

Микроволновая спектроскопия торсионных колебаний в молекулах: приближение жесткой связи между структурными торсионными параметрами ρ и F в методе Ро осей

В. В. Илюшин

*Радиоастрономический институт НАН Украины,
ул. Краснознаменная 4, г. Харьков, 61002, Украина
E-mail: ilyushin@rian.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 7 июля 2011 г.

В работе на примере молекул с заторможенным внутренним вращением метильной группы исследуются приближение жесткой связи между структурными торсионными параметрами F и ρ в методе Ро осей и его применимость к анализу наблюдаемых молекулярных спектров. Существующая в приближении жесткой структуры молекулы функциональная связь между параметрами F и ρ позволяет заменить варьирование этих двух параметров варьированием одного структурного параметра, а именно момента инерции C_{3v} группы, совершающей торсионные колебания. Проведено тестирование рассматриваемого приближения путем обработки данных измерений спектров целого ряда молекул, для которых в литературе опубликованы результаты анализа с применением стандартного метода Ро осей. Показано, что структурные искажения в молекулах с заторможенным внутренним вращением C_{3v} группы, которые в стандартной модели метода Ро осей ассоциируются с раздельным варьированием F и ρ параметров, несущественны для основного торсионного состояния и могут быть учтены за счет членов четвертого порядка гамильтониана при обработке спектров возбужденных торсионных состояний.

Ключевые слова: метод Ро осей, заторможенное внутреннее вращение, микроволновая спектроскопия, торсионно-вращательный спектр

1. Введение

Заторможенное внутреннее вращение C_{3v} групп в молекулах играет существенную роль в радиоастрономических, химических и биологических исследованиях. В микроволновом диапазоне молекулы с заторможенным внутренним вращением метильной группы доминируют по количеству спектральных линий, зарегистрированных при радиоастрономических наблюдениях межзвездных молекулярных облаков. При этом регистрируются не только линии, принадлежащие к основным торсионным состояниям молекул, но также и относящиеся к возбужденным торсионным состояниям, что предоставляет возможность более точно оценить физические характеристики молекулярных облаков, в частности температуру. Недавнее

исследование чувствительности торсионно-вращательных переходов молекулы с заторможенным внутренним вращением, а именно метанола, к изменению отношения массы протона к массе электрона открывает новые перспективы в изучении пространственно-временных вариаций фундаментальных констант [1]. С точки зрения химии, молекулярной физики и биологии интерес представляет исследование внутренней структуры, конформационного пространства и силового поля нежестких молекул. Данные по малым молекулам, содержащим те или иные, важные с точки зрения биологии, цепочки атомов (такие как, например, метильная группа, пептидная связь), используются в качестве тестовых при развитии методов расчетной квантовой химии, которые все шире используются в молекулярной биологии и фармацевтике.

Анализ колебательно-вращательных спектров нежестких молекул, и в частности молекул с заторможенным внутренним вращением, представляет собой нетривиальную задачу. По причинам, рассмотренным выше, на развитие подходов к анализу спектров таких молекул была затрачена масса усилий, которые привели к развитию целого ряда теоретических моделей и методов, использующих различные системы координат и приближения. Если говорить об анализе спектров асимметричных волчков с заторможенным внутренним вращением C_{3v} группы, то наиболее хорошо зарекомендовавшим себя считается метод Ро осей. Данный метод основывается на работах Киртмана [2], Лииза и Бэйкера [3] и Хербста [4] и достаточно подробно описан в обзорных работах [5-7]. Метод Ро осей был успешно применен к анализу спектров молекул, обладающих различными высотами торсионного барьера, различными параметрами связи между внутренним вращением и вращением молекулы как целого, а также различными параметрами асимметрии молекул. В частности, он позволил провести анализ торсионно-вращательных спектров таких “классических” для данной области молекул как метанол [8], ацетальдегид [9], уксусная кислота [10], ацетамид [11], метилформат [12], метилкарбамат [13] и других.

В настоящей работе на примере молекул с заторможенным внутренним вращением метильной группы исследуется применимость к анализу спектров приближения жесткой связи между структурными параметрами в методе Ро осей. Рассматривается система, в которой структурная группа атомов, имеющая C_{3v} симметрию, присоединена к структурной группе атомов, имеющей C_s симметрию (так называемый молекулярный остов). Для данной системы стандартный гамильтониан метода Ро осей содержит семь членов второго порядка [5-7], которые в исходной физической модели не являются независимыми (смотри теоретический раздел ниже). Один из параметров, а именно высота барьера внутреннему вращению C_{3v} группы, характеризует в первом приближении потенциальную энергию взаимодействия остова молекулы с C_{3v} группой, а остальные шесть связаны со структурой молекулы. Однако, в предположении жесткой структуры, эти шесть параметров могут быть выражены через четыре компоненты тензора инерции молекулы

в выбранной системе координат и момент инерции C_{3v} группы, что говорит о наличии прямой функциональной связи между шестью структурными параметрами гамильтониана метода Ро осей. Считается, что игнорирование данной функциональной связи в методе Ро осей позволяет учитывать в первом приближении структурные искажения в молекуле, связанные с торсионно-вращательным движением. Тем не менее в ряде случаев, вследствие ограниченности набора экспериментальных данных, которая особенно часто встречается в микроволновой фурье-спектроскопии с применением сверхзвуковой струи, невозможно одновременно варьировать все семь параметров стандартного гамильтониана Ро осей и приходится фиксировать один из параметров на некотором предполагаемом значении [14-16]. Для таких случаев удобно было бы использовать гамильтониан, в котором количество варьируемых параметров второго порядка было бы уменьшено на единицу за счет имеющейся функциональной связи.

