

ETANOL (CH₃CH₂OH) MOLEKULUNUN AŞAĞIYIRDEDİMLİ FIRLANMA SPEKTRİ

Ç.O. QACAR, S.B. KAZIMOVA, A.S. HƏSƏNOVA, F.H. MƏMMƏDOV

AMEA-nın H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,

Bakı, Az 1143, H.Cavid 131

e- mail: kazymova-s@mail.ru

Etanol (CH₃CH₂OH) molekulunun aşağıyırdedimli fırlanma spektrinin additiv modeli hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, etanol molekulunun qoş-konformerinin fırlanma spektrində intensivliyin maksimumunun 470-1400 QHs diapazonunda yerləşdiyi halda, onun trans konformerinin fırlanma spektrində intensivliyin maksimumu 450-1700 QHs diapazonunda yerləşir. Bu konformerlərin statistik çəkilərinin nəzərə alınması ilə etanol molekulunun aşağıyırdedimli fırlanma spektrinin yekun əyrisinin 480-1700 QHs tezliklər diapazonunda ekstremuma malik olduğu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: mikrodalğa spektri, məsafədən zondlama, yüksəkayırdedimli fırlanma spektri, aşağıyırdedimli fırlanma spektri.

PACS:33.20.t;33.20.Vq

GİRİŞ

Qazfazlı molekulların aşağıyırdedimli fırlanma spektrlərinin tədqiqi, o cümlədən bu və ya digər molekulyar sistemin maksimal udulmasına uyğun tezliyin qiyməti haqda məlumatın əldə olunması, həm ətraf mühitin ekoloji problemlərinin həlli nöqtəyi-nəzərindən, həm də atmosfer fizikasının müxtəlif təcrübi və fundamental məsələlərinin həlli baxımından çox aktual məsələdir. Bu yolda əsas addımlardan biri də uyğun spektrlərin maksimal dəqiq və effektiv riyazi modellərinin işlənilib hazırlanmasıdır. Bu, qazfazlı atmosfer əlavələrinin - birləşmələrinin şüalanma spektrlərinin hansı maddəyə aid olmasının müəyyən edilməsində çox önəmli rol oynayır. Digər tərəfdən, bu təhlil edilən modelləşdirmə metodikasının, bizim fikrimizcə, çox maraqlı və əhəmiyyətli xüsusiyyətlərindən biri də, mütəxəssisləri maraqlandıran birləşmələrin əksəriyyətinin yüksəkayırdedimli fırlanma spektrləri haqda, spektral xətlərin uyğun kataloqlarında təqdim edilmiş, ətraflı məlumatların mövcudluğu faktıdır ki, bu da öz növbəsində sözü gedən istiqamətin inkişafı üçün geniş perspektivlər açır. Bundan başqa, eyni maddənin molekullarının müxtəlif konformasiyaları çox zaman tezlik şkalasının əhəmiyyətli intervalında bir-birinə qarışmış öz fərdi yüksəkayırdedimli fırlanma spektrlərinə malik olmasını nəzərə alsaq, təklif olunan metodika nəinki bütövlükdə molekulyar sistemin, həmçinin ona daxil olan konformasiyalaların ayrı-ayrılıqda aşağıyırdedimli fırlanma spektrləri haqda fikir yürütməyə və təkliflər verməyə imkan verir.

TƏDQIQAT OBYEKTİ VƏ METODU

Məsafədən zondlama metodları tədqiq edilən qazfazlı qarışıqların geniş intervalda dəyişən təzyiqlərdə şüalandırıldığı fırlanma və rəqsi fırlanma spektrlərinin tədqiqatlarının nəticələrinə əsaslanır. Belə ki, açıq kosmosun şüalanma verən qazfazlı birləşmələri üçün çox vaxt mütləq vakuuma yaxın olan çox aşağı təzyiqlər xarakterikdirsə, Yer atmosferinin troposfer qatında mövcud olan qarışıqlar üçün atmosfer təzyiqinə yaxın təzyiqlər daha çox xarakterikdir. Başqa sözlə, birinci halda spektral keçidlər heç bir xarici qarşılıqlı təsirə məruz qalmayan təcrid olunmuş molekulyar sistemin fırlanma və rəqsi-fırlanma

enerji səviyyələri arasında baş verir və buna görə də, spektral xətlər əslində onun təbii enini təmsil edən və əsasən enerji səviyyələrinin şüalanma müddətləri ilə müəyyən olunan enə malik olurlar. İkinci halda isə təzyiqlərin artması ilə bir-biri ilə sıx qarşılıqlı təsirdə olan molekullar dəstəsi yaranır ki, bu halda molekulların toqquşması qaçılmaz olur və bu da spektral xətlərin eninin toqquşma genişlənməsi adlanan, çox vaxt da kifayət dərəcədə çox olan, genişlənməsi ilə nəticələnir. Beləliklə, kosmik fəzanın və Yer atmosferinin araşdırılan oblaslarının məsafədən zondlama əməliyyatları spektroskopiyasının məlum yüksək və aşağıyırdedimli metodlarından istifadə olunmasına gətirir.

