

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ «ЗАПРЕЩЕННЫХ» ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ВОЗМУЩЕНИЯ. КОНСТАНТЫ ЦИКЛОПЕНТАНОНА

Н. М. Поздеев, А. Х. Мамлеев и Л. Н. Гундерова

Определение пяти кватричных констант центробежного возмущения асимметричного волчка по экспериментальным значениям частот переходов главных ветвей в стандартном микроволновом диапазоне (8-40 ГГц) во многих случаях невозможно из-за их недостаточной информативности. В настоящем сообщении на примере спектра циклопентанона ( $C_5H_8O$ ) и модельных вычислений рассмотрена возможность использования «запрещенных» вращательных переходов для преодоления указанной трудности.

Центробежное возмущение в спектре циклопентанона рассмотрено в рамках теории Уотсона [1] с использованием приведенного вращательного гамильтониана

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\bar{B} + \bar{C}) \hat{P}^2 + \left[ \bar{A} - \frac{1}{2} (\bar{B} + \bar{C}) \right] \hat{P}_z^2 - \Delta_J \hat{P}^4 - \Delta_K \hat{P}_z^4 - \Delta_K \hat{P}_z^2 + (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \left[ \frac{1}{4} (\bar{B} - \bar{C}) - \delta_J \hat{P}^2 - \delta_K \hat{P}_z^2 \right] + \left[ \frac{1}{4} (\bar{B} - \bar{C}) - \delta_J \hat{P}^2 - \delta_K \hat{P}_z^2 \right] (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2), \quad (1)$$

$z \leftrightarrow a, x \leftrightarrow b, y \leftrightarrow c$ , обозначения те же, что и в [2].

Параметры гамильтониана определены методом наименьших квадратов по программе, записанной на языке Алгол-60, в варианте ТА-1М [3]. В табл. 1 приведены значения частот тех наблюдаемых в диапазоне 8-40 ГГц переходов главных ветвей  ${}^aR_{01}$  с  $J \leq 6$  и  ${}^aQ_{01}$ ,  ${}^aQ_{21}$  с  $J \leq 24$ , центробежное возмущение которых превышает 0.3 МГц. Переходов главных ветвей оказалось недостаточно для определения  $\Delta_J$  и  $\Delta_K$  с удовлетворительной точностью. После идентификации «запрещенных» переходов (с силой  $S \leq 0.08$ )  ${}^aR_{23}$  ветви с  $J \leq 25$  (табл. 2) результаты определения констант улучшились.

Таблица 1

Экспериментальные частоты  $f_a$  переходов главных ветвей, разности экспериментальных и вычисленных частот  $\Delta_{a-v}$  и вклады центробежного возмущения  $\Delta_c$  (в МГц) в значения частот молекулы циклопентанона

Переход	$f_a$	$\Delta_{a-v}$	$\Delta_c$	Переход	$f_a$	$\Delta_{a-v}$	$\Delta_c$
5 <sub>1,4</sub> - 6 <sub>1,5</sub>	35469.35	0.04	-0.39	24 <sub>8,16</sub> - 21 <sub>8,15</sub>	35686.93	-0.05	-4.25
5 <sub>3,3</sub> - 6 <sub>3,4</sub>	35070.31	-0.07	-0.37	23 <sub>7,17</sub> - 23 <sub>7,16</sub>	29878.91	0.04	-3.77
5 <sub>3,2</sub> - 6 <sub>3,3</sub>	36049.55	0.09	-0.39	23 <sub>8,16</sub> - 23 <sub>8,15</sub>	10428.58	0.01	-0.93
5 <sub>4,2</sub> - 6 <sub>4,3</sub>	35146.65	0.08	-0.49	24 <sub>8,17</sub> - 24 <sub>8,16</sub>	16154.72	0.02	-1.67
5 <sub>4,1</sub> - 6 <sub>4,2</sub>	35217.61	0.09	-0.49	8 <sub>0,8</sub> - 8 <sub>2,7</sub>	28754.38	-0.04	-0.52
12 <sub>3,10</sub> - 12 <sub>3,9</sub>	26569.15	0.05	-1.17	8 <sub>2,6</sub> - 8 <sub>4,5</sub>	34859.94	0.00	-1.03
13 <sub>3,11</sub> - 13 <sub>3,10</sub>	32360.24	-0.01	-1.65	9 <sub>2,7</sub> - 9 <sub>4,6</sub>	33494.63	-0.04	-1.22
14 <sub>4,11</sub> - 14 <sub>4,10</sub>	23552.66	0.02	-1.37	10 <sub>2,8</sub> - 10 <sub>4,7</sub>	33071.45	-0.02	-1.42
15 <sub>4,12</sub> - 15 <sub>4,11</sub>	29992.32	0.03	-2.01	10 <sub>1,9</sub> - 10 <sub>3,8</sub>	31743.35	0.06	-1.07
17 <sub>5,13</sub> - 17 <sub>5,12</sub>	25991.81	0.04	-2.09	11 <sub>1,10</sub> - 11 <sub>3,9</sub>	35117.05	0.00	-1.34
18 <sub>5,14</sub> - 18 <sub>5,13</sub>	33017.69	0.08	-3.04	11 <sub>2,9</sub> - 11 <sub>4,8</sub>	33750.84	-0.10	-1.65
20 <sub>6,15</sub> - 20 <sub>6,14</sub>	28089.08	-0.12	-2.91	12 <sub>2,10</sub> - 12 <sub>4,9</sub>	35475.28	0.02	-1.94
20 <sub>7,14</sub> - 20 <sub>7,13</sub>	9956.49	0.05	-0.82				