Идея применения приближения жесткой связи между структурными параметрами при анализе спектров молекул с заторможенным внутренним вращением уже использовалась ранее, например, в работах [17-19]. В этих работах базовый гамильтониан второго порядка содержал шесть параметров, однако при этом был дополнительно сделан целый ряд других упрощающих приближений, таких, как приближение высокого барьера или приближение жесткого волчка (а именно отсутствие анализа центробежного возмущения спектра), которые привели к существенной разнице между экспериментальными и расчетными данными при анализе спектров (порядка единиц и даже десятков мегагерц [18, 19]). Таким образом, данные работ [18, 19] не позволяют непосредственно оценить границы применимости приближения жесткой связи между структурными параметрами молекулы и необходим новый анализ на современном уровне развития теории и эксперимента.

Возможность применения приближения жесткой связи между структурными параметрами в методе Ро осей к анализу спектров исследуется в настоящей работе на примере следующих молекул: метанол CH_3OH [8], уксусная кислота CH_3COOH [10], ацетамид CH_3CONH_2 [11], метилформат $HCOOCH_3$ [12], 2-бутиновая кислота CH_3CH_2COOH [16], комплекс метанол-

формальдегид $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], комплекс метанол – двуокись углерода $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], этантиал-S-оксид (Z)- CH_3CHSO [14], этилацетамидацетат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2\text{NHCOCH}_3$ [20]. Данный набор молекул представляет широкий диапазон высот барьеров (V_3 от 1 см^{-1} до 373 см^{-1}), параметров связи внутреннего вращения и вращения молекулы как целого (ρ от 0.81 до 0.02), а также параметров асимметрии (k от -0.99 до 0.47). Спектры указанных молекул были ранее исследованы с применением стандартного метода Ро осей, и условно список можно разделить на две части: молекулы, для которых имеется набор экспериментальных данных для нескольких торсионных состояний (CH_3OH [8], CH_3COOH [10], CH_3CONH_2 [11], HCOOCH_3 [12]), и молекулы, которые исследовались с применением только метода микроволновой фурье-спектроскопии со сверхзвуковой струей и соответственно для которых имеется ограниченный набор экспериментальных данных только по основному торсионному состоянию (CH_3CCCOOH [16], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], (Z)- CH_3CHSO [14], $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2\text{NHCOCH}_3$ [20]). В четырех случаях (CH_3CCCOOH [16], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], (Z)- CH_3CHSO [14]) параметр F был вынужденно зафиксирован на некотором предполагаемом значении.

Дальнейшее изложение материала организовано следующим образом. В разделе 2 явным образом рассматривается функциональная связь между структурными параметрами в методе Ро осей. В разделе 3 представлены результаты обработки спектров приведенных выше молекул с применением метода Ро осей в приближении жесткой связи между структурными торсионными параметрами. В этом же разделе проводится сравнение полученных в приближении жесткой связи результатов с ранее опубликованными данными, обработка которых была проведена в рамках стандартного метода Ро осей с раздельным варьированием F и ρ параметров. В разделе 4 сформулированы основные выводы проведенного исследования.

2. Теоретическая часть

Торсионно-вращательный гамильтониан метода Ро осей для молекулы, состоящей из C_{3v} группы и молекулярного остова симметрии C_s , может быть записан в следующем виде [7]:

$$H_{RAM} = H_T + H_R + H_{CD} + H_{int},$$

где H_T – торсионный гамильтониан, H_R – вращательный гамильтониан, H_{CD} – гамильтониан центробежного возмущения, а H_{int} содержит члены торсионно-вращательного взаимодействия четвертого и более высоких порядков. Базовый гамильтониан, содержащий только члены самого малого, второго, порядка, имеет вид:

$$H_{RAM} = F(p_\alpha - \rho J_a)^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha) + A_{RAM}J_a^2 + B_{RAM}J_b^2 + C_{RAM}J_c^2 + D_{ab}(J_aJ_b + J_bJ_a), \quad (1)$$