Hava çirkliliyinin insan sağlamlığına mənfi təsiri məlumdur [1]. Atmosferin çirklənmə dərəcəsinin ölçülməsi, həmçinin müxtəlif hava çirkləndiricilərinin fəzada necə paylanmasının sxemləşdirilməsi müasir həyatda mühüm rol oynayır. Bir çox ölkələrdə atmosfer çirkləndiricilərinin geniş qrupu üçün onların maksimum yol verilən konsentrasiyaları müəyyən edilmişdir. Atmosfer çirkləndiricilərinin bu həddi aşması insan orqanizminə və insanların sağlamlığına, ümumiyyətlə bütün canlı təbiətə mənfi, bəzi hallarda hətta məhvedici təsir göstərə bilər. Odur ki, ətraf mühitin ekologiyasına ziyan vuran maddələrin aşkarlanması müasir zamanın mühüm əhəmiyyət kəsb edən məsələlərindəndir. Bu məqsədlər üçün atmosferin çirklənməsinin monitorinqinin həyata keçirilməsi metodlarının işlənilib hazırlanması vacibdir. Atmosferin çirklənməsinin monitorinqinin bir çox metodları mövcuddur. Bu metodlar atmosferin çirklənməsinin ümumi səviyyəsi haqda informasiya əldə etməyə imkan verir. Atmosferin çirklənməsinin aşkar edilərək detektə olunmasını təmin edən texniki avadanlıqların işlənilib hazırlanması üçün, spektrin elektromaqnit şüalanmasının maksimum udulmasının baş verdiyi diapazonları müəyyənləşdirmək və bu diapazonlarda spektral xətlərin intensivliklərinin təzyiqlərdən asılılığını bilmək zəruridir. Bu, tədqiq edilən molekulların fırlanma spektrlərinin atmosfer təzyiqində və ona yaxın təzyiqlərdə qeyd olunma imkanlarını müəyyənləşdirmək üçün çox vacibdir. Çünki göstərilən problemin optimal həlli tədqiq edilən molekulların müxtəlif təzyiqlərdə aşağıyırdedimli spektrlərinin çəkilməsi ilə bağlıdır. Bu məqsədlə molekulların yüksəkayırdedimli mikrodalğa spektrləri əsasında onların aşağıyırdedimli mikrodalğa spektrlərinin model-

ləşdirilməsinin additiv metodikası işlənib hazırlanmışdır. İlk öncə işlənmiş metodika ilə izopropanol molekulunun - (CH₃)₂CHOH və normal propil spirti molekulunun fırlanma spektrlərinin spektral xətlərinin yarımınınin 2-8QHs olduğu təzyiqlərdə inteqral spektral asılılığı hesablanmışdır [2, 3]. Bu metodika fırlanma spektrləri mikrodalğa diapazonuna düşən bütün qohum molekullar üçün də tətbiq oluna bilər.