В табл. 3 приведены спектроскопические параметры молекулы и их стандартные отклонения, полученные без использования «запрещенных» переходов (вариант I) и с использованием 10 «запрещенных» переходов  ${}^aR_{23}$  ветви (вариант II, общее число переходов — 46,  $J \leq 25$ ). Включение в решение обратной спектральной задачи экспериментальных значений частот «запрещенных» переходов, отличающихся от частот переходов главных ветвей иным характером зависимости от отдельных констант



Таблица 2

«Запрещенные» переходы  ${}^a R_{23}$  ветви молекулы циклопентанона

Переход	$f_{\Sigma}$	$\Delta_{\Sigma-\nu}$	$\Delta_{\Sigma}$	Переход	$f_{\Sigma}$	$\Delta_{\Sigma-\nu}$	$\Delta_{\Sigma}$
11 <sub>4,7</sub> —12 <sub>2,10</sub>	27211.37	0.08	-0.12	21 <sub>9,13</sub> —22 <sub>7,16</sub>	20444.77	0.01	6.08
11 <sub>5,6</sub> —12 <sub>3,9</sub>	27887.52	0.03	0.11	22 <sub>9,14</sub> —23 <sub>7,17</sub>	25354.45	0.00	6.03
12 <sub>5,7</sub> —13 <sub>3,10</sub>	33712.51	0.04	-0.12	23 <sub>9,15</sub> —24 <sub>7,18</sub>	29209.67	-0.01	5.96
13 <sub>5,7</sub> —14 <sub>4,10</sub>	28758.16	-0.11	0.57	23 <sub>10,14</sub> —24 <sub>8,17</sub>	20968.65	0.03	8.42
20 <sub>9,1</sub> —21 <sub>7,14</sub>	29921.59	-0.05	4.68	24 <sub>11,13</sub> —25 <sub>9,16</sub>	19293.90	0.01	11.03

Таблица 3

Вращательные постоянные (в МГц) и константы центробежного возмущения (в кГц) молекулы циклопентанона

Параметр	Вариант I	Вариант II	Параметр	Вариант I	Вариант II
$A$	6620.0603 ± 0.0078	6620.0611 ± 0.0047	$\Delta_{JK}$	1.10 ± 0.11	1.171 ± 0.037
$B$	3351.5362 ± 0.0057	3351.5334 ± 0.0020	$\Delta_K$	0.85 ± 0.38	0.533 ± 0.057
$C$	2410.4210 ± 0.0057	2410.4190 ± 0.0016	$\delta J$	0.0538 ± 0.0040	0.0540 ± 0.0025
$\Delta J$	0.337 ± 0.000	0.291 ± 0.012	$\delta_K$	0.487 ± 0.072	0.494 ± 0.054

центробежного возмущения и более существенными суммарными центробежными вкладками, уменьшает стандартные отклонения варьируемых параметров и коэффициенты корреляции. В варианте I наибольшие коэффициенты корреляции достигают 0.97, в варианте II — 0.90 ( $\rho(\Delta_{JK}, \Delta_K) = -0.90$ ,  $\rho(\Delta_{JK}, \delta_K) = 0.90$ ).

Стандартное отклонение вычисленных частот от экспериментальных в обоих вариантах составляет 0.06 МГц (порядка ошибок эксперимента).

Как показали расчеты частот и интенсивностей модельных спектров, в стандартном микроволновом диапазоне для большого числа многоатомных молекул с различной асимметрией возможна идентификация переходов с высокими значениями  $J$  ряда «запрещенных» ветвей (например,  ${}^a R_{23}$ ,  ${}^b R_{18}$ ,  ${}^b R_{33}$ ,  ${}^c R_{12}$ ,  ${}^c R_{34}$ ).

Таким образом, из приведенных результатов следует, что использование «запрещенных» переходов существенно расширяет возможности микроволнового исследования в особенности для молекул с единственной компонентой дипольного момента и очень ограниченным числом переходов главных ветвей в исследуемом диапазоне.

## Литература

- [1] J. K. G. Watson, J. Chem. Phys., 46, 1935, 1967.
- [2] E. F. Pearson, H. Kim, J. Chem. Phys., 57, 4230, 1972.
- [3] Н. М. Поздеев, Л. Н. Гундерова, А. Х. Махлесов, Опт. и спект., 40, 773, 1976.

Поступило в Редакцию 6 июня 1977 г.

УДК 537.875.5+539.194

ПОЛЯРИТОННЫЙ РЕЗОНАНС ФЕРМИ  
КАК СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ  
СЛАБОПОЛЯРНЫХ БОЛЕБАНИЙ

В. Л. Стриженский и Ю. Н. Яшир

Явление поляритонного резонанса Ферми возникает, как известно, при «пересечении» поляритонной ветвью ветви слабополярного колебания. При этом в окрестности пересечения происходит расщепление поляритонной дисперсионной кривой, которое проявляется в комбинационном рассеянии КР света в дублетной структуре линии рассеяния. Впервые проявление поляритонного резонанса Ферми в КР света наблюдалось в [1], а в [2] была развита соответствующая теория. В ряде выполненных