где α – торсионный угол; p_α – угловой момент, сопряженный торсионной координате α ; J_a, J_b, J_c – проекции полного углового момента молекулы на молекулярно фиксированные оси координат; V_3 – высота барьера; F – приведенная постоянная внутреннего вращения C_{3v} группы; ρ – параметр связи между внутренним вращением C_{3v} группы и вращением молекулы как целого; $A_{RAM}, B_{RAM}, C_{RAM}, D_{ab}$ – вращательные постоянные. При этом торсионные и вращательные параметры связаны с компонентами тензора инерции молекулы и моментом инерции C_{3v} группы следующим образом [5]:

$$A_{RAM} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{I_{bb} + I_{aa}}{I_{bb}I_{aa} - I_{ab}^2} - \frac{I_{bb}}{I_{bb}^2 + I_{ab}^2} \right), \quad B_{RAM} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{I_{bb}}{I_{bb}^2 + I_{ab}^2}, \quad C_{RAM} = \frac{\hbar^2}{2I_{cc}}, \quad (2)$$

$$D_{ab} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{I_{ab}}{I_{bb}^2 + I_{ab}^2}, \quad \rho = I_\alpha \frac{\sqrt{I_{bb}^2 + I_{ab}^2}}{I_{bb}I_{aa} - I_{ab}^2},$$

$$F = \frac{\hbar^2}{2} \frac{I_{bb}I_{aa} - I_{ab}^2}{I_\alpha (I_{bb}I_{aa} - I_{ab}^2 - I_\alpha I_{bb})},$$

где $I_{aa}, I_{bb}, I_{cc}, I_{ab}$ – компоненты тензора инерции молекулы, который в системе Ро осей не является диагональным, I_α – момент инерции

C_{3v} группы вокруг оси симметрии (в приведенных выражениях мы, в отличие от авторов работы [5], направили ось a вдоль оси симметрии C_{3v} группы).

Из выражений (2) следует, что значение момента инерции C_{3v} группы I_α может быть рассчитано с использованием как параметра F , так и параметра ρ . В приближении жесткой структуры, в которой отсутствуют искажения за счет торсионно-вращательного движения, значения I_α , рассчитанные по F и по ρ , должны совпадать. В табл. 1 приведены результаты расчета значения I_α как по F , так и по ρ , для ряда молекул, для которых набор экспериментальных данных позволял одновременно варьировать все семь параметров второго порядка торсионно-вращательного гамильтониана метода Ро осей. Как это видно из табл. 1, для ряда молекул значения I_α , рассчитанные по F и по ρ , отличаются довольно существенно. Это различие свидетельствует о том, что частично торсионно-вращательные искажения учитываются моделью путем независимого варьирования параметров F и ρ .

Если мы потребуем наличия жесткой связи между структурными параметрами в выражении (1), то, как это видно из выражений (2), шесть параметров второго порядка торсионно-вращательного гамильтониана – F , ρ , A_{RAM} , B_{RAM} , C_{RAM} , D_{ab} – могут быть выражены через четыре компоненты тензора инерции молекулы – I_{aa} , I_{bb} , I_{cc} , I_{ab} – и момент инерции C_{3v} группы I_α . Таким образом, если мы выразим F , ρ через I_α и вращательные параметры A_{RAM} , B_{RAM} , C_{RAM} , D_{ab} , которые связаны с моментами инерции молекулы, то получим выражение

для гамильтониана H_{RAM} второго порядка, которое зависит от шести параметров, $H_{RAM}(I_\alpha, V_3, A_{RAM}, B_{RAM}, C_{RAM}, D_{ab})$, а не от семи, как в выражении (1). Соответствующие выражения для F и ρ записываются следующим образом:

$$F = \frac{\hbar^2}{2} \left[I_\alpha - I_\alpha^2 \frac{B_{RAM}(A_{RAM}B_{RAM} - D_{ab}^2)}{\frac{\hbar^2}{2}(B_{RAM}^2 + D_{ab}^2)} \right]^{-1}, \quad (3)$$

$$\rho = I_\alpha \frac{A_{RAM}B_{RAM} - D_{ab}^2}{\frac{\hbar^2}{2} \sqrt{B_{RAM}^2 + D_{ab}^2}}.$$

Данные выражения предполагают, что во втором порядке торсионно-вращательного гамильтониана метода Ро осей отсутствуют структурные искажения за счет торсионно-вращательного движения. Тем не менее использование выражений (3) не предусматривает отсутствие членов торсионно-вращательного взаимодействия более высокого порядка, поэтому члены, ответственные, например, за центробежное возмущение в спектре молекулы, могут быть включены в используемую модель. Следовательно, основной вопрос, поставленный в данной работе, может быть сформулирован так: возможен ли учет торсионно-вращательных искажений в структуре молекулы только за счет членов четвертого и более высоких порядков в гамильтониане метода Ро осей?

Таблица 1. Сравнение значений момента инерции метильной группы I_α , вычисленных по значениям F и ρ в стандартном методе Ро осей

Молекула	Формула	$I_\alpha(\rho)^*$, а.е.м. · Å ²	$I_\alpha(F)^*$, а.е.м. · Å ²
метанол [8]	CH ₃ OH	3.211	3.210
ацетальдегид [9]	CH ₃ CHO	3.193	3.193
ацетамид [11]	CH ₃ CONH ₂	3.203	3.222
уксусная кислота [10]	CH ₃ COOH	3.216	3.233
метилкарбамат [13]	CH ₃ OCONH ₂	3.225	3.183
метилформат [12]	CH ₃ OCHO	3.224	3.315

*смотри выражения (2)

Выражения (3) были использованы при модификации программы анализа спектров молекул с внутримолекулярным вращением C_{3v} группы, которая реализует метод Ро осей для случаев C_{2v} и C_s симметрии молекулярного остова [21, 16]. Эта программа была успешно применена при анализе спектров толуола [21], бензотрифторида [22] и 2-бутиновой кислоты [16]. В программе была реализована новая опция, в которой варьирование параметров F и ρ заменяется варьированием I_α параметра. В следующем разделе приведены результаты анализа спектров целого ряда молекул с применением новой опции программы [21, 16].