Təqdim olunan məqalədə etanol molekulunun aşağı-ayırddimli fırlanma spektri hesablanmışdır. Etanol molekulu ilk dəfə Azərbaycan MEA-nın Fizika İnstitutunun "Molekulyar spektroskopiya" laboratoriyasında tədqiq edilmişdir. Molekulların aşağıayırddimli fırlanma spektrlərinin additiv modellərinin effektivliyi üçün mühüm amillərdən biri və ən vacibi molekulun ayrı-ayrı konformasiyalarının nisbi stabilliyinin nəzərə alınmasıdır. Sərbəst etanol molekulu iki dayanıqlı qeyri-ekvivalent konformasiyaya malikdir: "OH" qrupunun C-C rabitəsi ilə üst-üstə düşən daxili fırlanma oxu ətrafında uyğun olaraq $\psi=0^\circ$ (trans-izomer) və $\psi=\pm 120^\circ$ (qoş-izomer) dönməsinə uyğun gələn konformasiyalara. Qoş konformer iki ekvivalent formada mövcud olduğuna görə üstünlüyə malikdir [4]. Odur ki, aparılan hesablamalarda bu konformasiyaların statistik çəkirlərinin (konformasiya səviyyələrinin doldurulması) nəzərə alınması üçün zəruri düzəlişlər aparılmışdır. Bu düzəlişlər onların arasında nisbi enerji fərqlərinin məlum qiymətləri ilə müəyyən olunur. Etanol molekulunun aşağıayırddimli fırlanma spektrinin additiv modelini hesablamaq üçün onun 0-3000 QHs tezliklər diapazonuna daxil olan bütün fırlanma keçidlərinin tezlikləri və onların spektral xətlərinin nisbi intensivlikləri hesablanmışdır. Bunun üçün molekulun məlum fırlanma sabitlərindən və dipol momentlərindən istifadə olunmuşdur. Spektral xətlərin informativ kataloquna molekulun fırlanma kvant ədədinin $J=60$ -a dək qiymətlərinə uyğun olan və nisbi intensivlikləri 10^{-6} sm^{-1} -dən az olmayan bütün fırlanma keçidləri daxil edilmişdir. Riyazi hesablamalar prosesində spektral xəttin yarımınınin başlanğıc qiyməti olaraq Yer səthinin atmosfer şəraitinə uyğun olan Lorens yarımınınin şərti orta qiyməti $\alpha_L=0.05 \text{ sm}^{-1}$ (1.5QHs) qəbul edilmişdir [5]. Bu qiymətin nəzərə alınması şərti inteqral intensivliyin diskretizasiya addımı - (nümunələrin götürülməsi addımı) olaraq spektral xəttin yarımınınin qiymətindən ən azı bir tərtib kiçik qiymət - 0.1 QHs götürülmüşdür. Hesablama aparılan diapazonda müşahidə olunan yüksəkayırddimli spektral xətlərin sayının həddən çox olduğunu nəzərə alaraq, diskretizasiya addımının qiymətini göstərilmiş 0.1 QHs tezliklər intervalına düşən spektral xətlərin maksimal nisbi intensivliklərinin toplanması ilə alınan diskret intensivlik əmsallarının hesablanması intervallarının mərkəzi kimi götürmək məqsədə uyğundur. Bu qayda ilə alınan diskret intensivlik əmsalları Lorens profilinə uyğun olaraq

$$f_L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\alpha_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} \quad (1)$$

çevrilir, axtarılan əyri isə öz növbəsində hər bir diskretizasiya nöqtəsində alınmış nəticələrin toplanması yolu ilə alınır. Ancaq yarımınınin şərti olaraq seçilmiş ilkin qiymətində - 1.5 QHs aşağıayırddimli spektri qapayan əyrinin forması onun monotonluğunu pozan bir çox təhriflərlə xarakterizə olunur ki, bu da öz növbəsində spektrin inten-

sivliklərinin ekstremumlarına uyğun diapazonların lokallaşdırılmasını çətinləşdirir. Məqbul hesab edilən monotonluğa nail olmaq üçün, spektral xəttin yarımınınin qiymətini 1.5 QHs-dən 30-35 QHs-ə qədər yüksəltmək lazım gəlirdi.

