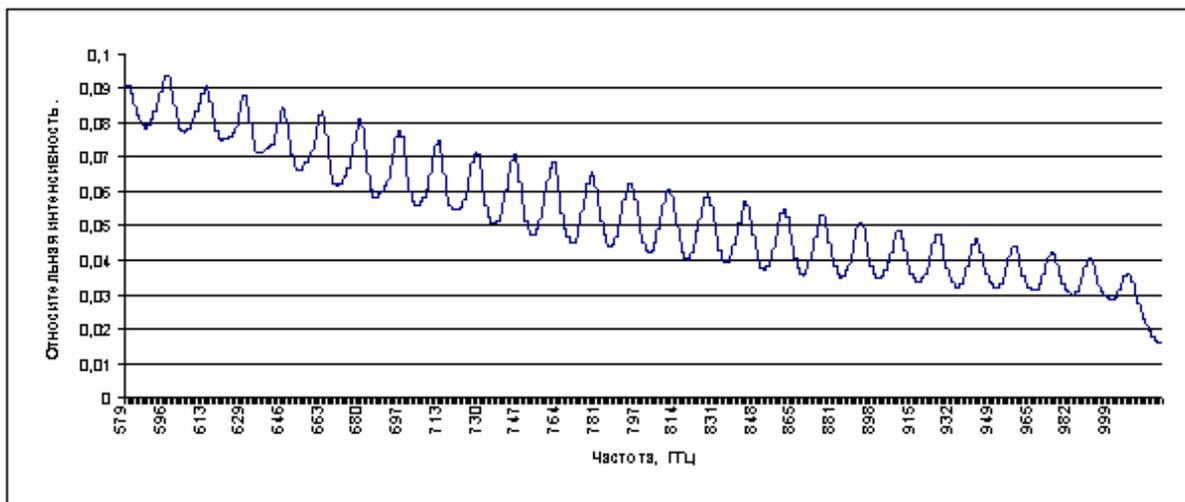


Рис. 3. Спектральная зависимость интегрального поглощения транс – конформера молекулы изопропанола в диапазоне 600 ГГц – 1 ТГц рассчитанная $\Delta\nu = 2$ ГГц.

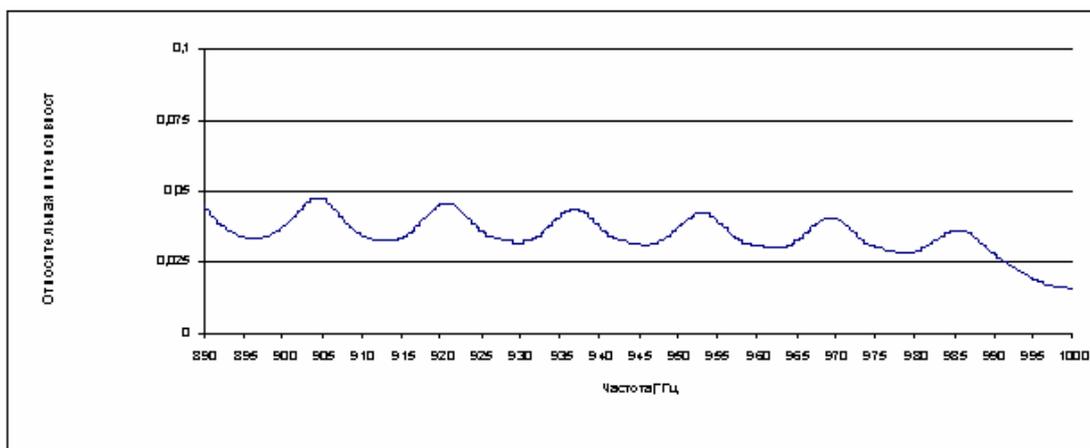


Рис. 4. Спектральная зависимость интегрального поглощения транс – конформера молекулы изопропанола в

диапазоне 890 ГГц – 1 ТГц рассчитанная $\Delta\nu = 2$ ГГц.