3. Результаты анализа и обсуждение

Для того чтобы оценить применимость приближения жесткой связи между структурными параметрами в методе Ро осей, мы проанализировали опубликованные экспериментальные данные по спектрам следующих молекул: CH_3OH [8], CH_3COOH [10], CH_3CONH_2 [11], HCOOCH_3 [12], CH_3CCCOOH [16], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], $(Z)-\text{CH}_3\text{CHSO}$ [14], $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{NHCOCH}_3$ [20]. В предыдущих исследованиях данные по спектрам этих молекул были обработаны с применением метода Ро осей, причем в случае молекул CH_3CCCOOH [16], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], $(Z)-\text{CH}_3\text{CHSO}$ [14] параметр F был вынужденно фиксирован ввиду высокой корреляции между основными параметрами торсионного гамильтониана. В то же время для молекул CH_3OH [8], CH_3COOH [10], CH_3CONH_2 [11] наборы экспериментальных данных охватывают не только основное торсионное состояние, но и первые два возбужденные торсионные состояния. Таким образом, анализ спектров молекул CH_3CCCOOH [16], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], $(Z)-\text{CH}_3\text{CHSO}$ [14] дает возможность оценить применимость рассматриваемого приближения в случае существенно ограниченного набора экспериментальных данных, а анализ спектров молекул CH_3OH [8], CH_3COOH [10], CH_3CONH_2 [11] позволяет оценить ограничения приближения в целом. Случаи молекул $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{NHCOCH}_3$ [20] и HCOOCH_3 [12] являются промежуточными: для этилацетамидацетата

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{NHCOCH}_3$ [20] получены данные только по основному торсионному состоянию, однако этих данных было достаточно для варьирования всех семи параметров модели (1), а для метилформата HCOOCH_3 [12] есть данные только по основному и первому возбужденному торсионным состояниям.

В табл. 2 сравниваются результаты обработки спектров перечисленных выше молекул в приближении жесткой связи между структурными параметрами F и ρ ($RAM(I_\alpha)$) с результатами анализа, полученными с применением стандартного метода Ро осей ($RAM(F, \rho)$). Как видно из сравнения взвешенных среднеквадратичных отклонений (ВСКО) эксперимент – расчет, приближение $RAM(I_\alpha)$ позволяет получить описание спектра на том же уровне точности, что и $RAM(F, \rho)$ гамильтониан, для всех случаев, кроме случая метилформата, хотя и для этой молекулы полученное описание находится в пределах точности эксперимента (ВСКО эксперимент – расчет ≈ 0.83). При этом переход к $RAM(I_\alpha)$ модели не приводит к существенному изменению количества варьируемых параметров. Как и предполагалось, в отличие от стандартного метода $RAM(F, \rho)$, в приближении $RAM(I_\alpha)$ обработка ограниченных наборов данных по спектрам молекул CH_3CCCOOH [16], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], $(Z)-\text{CH}_3\text{CHSO}$ [14] не потребовала фиксации каких-либо параметров.

В случае молекул CH_3CCCOOH [16], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ [15], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ [15], $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{NHCOCH}_3$ [20], $(Z)-\text{CH}_3\text{CHSO}$ [14], для которых имеются экспериментальные данные, относящиеся только к основному торсионному состоянию, переход от модели $RAM(F, \rho)$ к модели $RAM(I_\alpha)$ был практически “прямолинейным”. То есть просто замена варьирования F и ρ на варьирование I_α , без каких-либо других изменений в наборе торсионно-вращательных членов гамильтониана, сразу приводила к описанию спектра с ВСКО эксперимент-расчет близким к единице. Следовавшее затем тестирование различных членов торсионно-вращательного взаимодействия четвертого и шестого порядков достаточно быстро позволяло найти необходимый набор параметров, описывающий спектр на том же уровне точности, что и исходный $RAM(F, \rho)$

Таблица 2. Сравнение результатов обработки спектров молекул, полученных с применением моделей $RAM(F, \rho)$ и $RAM(I_\alpha)$

Молекула	$RAM(F, \rho)$				$RAM(I_\alpha)$			
	$I_\alpha(\rho)/I_\alpha(F)^*$, а.е.м. · Å ²	V_3 , см ⁻¹	ВСКО	N^{**}	I_α , а.е.м. · Å ²	V_3 , см ⁻¹	ВСКО	N^{**}
CH ₃ OH [8]	3.211/3.210	373.55	1.36	119	3.212	373.55	1.35	106
CH ₃ CONH ₂ [11]	3.203/3.222	25.04	0.69	48	3.220	25.04	0.65	48
CH ₃ COOH [10]	3.216/3.233	170.17	0.82	62	3.231	170.17	0.75	64
CH ₃ OCHO [12]	3.224/3.315	372.67	0.72	55	3.315	371.06	0.83	55
CH ₃ CCCOOH [16]	3.208/3.208	1.00	0.88	16***	3.114	1.05	0.83	15
CH ₃ OH – H ₂ CO [15]	3.231/3.208	240.53	0.60	14***	3.230	238.79	0.60	13
CH ₃ OH – CO ₂ [15]	3.129/3.212	174.78	0.61	16***	3.128	180.58	0.35	15
(Z)-CH ₃ CHSO [14]	3.129/3.216	285.19	0.54	12***	3.128	294.62	0.54	11
CH ₃ COC ₄ H ₈ NO ₂ [20]	3.186/3.264	63.69	0.45	15	3.255	64.64	0.48	15

