

УДК

СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР МОЛЕКУЛЫ ФОРМАМИДА: ОСНОВНОЕ И ПЕРВОЕ ВОЗБУЖДЕННОЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ

E.M. Воробьева, С.Ф. Дюбко

Представлены результаты исследования субмиллиметрового вращательного спектра формамида в состояниях $v_r = 0$ и 1 в диапазоне частот $(290 \div 500)$ ГГц. Идентифицированы частоты более 300 переходов. Для обоих состояний получены константы гамильтонiana Уотсона.

Настоящая работа посвящена результатам исследования субмиллиметрового вращательного спектра молекулы формамида и является логическим продолжением работы [1]. Формамид (NH_2CHO) — простейшая молекула с пептидной связью, участвующая в химических реакциях, обслуживающих физиологические процессы в живых организмах. С точки зрения химии она интересна наличием частично двойной связи $N-C$, с точки зрения спектроскопии — возможностью осуществления двух типов колебаний большой амплитуды (инверсия и внутреннее вращение). В 1971 году формамид был обнаружен в космическом пространстве [2], и пристальное внимание к нему со стороны астрофизиков вполне объяснимо, если учесть, что эта молекула является промежуточным звеном в цепи реакций образования аминокислот.

Изучению микроволнового спектра формамида и его различных комплексов посвящены несколько работ [3–5], однако до настоящего времени измерения проводились на частотах не выше 50 ГГц. Мы исследовали высокочастотную (свыше 200 ГГц) область спектра, в результате чего были уточнены вращательные и центробежные постоянные и получены новые константы более высоких порядков [1]. Исследование вращательных переходов формамида в первом возбужденном колебательном состоянии привело к новым результатам — измерены и отнесены 311 новых линий, получены новые значения центробежных параметров гамильтонiana Уотсона.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения частот переходов вращательного спектра формамида проводились на спектрометре ХГУ. Исследован диапазон частот

($290 \div 500$) ГГц при комнатной температуре и давлении паров в поглощающей ячейке 10^{-2} мм рт. ст. Точность измерения частот линий поглощения — не хуже 50 кГц. Подробности, относящиеся к работе спектрометра, изложены в [6]. В работе был использован выпускаемый промышленностью химически чистый препарат. Измерены частоты около 500 линий поглощения, большая часть их идентифицирована.

2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ФОРМАМИДА

Спектр формамида чрезвычайно насыщен, вследствие чего идентификация переходов представляется довольно затруднительной. Такая сложность спектра объясняется нежесткостью молекулы формамида, которая проявляется в инверсии и внутреннем вращении, а также в различных мелких колебаниях атомов, входящих в состав цепи $N-C-O$. Барьер внутреннего вращения достаточно высок (20 ккал/моль [5]), и проявления этого вида движения в спектре легко рассчитываются. Энергия возбуждения изгиба колебания цепи NCO составляет 555 см^{-1} [4] и, следовательно, это возбужденное состояние может рассматриваться как изолированное. Ближе всего к основному состоянию по шкале энергий (295 см^{-1} [там же]) находится первое инверсионное колебание ($v_r = 1$) — именно этот тип колебаний стал предметом нашего рассмотрения и именно его мы будем подразумевать в дальнейшем под термином "возбуждение". Инверсионные колебания порождают сателлиты, сопровождающие каждую основную линию. Идентификация таких сателлитов осложняется негармоническим характером потенциальной функции инверсии (потенциал Менингера) [3], поскольку в данном случае обертона не порождают серии эквидистантных линий ($B_v = B_0 - \alpha v$) с относительными интенсивностями, задаваемыми распределением Больцмана (т.е. 1, $1/4$, $1/16$ и т.д.), а оказываются неравномерно смещанными относительно основных линий и зачастую очень слабыми [3, 4]. Нам удалось достоверно отнести сателлиты R -ветви спектра. Что касается Q -ветви, то возбуждение смещает частоты переходов в этом случае слишком сильно (как следует из табл.2) и их идентификация становится крайне затруднительной. К тому же, для переходов с $J > 30$ начинает сказываться взаимодействие основного и возбужденного состояний, которое проявляется в ухудшении разницы между значениями экспериментальных и рассчитанных частот.

