

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МИКРОВОЛНОВЫХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛ ЭТАН- И ПРОПАНТИОЛА

**Ч. О. Каджар, С. Б. Казимова, А. С. Гасанова,
Г. И. Исмаиладзе, М. Р. Мензелев***

УДК 535.33

*Институт физики НАН Азербайджана,
АЗ-1143, Баку, просп. Г. Джавида, 33, Азербайджан; e-mail: mmenzeleyev@gmail.com*

(Поступила 22 декабря 2017)

Методом аддитивного моделирования микроволновых спектров низкого разрешения гетероизомерных молекул замещенных углеводородов получены теоретические спектры молекул этан- и пропантиолов в диапазоне 0—2 ТГц с максимумами 465 ± 20 и 240 ± 20 ГГц. Проведены уточняющие расчеты в узкой полосе частот указанных диапазонов с использованием полуширин спектральной линии 1.5, 0.8 и 0.5 МГц, моделирующих условия, характерные для соответствующих слоев тропосферы Земли. Выделены наиболее интенсивные экстремумы спектров низкого разрешения исследуемых молекул: 486 ± 5 , 446 ± 5 , 436 ± 5 (этантиол) и 257 ± 5 , 239 ± 5 , 234 ± 5 ГГц (пропантиол). Обсуждаются различные аспекты практического использования полученных результатов.

Ключевые слова: микроволновый спектр, спектр низкого разрешения, этантиол, пропантиол.

Within the framework of the method of additive modeling of the low resolution microwave spectra of the heteroisomeric molecules of substituted hydrocarbons, the theoretical models of low resolution microwave spectra of ethanethiol and propanethiol molecules were produced for the 0–2 THz frequency range with spectral maximums at 465 ± 20 and 240 ± 20 GHz, respectively. More precise calculations at the narrow frequency band of the above-mentioned frequency ranges were provided using the spectral line half-width values 1.5, 0.8, and 0.5 MHz, modeling the conditions of different layers of the Earth's troposphere. This permitted to specify the most intensive generating extrema of the low resolution spectra of the investigated species of ethanethiol and propanethiol as 486 ± 5 , 446 ± 5 , 436 ± 5 and 257 ± 5 , 239 ± 5 , 234 ± 5 GHz, respectively. The different aspects of the application of the obtained results were discussed.

Keywords: microwave spectra, low resolution spectra, ethanethiol and propanethiol.

Введение. Низшие тиолы (меркаптаны) — органические соединения, которые находят все большее применение в различных областях промышленного производства, в том числе в качестве эффективных одорантов природного газа, в фармакологическом производстве, на определенных этапах процесса органического синтеза и т. д. Кроме того, однозначное отнесение указанных серосодержащих соединений к вредным для здоровья человека поллютантам атмосферы обуславливает особую актуальность изучения проблем, связанных с осуществлением качественного и количественного анализа их содержания в газовых смесях, включая вопросы максимального прецизионного детектирования в рамках мероприятий экологического мониторинга и контроля соблюдения производственных и эксплуатационных стандартов [1, 2]. Что касается выбора методов получения наиболее достоверной и полной информационной базы данных, то в рассматриваемых случаях в таком качестве традиционно выступают методы спектроскопических исследований, бесспорную эффективность которых определяют основополагающие принципы строения вещества на атомном и молекулярном уровнях. Од-

THEORETICAL MODELS OF THE LOW RESOLUTION MICROWAVE ROTATIONAL SPECTRA OF ETHANETHIOL AND PROPANETHIOL MOLECULES

Ch. O. Kadjar, S. B. Kazimova, A. S. Hasanova, G. I. Ismailzadeh, M. R. Menzeleyev* (*Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, 33 H. Javid Prosp., Baku, Az-1143, Azerbaijan; e-mail: mmenzeleyev@gmail.com*)

нако специфика проблем детектирования часто весьма ограниченных объемов и низких концентраций искомым газофазных включений в условиях возможных флуктуаций давлений и температур обуславливает целесообразность использования методов микроволновой вращательной спектроскопии газов, которые в зависимости от реализации тех или иных вариантов условий эксперимента могут быть осуществлены в рамках спектроскопии либо высокого, либо низкого разрешения.