*смотри выражения (2)

**количество варьируемых параметров

***в $RAM(F, \rho)$ модели параметр F был зафиксирован

гамильтониан. Несколько отличная ситуация складывалась в случае молекул CH₃OH [8], CH₃COOH [10], CH₃CONH₂ [11], HCOOCH₃ [12], для которых имелись данные по нескольким торсионным состояниям. Простая замена F и ρ на I_α приводила к многократному ухудшению ВСКО эксперимент – расчет (>100), которое удавалось компенсировать только за счет учета зависимости одного из торсионных параметров (либо F , либо ρ) от торсионного угла α , т. е. за счет $V_{3m} \{ (1 - \cos 3\alpha), p_\alpha^2 \}$ или $\rho_{3m} \{ (1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_\alpha \}$ членов гамильтониана. Так, например, в случае уксусной кислоты замена F и ρ на I_α , без каких-либо других изменений в наборе членов гамильтониана, приводила к ВСКО ≈ 148 , которое уменьшилось до ≈ 2 после включения в набор варьируемых параметров $\rho_{3m} \{ (1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_\alpha \}$ члена.

Если рассматривать структурные параметры, полученные в приближении $RAM(I_\alpha)$, то значения моментов инерции метильной группы I_α лежат в том же диапазоне, от 3.11 до 3.31 а.е.м. · Å², что и значения I_α , вычисленные по параметрам ρ и F в стандартной модели $RAM(F, \rho)$. Изменения во вращательных параметрах молекул CH₃CCCOOH [16], CH₃OH – H₂CO [15], CH₃OH – CO₂ [15], (Z)-CH₃CHSO [14], CH₃CH₂OCOCH₂NHCOCH₃ [20] составляют

доли процента, а в случае молекул CH₃OH [8], CH₃COOH [10], CH₃CONH₂ [11], HCOOCH₃ [12] ограничиваются величиной 2.6 %. Отличия в высоте торсионного барьера не превышают 5 %, причем это максимальное расхождение получено для молекулы CH₃CCCOOH, обладающей минимальной среди рассмотренных случаев высотой барьера (≈ 1 см⁻¹). Надо отметить, что данные отличия выходят за рамки рассчитанных доверительных интервалов как $RAM(I_\alpha)$, так и $RAM(F, \rho)$ моделей. Тем не менее существенное, выходящее далеко за рамки рассчитанных доверительных интервалов, изменение значений параметров при подключении к обработке новых экспериментальных данных и расширении модели за счет новых членов гамильтониана является обычным делом. Так, например, в случае метилформата разница между величинами барьера, полученными в работах [12] и [23], составляет почти 2 см⁻¹, а разница в значениях высот барьера ацетамида, полученных в работах [11] и [24], составила 0.7 см⁻¹. В настоящей работе мы как раз имеем дело с существенным изменением модели, которое затрагивает самый низкий, второй, порядок торсионно-вращательных членов гамильтониана, и, соответственно, наблюдаемую разницу можно считать приемлемой

(в случае молекулы CH_3CCCOOH 5 %-я разница в величине высоты торсионного барьера как раз совпадает с оценкой модельной погрешности, которая была определена для этой молекулы в работе [16]).

Полученные результаты обработки спектров молекул CH_3OH [8], CH_3COOH [10], CH_3CONH_2 [11], HCOOCH_3 [12] позволяют более детально рассмотреть вопрос раздельного варьирования F и ρ параметров в стандартном методе Ро осей $RAM(F, \rho)$. Как упоминалось выше, для данных молекул важную роль при обработке экспериментальных данных в приближении $RAM(I_\alpha)$ играли $V_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha^2\}$ и $\rho_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_a\}$ члены гамильтониана. Согласно результатам работы [25] эти члены описывают разницу в структуре и ориентации C_{3v} группы в минимуме и максимуме потенциальной энергии взаимодействия группы с остовом молекулы, т. е. зависимость параметров F и ρ от торсионного угла α . Эта зависимость практически не проявляется в основном торсионном состоянии, поскольку параметры ρ_{3m} и V_{3m} не определялись из анализа наборов данных по спектрам только основных торсионных состояний (CH_3CCCOOH , $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{CO}$, $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}_2$, (Z)- CH_3CHSO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSCOCH}_2\text{NHCOCH}_3$). Но ее роль существенно возрастает при переходе к возбужденным торсионным состояниям, что с физической точки зрения понятно, поскольку в возбужденных состояниях система все больше отклоняется от положения минимума потенциальной энергии, переходя в пределе к практически свободному вращению C_{3v} группы при энергии возбуждения, превышающей высоту барьера. Хотя включение $V_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha^2\}$ и $\rho_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_a\}$ членов позволяло получить практически одно и то же ВСКО эксперимент – расчет при анализе спектров методом $RAM(I_\alpha)$, между этими членами существует различие с точки зрения получаемых значений основных торсионных параметров. Так, в модели $RAM(I_\alpha)$, включающей $\rho_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_a\}$ член, значение высоты барьера было очень близко к значению V_3 , полученному стандартным методом $RAM(F, \rho)$, а значение I_α было близко к $I_\alpha(F)$ (значение I_α пересчитанное из F параметра стандартной модели). В то же время модель