Таким образом, при давлениях, когда полуширина линии доходит 0,3 ГГц (1-5 *mm* рт. ст.), поиски паров изопропилового спирта достаточной уверенностью можно вести по спектру низкого разрешения, имеющему вид, аналогичный приведенному на рис. 1 – 4 и описываемому выражением (9) [3].

Для расчета спектральной зависимости интегральной интенсивности поглощения при более низких давлениях необходимо увеличить количество интервалов, на которые разбивался исследуемый диапазон частот. Это видно из того, что рассчитанные так же, как и в предыдущем случае, спектры в диапазонах 10,0 ГГц – 1,0 ТГц и 500 – 600 ГГц при $\Delta\nu = 0.3$ ГГц. и количестве интервалов 200 не повторяют друга. Спектр, рассчитанный в диапазоне частот 100,0 ГГц – 1,0 ТГц, для давления при котором ... $\Delta\nu = 0.3$ ГГц ... приведен на рис. 1.

Таким образом, расчеты показали, что при давлениях, когда ширина спектральных линий $\Delta\nu \geq 0.3$ ГГц, наблюдается сплошная линия поглощения с максимумом около 575 ГГц и коэффициентом поглощения, близким к 1. При уменьшении давления на этой кривой начинают наблюдаться пики, изменяющие общее поглощение не более чем на 20-30 %. При необходимости, получаемый спектр низкого разрешения может быть рассчитан с достаточной для аналитических целей точностью.

В целом, как видно из рис.1, для обнаружения следов изопропанола в атмосфере можно использовать широкий диапазон частот приблизительно от 10,0 ГГц до 1,0 ТГц. в котором

при давлениях, близких к атмосферному, коэффициент поглощения изменяется от $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ до 0.7 cm^{-1} по обе стороны от максимума поглощения.

После завершения расчетов были проведены контрольные измерения в диапазоне частот 494-642 ГГц. Наибольшее отклонение экспериментально определенных частот от рассчитанных во выбранному выше гамльтониану [4] наблюдалось для Q -переходов с $J = 60$ и не превышало 8,2 МГц. Устранить подученные расхождения удалось введением в гамльтониан [3] двух октичных термов L_{JK}, I_{KJ} [4]. Всего заново было идентифицировало свыше ста контрольных переходов, большинство которых относятся к высоким J (40-60) [5].

Однако давление насыщенных паров изопропанола при температуре -20°C равно всего 0.77 мм рт.ст., что составляет приблизительно 1/1000 часть атмосферного давления. Следовательно, микроволновое поглощение транс – конформера молекулы изопропанола в атмосфере насыщенной парами изопропанола в реальных условиях будет приблизительно во столько же раз меньшим. Тогда на рис.1, 1.0 cm^{-1} будет соответствовать ослаблению 20 дБ/км.

-
- [1]. Каджар Ч.О., Мусаев С.А., Джафаров Дж. А., Мовсумов И.З., Каграманова Н.М. Миллиметровый спектр поглощения молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. Препринт № 001 Институт Фотоэлектроники АН Азербайджана, Баку, 1999, 32 с.
- [2]. Poynter R. L., Pickett H. M. Submillimeter, Millimeter and Microwave Spectral Line. Catalogue Applied Optics. 1985, v.24, no 14, pp.2236 – 2240.
- [3]. Scharpen L. H., Laurie V. W. Nicrowave Spectroscopy. Analytical Chemistry, 1972, 44, 5, pp.378 – 384.
- [4]. Гасанова А.С. Миллиметровый и субмиллиметровый вращательные спектры (высокие J), двойные МВ-РЧ резонансы и структура транс-конформера молекулы изопропанола. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук, 1989, Баку, Филиал НИИ Прикладной физики.
- [5]. Баскаков О.П., Гасанова А.С., Каграманова Н.М., Каджар Ч.О., Мусаев С.А., Швырев А.С. Субмиллиметровый вращательный спектр транс- конформера молекулы изопропанола. Препринт № 277 ИФАН Азерб. ССР, Баку, 1988, 20 с. 6