Кроме того, вследствие высокой симметрии данной молекулы ($k = -0,93$) некоторые переходы оказываются почти вырожденными по K_{-1} , и разрешение соответствующих линий лежит за пределами возможностей спектрометра.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оказалось, что состояние $v_r = 1$ можно считать изолированным, по крайней мере, для переходов с $J \leq 30$. Это позволило проводить обработку с использованием гамильтониана Уотсона A -редукции в первом правом координатном представлении [7] — для каждого состояния в отдельности. Как для основного, так и для возбужденного состояния для хорошего согласия эксперимента с теорией достаточно было ограничить набор параметров гамильтониана вращательными, квартичными центробежными и двумя секстичными константами [1].

Константы, входящие в выражение для гамильтониана, определялись итеративным методом наименьших квадратов. В качестве начального приближения использовались: для основного состояния — данные [1], для возбужденного — вращательные постоянные из работы [4]. В решение обратной задачи были задействованы 162 частоты переходов в основном состоянии (в том числе 28 — из работы [1]) с $J \leq 30$ и 127 — в возбужденном состоянии с $J \leq 23$. В тех случаях, когда разность экспериментальной и рассчитанной частоты оказывалась в пределах 200–300 кГц, линия не включалась в обработку, хотя присвоенная ей идентификация оставалась в силе. Такие частоты помечены в табл.2 звездочкой. Подобные отклонения наблюдаемых частот от предсказанных объясняются, как уже упоминалось в разд.2, невозможностью в ряде случаев разрешить две близколежащие линии, вырожденные по K_{-1} , а также эффектами взаимодействия основного и возбужденного состояния (в случае K_{-1} , близких к J). В обработку были включены переходы b -типа (довольно слабые, так как молекула формамида почти плоская, но вместе с тем и очень информативные), что позволило существенно улучшить точность определения центробежных констант. Полученные величины постоянных гамильтониана Уотсона вместе с соответствующими доверительными интервалами собраны в табл.1.

В табл.2 представлены частоты некоторых наиболее интенсивных переходов вращательного спектра формамида в основном и первом возбужденном состоянии.

Полученные наборы постоянных гамильтониана Уотсона позволяют рассчитывать вращательный спектр молекулы формамида в основном и первом возбужденном состоянии в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длии волн с хорошей точностью. Идентифицированные переходы могут быть использованы для целей радиоастрономии при отнесении линий межзвездного формамида.

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам кафедры квантовой радиофизики за любезно предоставленную возможность работы на спектрометре.

Таблица 1

Коэффициенты гамильтониана Уотсона для молекулы формамида (в МГц)

Параметр	Основное состояние	Возбужденное состояние
C	9.8338873(17)D+03	9.8392550(14)D+03
A	7.2716915(10)D+04	7.17387624(99)D+04
B	1.13735339(14)D+04	1.13515944(12)D+04
D_j	0.80119(19)D-02	0.80497(29)D-02
D_{jk}	-0.69139(16)D-01	-0.66717(21)D-01
D_k	1.40437(47)D+00	1.31847(44)D+00
d_j	0.15564(13)D-02	0.15623(11)D-02
d_k	0.03709(38)D+00	0.03300(21)D+00
H_{kj}	-0.04934(24)D-04	-0.00480(17)D-03
h_{jk}	0.00253(44)D-03	-0.00372(97)D-03

Таблица 2

Экспериментальные частоты вращательных переходов молекулы
 NH_2CHO (в МГц)

J	K_{-1}	K_1	эксп. част.	э-т	J	K_{-1}	K_1	эксп. част.	э-т
основное состояние, ветвь R_{01}									
14	1	13	303660.578	0.012	15	11	4	318456.260	0.115
14	3	11	299255.342	-0.001	15	12	3	318480.630	-0.005
14	3	12	297880.045	-0.001	21	1	20	446099.821*	0.200
14	4	10	297821.095	-0.114	21	3	19	446460.848	0.044
14	4	11	297760.233	0.111	21	4	18	447720.486	-0.033
14	6	9	297326.922	0.071	21	5	16	447112.268	-0.089
14	7	8	297250.326	0.036	21	5	17	447057.870	0.001
14	8	7	297213.923	0.102	21	6	15	446528.789	0.074
14	9	5	297201.949	0.143	21	7	14	446222.722	0.055
14	10	5	297206.209	0.023	21	7	15	446222.722	0.090
14	11	3	297222.487	0.037	21	8	13	446046.341	0.074
14	13	2	297280.877	0.058	21	8	14	446046.341	0.075
15	0	15	306185.822	0.050	21	9	12	445945.872	0.109
15	3	13	319193.633	-0.053	21	9	13	445945.872	0.109
15	4	11	319237.742	-0.022	21	10	11	445893.798	0.051
15	4	12	319138.309	-0.043	21	11	11	445874.966	-0.022
15	6	10	318610.109	0.189	21	12	10	445880.289	-0.066
15	8	8	318462.588	0.090	23	1	22	485231.594	0.097
15	9	7	318442.582	-0.060	23	7	16	488856.605	-0.146