$RAM(I_\alpha)$ с $V_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha^2\}$ членом давала значение I_α , которое было близко к $I_\alpha(\rho)$, и существенно отличающееся значение высоты барьера. Так, в случае ацетамида, модели, включающие соответственно $\rho_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_a\}$ и $V_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha^2\}$ члены, давали значения высот барьера $V_3 \approx 25 \text{ см}^{-1}$ и $V_3 \approx 27 \text{ см}^{-1}$. Аналогичная разница в высотах барьера наблюдалась и в случае уксусной кислоты. Данный эффект был уже описан в работах [26, 27], в которых была показана эквивалентность V_6 и V_{3m} членов гамильтониана в стандартной модели $RAM(F, \rho)$ что приводит, в частности, к неоднозначности определения высоты барьера V_3 [27]. Отсюда следует, что использование $\rho_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_a\}$ члена в $RAM(I_\alpha)$ модели является предпочтительным, поскольку дает значения параметров, хорошо согласующиеся с полученными стандартным методом $RAM(F, \rho)$. Данное наблюдение позволяет также ассоциировать раздельное варьирование ρ и F параметров в $RAM(F, \rho)$ модели с компенсацией зависимости параметра связи внутреннего вращения и вращения молекулы как целого от торсионного угла α .

Рассмотрение взаимосвязи между параметрами ρ , F и ρ_{3m} , V_{3m} поднимает вопрос о предпочтительном виде редукции торсионно-вращательного гамильтониана метода Ро осей. Теория редукции гамильтонианов [28-30] говорит о том, что торсионно-вращательный гамильтониан в общем случае содержит больше разрешенных симметрией задачи членов, чем может быть определено из анализа экспериментальных данных. Выбор параметров контактных преобразований приводит к различным наборам параметров гамильтониана. Так, в работах [27, 28], в которых рассматривается редукция торсионно-вращательного гамильтониана, предлагается включать ρ_{3m} и V_{3m} в число “определяемых” из эксперимента параметров. Тем не менее в большинстве случаев [10-16] эти члены гамильтониана не используются при обработке экспериментальных данных, поскольку обычно приводят к высокой корреляции и расходимости итерационного процесса определения значений параметров гамильтониана. Рассмотренная выше связь между параметрами ρ и F , с одной стороны, и параметрами ρ_{3m} и V_{3m} , с другой, позволяет по-

нять, почему включение в стандартную модель метода Ро осей членов $\rho_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_a\}$ и $V_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha^2\}$ приводит к высокой корреляции всего набора параметров торсионно-вращательного гамильтониана. Таким образом, наличие данной связи говорит в пользу выбора тех редукций торсионно-вращательного гамильтониана в стандартном методе Ро осей, в которых рассматриваемые $\rho_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha J_a\}$ и $V_{3m} \{(1 - \cos 3\alpha), p_\alpha^2\}$ члены исключаются подходящим контактным преобразованием.

Как уже упоминалось ранее, единственной молекулой из рассмотренного набора, для которой в настоящей работе не удалось получить в приближении $RAM(I_\alpha)$ описание спектра на том же уровне точности, что и в случае стандартной $RAM(F, \rho)$ модели, является молекула метилформата. Хотя для этой молекулы полученное ВСКО и меньше единицы (≈ 0.83), но оно примерно на 15 % больше, чем в случае стандартной модели $RAM(F, \rho)$. По-видимому, причиной сложившегося положения является наличие возмущения за счет взаимодействия с низколежащими колебательными модами другого типа, а именно ν_{12} и ν_{17} [12]. Свидетельством в пользу такого объяснения являются проблемы с описанием данных измерений второго возбужденного торсионного состояния, которые отмечались в работах [12, 31]. Обладая меньшим количеством степеней свободы, $RAM(I_\alpha)$ модель не может скомпенсировать имеющееся возмущение, в то время как стандартная $RAM(F, \rho)$ модель в состоянии это сделать за счет отдельного варьирования F и ρ параметров. Однако, в свою очередь, это может стать причиной высокой корреляции параметров возмущения с торсионными параметрами F и ρ при попытке непосредственного включения в рассмотрение взаимодействия с другими колебательными состояниями. Таким образом, $RAM(I_\alpha)$ модель может рассматриваться как индикатор наличия существенного возмущения в спектре за счет взаимодействия с другим типом колебания и, возможно, именно это приближение стоит использовать в качестве строительного блока модели, учитывающей явным образом взаимодействие с колебательными состояниями другого типа.