Очевидно, если речь идет о технологиях экологического мониторинга окружающей среды или контроля качества результатов определенных производственных и эксплуатационных процессов, привлечение методов микроволновой вращательной спектроскопии низкого разрешения (НР) представляется наиболее перспективным. Теоретические модели спектров НР исследуемых молекулярных систем, которые в достаточно широком частотном диапазоне в максимальной степени отражают реальную спектроскопическую картину (включая такие важные характеристики, как интенсивность и частотное положение максимумов линий поглощения), выступают в качестве надежных ориентиров при идентификации детектируемых молекулярных объектов и оценке их соответствующих физико-химических характеристик.

В аспекте вышеизложенного построение строгих теоретических моделей микроволновых спектров НР таких интересных с точки зрения возможностей практического применения молекул, как этан- и пропантиолы ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), представляет собой достаточно важную задачу, решение которой может быть полезным при проектировании и разработке высокопрецизионных устройств детектирования соответствующих газофазных молекулярных систем.

Моделирование микроволновых спектров НР молекул этан- и пропантиолов. С учетом известной конформационной гетерогенности исследуемых молекул в процессе теоретического моделирования их микроволновых спектров НР использована так называемая аддитивная модель расчетов, успешно апробированная для молекулы *n*-пропанола [3]. При этом в качестве оптимально приемлемых ограничений общего числа вращательных переходов высокого разрешения, подлежащих соответствующей обработке, выступают ограничения, накладываемые на вращательные квантовые числа (вплоть до $J = 60$), а также на относительные интенсивности (учитываются лишь вращательные переходы с интенсивностью $\geq 10^{-6} \text{ см}^{-1}$). С учетом опыта, полученного при моделировании микроволнового спектра НР молекулы *n*-пропанола [3], моделирование спектров исследуемых тиолов проведено в достаточно широком диапазоне частот (0—2 ТГц) при полуширине спектральной линии 32.5 ГГц с шагом дискретизации 1 ГГц, чтобы лоренцев профиль соответствующего спектра НР молекул приобрел наиболее приемлемую для уверенной идентификации максимумов форму.

Немаловажным аспектом эффективности аддитивного метода построения спектров НР гетероизомерных молекул является учет относительных стабильностей отдельных конформационных форм. С учетом реализации свободных молекул этилмеркаптана (этантиола) [4] и пропилмеркаптана (пропантиола) [5] в двух устойчивых энергетически неэквивалентных конформациях, характеризующихся поворотом атомных групп SH вокруг оси внутреннего вращения, совпадающей с направлением валентной связи C—S, на угол $\psi = 0^\circ$ (*транс*-изомер) и $\psi = \pm 120^\circ$ (*гош*-изомер) соответственно, в расчеты внесены необходимые поправки на статические веса (заселенности конформационных уровней) той или иной конформации, которые определялись по известным относительным разностям энергий между ними:

$$\omega_i = \exp(-F_i/kT) / \exp\left(\sum_{i=1}^n (-F_i / kT)\right). \quad (1)$$

Здесь F_i — свободная энергия *i*-го конформера с учетом не только разности энергий конформаций (ΔE_i), но и соответствующего энтропийного вклада. Выполненные по (1) вычисления статистических весов *транс*- и *гош*-конформаций для молекул этан- и пропантиолов позволили получить практически одинаковые соотношения $\omega_{\text{гош}}/\omega_{\text{транс}} = 80/20$.

Теоретические модели спектров НР молекул этан- и пропантиолов, рассчитанные в диапазоне 0—2 ТГц, приведены на рис. 1. Как видно, частоты максимумов в первом приближении можно оценить как 465 ± 20 и 240 ± 20 ГГц для этан- и пропантиола. Вместе с тем указанные значения можно интерпретировать лишь в качестве предварительных, определяющих по сути сравнительно широкую полосу, в которой в условиях, приближенных к реальным условиям земной тропосферы (т. е. значительного уменьшения полуширины спектральных линий относительно предварительно заданной), предполагается наличие нескольких экстремумов, образующих полученный максимум, что в свою очередь определяет целесообразность дальнейших, еще более прецизионных теоретических изысканий. С этой целью для выделенных в соответствии с расположением вышеприведенных ориентиро-