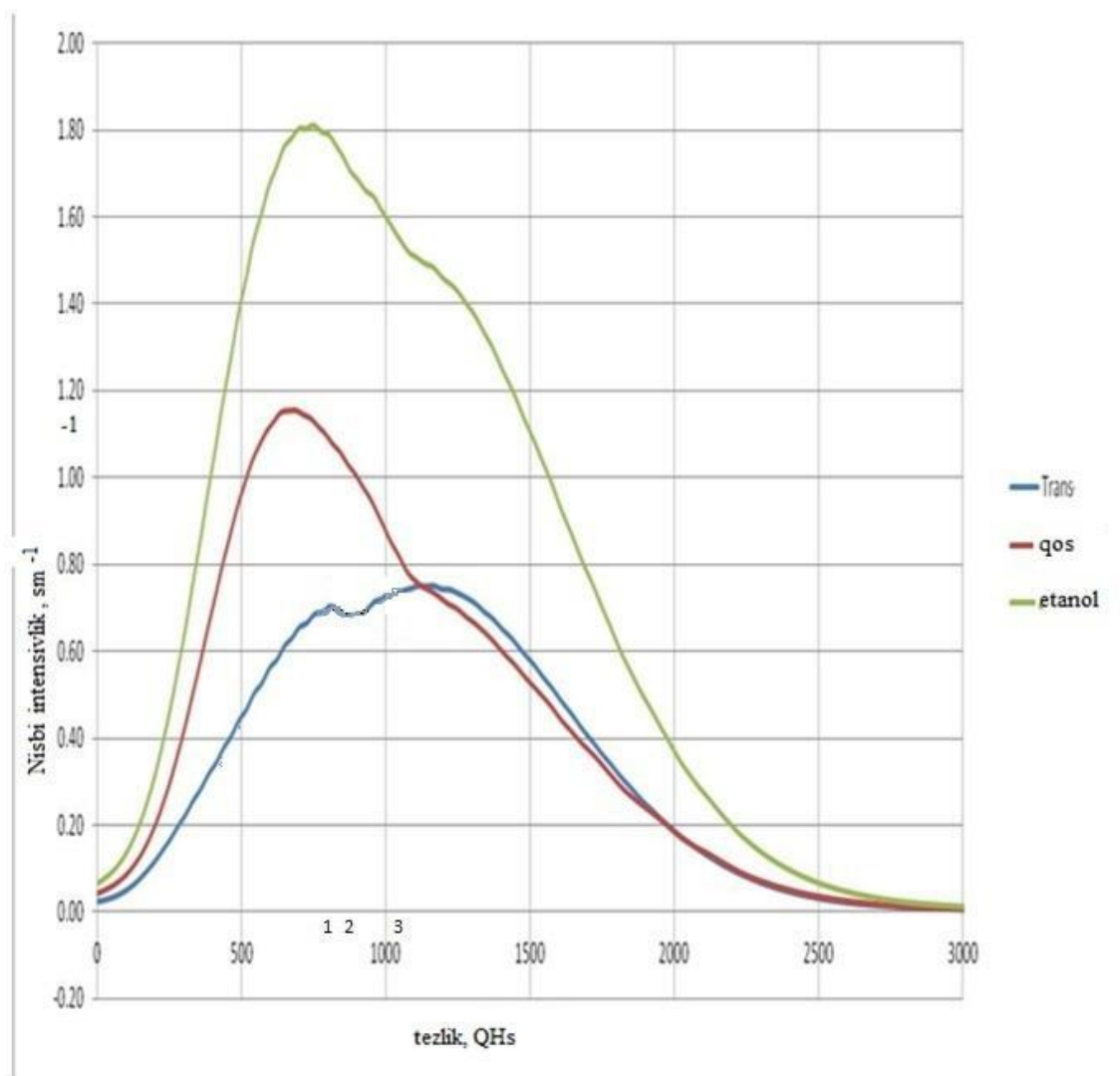
Hesablanmış ekstremumun 1 THs-ə, yəni tədqiq edilən diapazonun yuxarı həddinə çox yaxın olması alınmış nəticələrin düzgünlüyünə müəyyən şübhə doğurur və bu da hesablamaların qəbul edilməyəcək böyük xətalaraın yaranmasına, deməli hesablamaların nəticələri ilə uyğun təcrübi araşdırmaların arasında kifayət dərəcədə korrelyasiyanın olmamasına səbəb ola bilər. Odur ki, yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq tezliklərin daha geniş 0-3 THs diapazonunda, diskretizasiya addımının 1 QHs-ə dək artırılmış qiyməti ilə (bu qiymət spektral xəttin yarımınınin qəbul edilmiş 30 QHs qiymətinə uyğundur) müvafiq təsəhhədici hesablamalar aparıldı. Bu nəticələr tədqiq edilən molekulların həm yüksək təzyiq şəraitində bu və ya digər molekulyar qaz qarışığında mövcudluğunun aşkar edilməsində, həm də bu molekulların spektral xətlərinin mütləq vakuuma yaxın təzyiqlərdə (kosmik fəzanın astronomik tədqiqatları zamanı) müşahidə edilə bilinmələri üçün əlverişli olan tezliklər diapazonlarının müəyyənləşdirilməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir.