Подолжение табл.2

<i>J</i>	<i>K</i> ₋₁	<i>K</i> ₁	эксп. част.	э-т	<i>J</i>	<i>K</i> ₋₁	<i>K</i> ₁	эксп. част.	э-т
23	7	17	488856.605	-0.031	14	2	12	304495.469	0.021
23	9	15	488472.736	-0.80	14	3	11	298971.594	-0.004
23	21	2	488963.327	0.013	14	3	12	297626.425	-0.024
24	1	24	483555.059	-0.224	14	4	10	297567.262	0.018
					14	4	11	297507.722	0.091
основное состояние, ветвь Q_{1-1}					14	6	9	297082.517	0.121
					15	0	15	306159.973	-0.053
4	3	1	310151.746	0.065	15	1	15	303463.609	-0.081
4	3	2	310577.588*	-0.211	15	2	14	315288.816	-0.064
5	3	3	310739.539	-0.098	15	3	13	318921.203	0.008
6	3	4	311020.418	-0.064	15	4	11	318962.336	0.022
7	3	5	311464.646	0.019	15	4	12	318865.347	0.047
9	3	6	304217.338	0.033	15	6	9	318346.829	0.087
9	3	7	313043.618	-0.004	15	6	10	318346.829	0.123
10	3	7	301362.589	0.000	15	8	8	318201.594	0.105
11	3	9	315910.553	0.129	15	9	6	318181.455	-0.145
6	4	2	434405.758	0.046	15	11	4	318193.930	0.098
6	4	3	434433.194*	-0.218	15	12	3	318217.369	0.097
8	4	4	434119.578	0.091	15	14	2	318288.017	-0.011
9	4	6	434149.628	-0.140	21	3	19	446087.116	-0.153
10	4	6	433450.175	0.052	21	4	18	447316.989	0.084
11	4	7	432880.260	0.026	21	5	16	446718.598	-0.066
11	4	8	433842.940	-0.121	21	5	17	446665.661	0.046
12	4	9	433675.811	-0.118	21	7	14	445846.240	0.139
13	4	10	433520.720	-0.073	21	10	11	445522.132	0.102
14	4	11	433400.892	0.023	21	13	8	445530.063	-0.103
15	4	12	433345.580	0.046	23	2	22	478505.903*	-0.229
16	4	13	433390.343	0.044	23	6	17	488845.786	-0.061
17	4	14	433576.545	0.026	23	6	18	488841.340	0.064
18	4	15	433950.856	-0.016					
19	4	16	434564.672	0.062					
26	1	25	434519.578	-0.020	возбужд. состояние, ветвь Q_{1-1}				
возбужд. состояние, ветвь R_{01}					6	3	4	304217.338	-0.193
14	1	13	303315.229	-0.038	11	3	9	310958.888	0.050
					12	3	10	312978.220	0.028

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюбко С.Ф., Москиенко Е.М. // Изв.вузов. Радиофизика. 1991. Т.34. N 2. С.213.
2. Rubin R.H. and Swenson G.W. // Astroph. Journ. 1971. N 169. P.539.
3. Costain C.C. and Dowling J.M. // J. Chem. Phys. 1960. V.32. N 1. P.158.
4. Hirota E. and Sugisaki A. // J. Mol. Spectr. 1974. V.49. P.251.
5. Christensen D.H., Kortzeborn R.N. // J. Chem. Phys. 1970. V.53. P.3912.
6. Баскаков О.И., Москиенко М.В., Дюбко С.Ф. // Журн. Прикладн. Спектр. 1975. Вып.23. С.692.
7. Papousek D. and Aliev M. Molecular vibrational/rotational spectra. — Prague: Academia, 1982. P.165.

Радиоастрономический институт
АН Украины

Поступила в редакцию
29 апреля 1992 г.

— THE SUBMILLIMETER ROTATIONAL SPECTRUM OF FORMAMIDE
MOLECULE: GRUND AND THE FIRST EXCITED VIBRATIONAL
STATE

E.M. Vorobjova, S.F. Dyubko

The submillimeter rotational spectrum of the formamide molecule in $v_r = 0$ and $v_r = 1$ states has been investigated in the frequency range of 290–500 GHz. More than 300 transition frequencies with $J \leq 30$ and $K \leq 22$ have been assigned. The sets of Watson Hamiltonian constants have been obtained.