вочных максимумов диапазонов частот анализируемых вращательных переходов обеих молекул (430—500 ГГц для этантиола и 220—260 ГГц для пропантиола) проведены дополнительные расчеты, в которых полуширины рассчитываемых спектральных линий выбраны равными 1.5, 0.84 и 0.47 ГГц, т. е. соответствующими условиям атмосферного давления и температуры на поверхности Земли и на высоте 5000 и 9000 м соответственно, поскольку логика решения большинства задач экологического мониторинга земной тропосферы определяет потребность моделирования микроволновых спектров НР не только у поверхности Земли, но и на больших высотах с учетом изменений давления и температуры. Указанные значения определены в ходе предварительных расчетов [3] (табл. 1), моделирующих изменения давлений и температур на высотах от 0 до 9500 м с шагом 500 м.

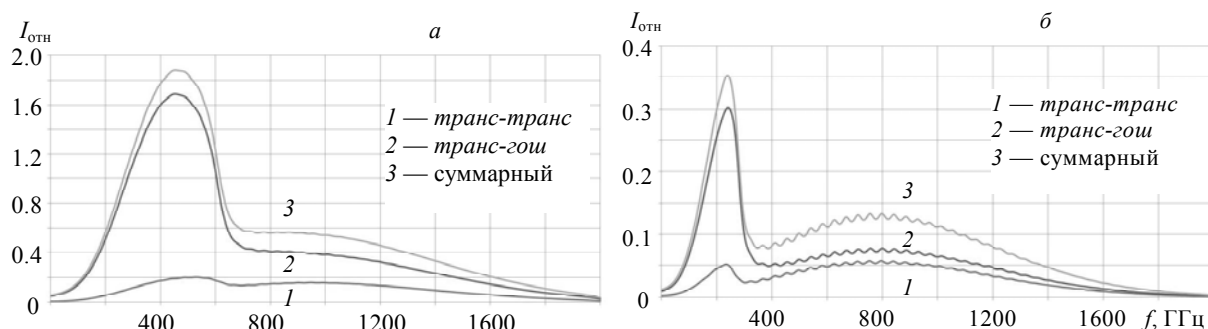


Рис. 1. Теоретическая модель спектра низкого разрешения молекулы этантиола (а) и пропантиола (б)

Т а б л и ц а 1. Рассчитанные полуширины спектральной линии для условий, моделирующих изменения давлений и температур на различных высотах тропосферы Земли

Высота, м	Давление,		Температура, К	Полуширина	
	кПа	мм рт. ст.		см ⁻¹	ГГц
0	1.01325	760.0	300.0	0.05000	1.50
500	0.95647	717.4	296.8	0.04745	1.42
1000	0.90176	676.4	293.7	0.04498	1.35
1500	0.84908	636.9	290.5	0.04258	1.28
2000	0.79842	598.9	287.3	0.04026	1.21
2500	0.74976	562.4	284.2	0.03801	1.14
3000	0.70306	527.3	281.0	0.03585	1.07
3500	0.65831	493.8	277.9	0.03375	1.01
4000	0.61547	461.6	274.7	0.03174	0.95
4500	0.57452	430.9	271.5	0.02980	0.89
5000	0.53543	401.6	268.4	0.02794	0.84
5500	0.49816	373.6	265.2	0.02615	0.78
6000	0.46267	347.0	262.0	0.02443	0.73
6500	0.42894	321.7	258.9	0.02279	0.68
7000	0.39692	297.7	255.7	0.02122	0.64
7500	0.36658	275.0	252.5	0.01972	0.59
8000	0.33787	253.4	249.4	0.01829	0.55
8500	0.31076	233.1	246.2	0.01693	0.51
9000	0.28521	213.9	243.0	0.01564	0.47
9500	0.26116	195.9	239.9	0.01441	0.43