İstənilən geteroizomer molekulyar sistem bu sistemdə mövcud olan izomer formaların müəyyən additiv kompleksi kimi hesab edilə bilər və bu zaman onlardan hər biri həm öz fərdi spektri ilə, həm də qarışıqda müvafiq statistik çəkisi ilə xarakterizə olunur. Bu səbəbdən də, aydındır ki, tədqiq edilən etanol molekulunun aşağıayırddimli fırlanma spektrinin modelləşdirilməsi, bu sistemə daxil olan ayrı-ayrı konformerlərin aşağıayırddimli fırlanma spektrlərinə uyğun əyrilərin (uyğun konformerlərin statistik çəkirlərinin nəzərə alınması şərti) toplanması yolu ilə alınır. Şəkildə etanol molekulunun 0-3000 QHs tezliklər diapazonunda aşağıayırddimli fırlanma spektrinin nəzəri modeli təqdim olunmuşdur.

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ:

Etanol molekulunun aşağıayırddimli fırlanma spektrinin hesablanması göstərir ki, onun qoş-konformerinin fırlanma spektrinin intensivliyinin maksimumu 470-1400 QHs, trans konformerinin intensivliyinin maksimumu isə 450-1700 QHs diapazonuna düşür. Bu konformerlərin statistik çəkirlərinin nəzərə alınması ilə etanol molekulunun aşağıayırddimli fırlanma spektrinin yekun əyrisinin ekstremumu 480-1700 QHs tezliklər diapazonuna düşür.

Qeyd etmək vacibdir ki, alınmış nəticələr nəinki ekoloji monitorinqin və ya istehsal proseslərinə nəzarətin həyata keçirilməsiylə bağlı bir sıra məsələlərin həyata keçirilməsində, həmçinin uyğun qaz qarışıqlarının çoxkanallı spektroanalizatorlarının tezliklərinin identifikasiya olunmuş etalon tezlikləri ilə eyniləşdirilməsi rolunda çıxış edə bilərlər, bundan əlavə kosmik fəzanın radio təhlili prosesində etanol molekulunun aşağıayırddimli fırlanma spektrindən onların yüksəkayırddimli fırlanma spektrlərinin detektə olunması üçün ehtimal edilən çox dar tezlik diapazonlarında müşahidələrin aparılması nöqtəy-nəzərindən çox əhəmiyyətlidir.



Şəkil. Etanol molekulunun 0-3000 QHz tezliklər diapazonunda aşağıyırdeđimli fırlanma spektrinin nəzəri modeli.

- [1] *O.V. Nikitin* «Контроль источников загрязнения атмосферного воздуха» Казань: Казан. ун-т, 2014, стр 32.
- [2] *Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, А.А. Абдуллаев, А.С. Гасанова, С.Б. Кязимова.* Расчет вращательного спектра низкого разрешения транс-конформера молекулы изопропанола. Международная Научная Конференция посвященная 60-летию Института Физики НАНА. Сборник трудов. Баку: 2005, с.885-889.
- [3] *Ч.О. Каджар, Г.И. Исмаилзаде, М.Р. Мензелейев, И.З. Мовсумов, С.Б. Казымова.* Журнал Прикладной спектроскопии, 2016, т. 83, № 3, с.341-348.
- [4] *S. Scheiner, P.G. Seybold.* Quantum chemical analysis of the energetics of the anti and gauche conformers of ethanol. Struct. Chem. 2009, 20, p.43–48
- [5] *Ю.М. Тимофеев, А.В. Васильев.* Основы теоретической атмосферной оптики. Учебно-методическое пособие. Санкт Петербург: изд. Санкт Петербург. гос.ун-та. 2007, стр.58

Ch.O. Qajar, S.B. Kazimova, A.S. Qasanova, F.H. Mammadov

Rotational low resolution spectrum of the molecule ethyl alcohol -CH₃CH₂OH

The calculations of low resolution spectra frequencies at the 0-3 THz range for two most stable trans- and gauche- conformers of ethyl alcohol (CH₃CH₂OH) molecule have been provided. The most probable frequency range of both conformers emission spectra maximums have been determined for the equilibrium condition accordingly to its statistic weights. The recommendations related to perspectives of achieved results practical use are given.

Ч.О. Каджар, С.Б. Казымова, А.С. Гасанова, Ф.Г. Мамедов

**ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ
ЭТАНОЛА (CH₃CH₂OH)**

Произведены расчеты частот спектров низкого разрешения молекулы этилового спирта (CH₃CH₂OH) для двух, наиболее устойчивых транс- и гаус- конформаций в диапазоне 0-3 ТГц. Установлен наиболее вероятный диапазон частот максимумов спектров испускания обеих конформаций в равновесном состоянии с учетом их статистических весов. Даны рекомендации, касающиеся перспектив практического использования полученных результатов.

Qəbul olunma tarixi: 26.05.2016