4. Выводы

В работе исследовалась возможность применения приближения жесткой связи между торсионными параметрами F и ρ в методе Ро осей к анализу спектров молекул с заторможенным внутренним вращением C_{3v} группы. Полученные результаты говорят о том, что рассматриваемое приближение позволяет получить описание спектра на уровне точности используемого в обработке экспериментального материала без существенного увеличения количества варьируемых параметров и без вынужденного фиксирования одного из торсионных параметров даже в случае ограниченного набора экспериментальных данных. Показано, что структурные искажения в молекуле с заторможенным внутренним вращением, которые в стандартной модели метода Ро осей ассоциируются с отдельным варьированием F и ρ параметров, несущественны при описании спектров основных торсионных состояний и могут быть учтены за счет членов четвертого порядка гамильтониана при обработке спектров возбужденных торсионных состояний. Определяемые из анализа значения параметров торсионно-вращательного гамильтониана в данном приближении находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными в рамках стандартной модели $RAM(F, \rho)$ метода Ро осей. Приближение жесткой связи между торсионными параметрами F и ρ в методе Ро осей можно рекомендовать для анализа ограниченных наборов спектроскопических данных, обычно получаемых при применении экспериментальных методов микроволновой фурье-спектроскопии со сверхзвуковой струей, а также при построении моделей, которые явным образом учитывают взаимодействие торсионной моды колебаний с колебаниями другого типа в молекуле.

Литература

1. Jansen P., Xu L.-H., Kleiner I., Ubachs W., and Bethlem H. L. Methanol as a Sensitive Probe for Spatial and Temporal Variations of the Proton-to-Electron Mass Ratio // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 106, 100801.
2. Kirtman B. Interactions between ordinary vibrations and hindered internal rotation. I. Rotational energies // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37, No. 11. – P. 2516-2539.
3. Lees R. M. and Baker J. D. Torsion-vibration-rotation interactions in methanol. I. Millimeter wave

- spectrum // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48, No. 12. – P. 5299-5318.
4. Herbst E., Messer J. K., De Lucia F. C., and Helminger P. A new analysis and additional measurements of the millimeter and submillimeter spectrum of methanol // *J. Mol. Spectrosc.* – 1984. – Vol. 108, Is. 1. – P. 42-57.
 5. Lin C. C. and Swalen J. D. Internal rotation and microwave spectroscopy // *Rev. Modern Phys.* – 1959. – Vol. 31, No. 4. – P. 841-892.
 6. Hougen J. T., Kleiner I., and Godefroid M. Selection rules and intensity calculations for a Cs asymmetric top molecule containing a methyl group internal rotor // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – Vol. 163, Is. 2. – P. 559-586.
 7. Kleiner I. Asymmetric-top molecules containing one methyl-like internal rotor: Methods and codes for fitting and predicting spectra // *J. Mol. Spectrosc.* – 2010. – Vol. 260, Is. 1. – P. 1-18.
 8. Xu L.-H., Fisher J., Lees R. M., Shi H. Y., Hougen J. T., Pearson J. C., Drouin B. J., Blake G. A., and Braakman R. Torsion-rotation global analysis of the first three torsional states ($v_t = 0, 1, 2$) and terahertz database for methanol // *J. Mol. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 251, Iss. 1-2. – P. 305-313.
 9. Kleiner I., Hougen J. T., Grabow J.-U., Belov S. P., Tretyakov M. Yu., and Cosléou J. The third and fourth torsional states of acetaldehyde // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 179, Is. 1. – P. 41-60.
 10. Ilyushin V., Alekseev E., Dyubko S., and Kleiner I. The second torsional state of acetic acid // *J. Mol. Spectrosc.* – 2003. – Vol. 220, Is. 2. – P. 170-186.
 11. Ilyushin V., Alekseev E., Dyubko S., Kliner I., and Hougen J. T. Ground and first excited torsional states of acetamide // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 227, Is. 2. – P. 115-139.
 12. Ilyushin V., Kryvda A., and Alekseev E. A new joint analysis of the ground and first excited torsional states of methylformate // *J. Mol. Spectrosc.* – 2009. – Vol. 255, Is. 1. – P. 32-38.
 13. Ilyushin V., Alekseev E., Demaison J., and Kleiner I. The ground and first excited torsional states of methyl carbamate // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 240, Is. 1. – P. 127-132.
 14. Kleiner I. Reinvestigation of the microwave spectrum of (Z)-Ethanethial S-oxide using the RAM approach // *J. Mol. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 251, Iss. 1-2. – P. 410-412.
 15. Ilyushin V., Lovas F., and Plusquellic D. Microwave spectrum of the heterodimers: $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ and $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{CO}$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 239, Is. 1. – P. 94-100.
 16. Ilyushin V., Rizzato R., Evangelisti L., Feng G., Maris A., Melandri S., and Caminati W. Almost free methyl top internal rotation: rotational spectrum of 2-butynoic acid // *J. Mol. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 267, Iss. 1-2. – P. 186-190.
 17. Woods R. C. A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* – 1966. – Vol. 21, Iss. 1-4. – P. 4-24.
 18. Valenzuela E. A. and Woods R. C. Microwave spectrum of tert-butyl mercaptan // *J. Chem. Phys.* – 1974. – Vol. 61, No. 10. – P. 4119-4128.
 19. Coffey D. Jr., Britt C. O., and Boggs J. E. Microwave spectrum, internal rotation, dipole moment, quadrupole coupling, and structure of nitrosomethane // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 49, No. 2. – P. 591-600.
 20. Lavrich R. J., Hight Walker A. R., Plusquellic D. F., Kleiner I., Suenram R. D., Hougen J. T., and Fraser G. T. Conformational analysis of the jet-cooled peptide mimetic ethylacetamidoacetate from torsion-rotation spectra // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 119, No. 11. – P. 5497-5504.
 21. Ilyushin V., Kisiel Z., Pszczółkowski L., Mäder H., and Hougen J. T. A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier: application to the microwave spectrum of toluene // *J. Mol. Spectrosc.* – 2010. – Vol. 259, Is. 1. – P. 26-38.
 22. Ilyushin V., Favero L. B., Caminati W., and Grabow J.-U. Intertorsional interactions revealing absolute configurations: the V6 internal rotation heavy-top case of benzotrifluoride // *ChemPhysChem.* – 2010. – Vol. 11, Is. 12. – P. 2589-2593.
 23. Carvajal M., Willaert F., Demaison J., and Kleiner I. Reinvestigation of the ground and first torsional state of methylformate // *J. Mol. Spectrosc.* – 2007. – Vol. 246, Is. 2. – P. 158-166.
 24. Suenram R. D., Golubiatnikov G. Yu., Leonov I. I., Hougen J. T., Ortigoso J., Kleiner I., and Fraser G. T. Reinvestigation of the Microwave Spectrum of Acetamide // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – Vol. 208, Is. 2. – P. 188-193.
 25. Xu L.-H., Lees R. M., and Hougen J. T. On the physical interpretation of the torsion-rotation parameters in methanol and acetaldehyde: comparison of global fit and ab initio results // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110, No. 8. – P. 3835-3841.
 26. Ewig C. S. and Harris D. O. On the determination of barriers to internal rotation // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 52, No. 12. – P. 6268-6271.
 27. Lees R. M. On the equivalence of V_6 to torsion flexing for molecules with threefold barriers to internal rotation // *J. Chem. Phys.* – 1973. – Vol. 59, No. 5. – P. 2690-2697.
 28. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46, No. 5. – P. 1935-1949.
 29. Nakagawa K., Tsunekawa S., and Kojima T. Effective torsion-rotation Hamiltonian for methanol-type molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 126, Is. 2. – P. 329-340.
 30. Duan Y.-B., Wang L., Wu X. T., Mukhopadhyay I., and Takagi K. The calculation of molecular parameters for a molecule with an internal rotor // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111, No. 6. – P. 2385-2391.
 31. Maeda A., De Lucia F. C., and Herbst E. Submillimeter-wave spectra of $\text{H}^{12}\text{COOCH}_3$ and $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ in excited CH_3 torsional states // *J. Mol. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 251, Iss. 1-2. – P. 293-300.