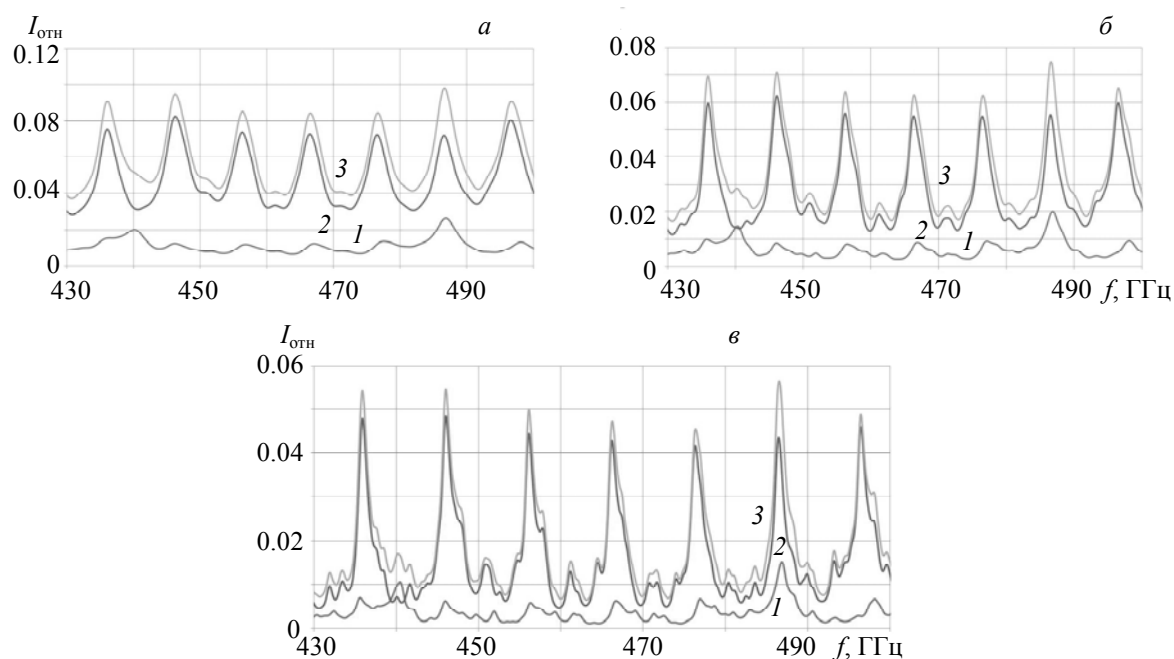


Рис. 2. Аддитивные модели микроволнового спектра низкого разрешения молекулы этантиола для давлений и температур, характерных для высот 0 (а), 5000 (б) и 9000 м (в): 1 — *транс-транс*, 2 — *транс-гош*, 3 — суммарный (аддитивный) спектр

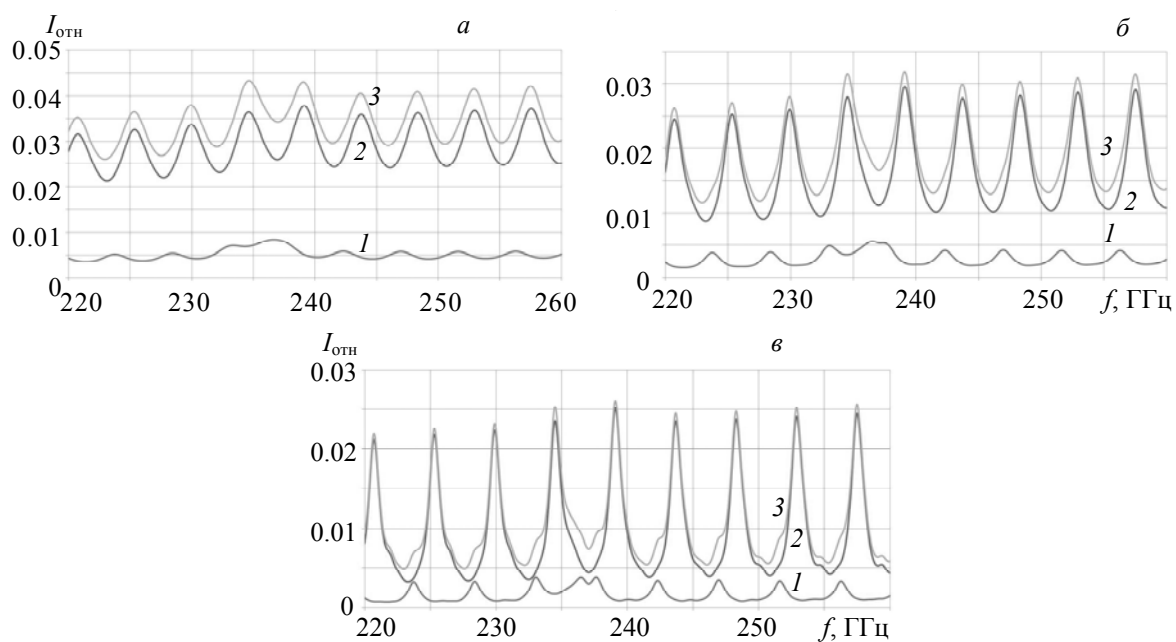


Рис. 3. Аддитивные модели микроволнового спектра низкого разрешения молекулы пропантиола для давлений и температур, характерных для высот 0 (а), 5000 (б) и 9000 м (в): 1 — *транс-транс*, 2 — *транс-гош*, 3 — суммарный (аддитивный) спектр

На рис. 2 и 3 представлены аддитивные модели микроволновых спектров НР для высот 0, 5000 и 9000 м в диапазонах частот 430—500 ГГц для этантиола и 220—260 ГГц для пропантиола. Как следует из полученных моделей спектрограмм, если в микроволновых спектрах НР этантиола их максимумы должны регистрироваться на частоте 486 ± 5 ГГц, то для молекулы пропантиола — 239 ± 5 ГГц. Чуть меньшими интенсивностями характеризуются спектральные максимумы на частотах 436 ± 5

и 446 ± 5 ГГц для молекулы пропантиола, 234 ± 5 и 257 ± 5 ГГц для молекулы этантиола. Следует также отметить, что с ростом высоты (т. е. с уменьшением давления) соответствующие пики спектрограмм позволяют с большей точностью судить о частотах спектральных максимумов (рис. 2, в и 3, в).

Заключение. Сравнение микроволновых спектров низкого разрешения позволяет сделать вывод о том, что для однотипных молекулярных объектов при переходе к более тяжелым соединениям максимумы в микроволновых спектрах низкого разрешения смещаются в сторону более низких частот. В данном случае присоединение к молекулярному остову этантиола одной метиловой группы, т. е. образование молекулы пропантиола, вызывает смещение максимума микроволновых спектров низкого разрешения в низкочастотную сторону на ≈ 247 ГГц, что, безусловно, является весьма существенным фактором в процессе их спектральной идентификации при проведении спектрального анализа с целью как экологического мониторинга, так и контроля качества определенных производственных процессов.

Полученные результаты могут быть полезными не только с точки зрения успешного решения целого ряда задач, связанных с осуществлением экологического мониторинга или контроля производственных процессов, когда они могут выступать в качестве базовых идентификационных эталонов частоты многоканальных спектроанализаторов соответствующих газовых смесей, но и в процессе радиообзора космического пространства при использовании максимумов спектрального поглощения в спектрах низкого разрешения молекул этан- и пропантиолов как наиболее вероятного узкополосного частотного диапазона для детектирования соответствующих вращательных и колебательно-вращательных переходов высокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/03/1).

- [1] К. Н. Зеленин. Соросов. образоват. журн., № 4 (1998) 39—44
- [2] О. В. Никитин. Контроль источников загрязнения атмосферного воздуха, Казань, Казан. ун-т (2014)
- [3] Ч. О. Каджар, Г. И. Исмаилзаде, М. Р. Мензелейев, И. З. Мовсумов, С. Б. Казимова. Журн. прикл. спектр., **83** (2016) 385—389 [Ch. O. Kadjar, G. I. Ismailzadeh, M. R. Menzeleyev, I. Z. Movsumov, S. B. Kazimova. J. Appl. Spectr., **83** (2016) 379—382]
- [4] L. Kolesnikova, B. Tercero, J. Cernicharo, J. L. Alonso, A. M. Daly, B. P. Gordon, S. T. Shipman. Am. Astronom. Soc. Astrophys. J. Lett., **784**, N 1 (2014) 1—16
- [5] J. Nakagawa, M. Hayashi. J. Mol. Spectr., **85** (1981) 327—340