Мікрохвильова спектроскопія торсійних коливань у молекулах: приближення жорсткого зв'язку між структурними торсійними параметрами ρ та F у методі Р ρ осей

В. В. Ілюшин

У роботі на прикладі молекул із загальмованим внутрішнім обертанням метильної групи досліджуються приближення жорсткого зв'язку між структурними торсійними параметрами F та ρ у методі Р ρ осей та його придатність до аналізу спостережених молекулярних спектрів. Існуючий у приближенні жорсткої структури молекули функціональний зв'язок між параметрами F та ρ дозволяє замінити варіювання цих двох параметрів варіюванням одного структурного параметра, а саме моменту інерції C_{3v} групи, що здійснює торсійні коливання. Протестовано вказане приближення шляхом обробки даних вимірювання спектрів цілої низки молекул, для яких у літературі опубліковані результати аналізу із застосуванням стандартного методу Р ρ осей. Показано, що структурні збурення у молекулах із загальмованим внутрішнім обертанням C_{3v} групи, які в стандартній моделі методу Р ρ осей асоціюються із роздільним варіюванням параметрів F та ρ , є несуттєвими для основного торсійного стану та можуть бути враховані у обробці спектрів збуджених торсійних станів за рахунок членів четвертого порядку гамільтоніану.

Microwave Spectroscopy of Torsion Vibrations in Molecules: Approximation of Rigid Constraint on Structural Torsional Parameters ρ and F in Rho Axis Method

V. V. Ilyushin

In this paper, on example of the molecules with methyl top hindered internal rotation, we consider an approximation of rigid constraint on structural torsional parameters ρ and F in Rho axis method and its applicability to analysis of the observed molecular spectra. In rigid molecular structure approximation the existing functional relation between F and ρ parameters allows one to replace variation of these two parameters by variation of one structural parameter, namely moment of inertia of C_{3v} group that undergoes torsional vibration. The approximation has been tested via fitting spectra measurement data for a number of molecules for which the results of analysis employing standard Rho axis method are available in the literature. It is shown that structural distortions in the molecules with hindered internal rotation of C_{3v} group, which in the standard model of Rho axis method are associated with separate variation of the F and ρ parameters, are not significant in the ground torsional state and may be taken into account via fourth order Hamiltonian terms when the spectra of excited torsional states are fitted.