

Миллиметровый вращательный спектр *цис*-конформера молекулы муравьиной кислоты и ее дейтерозамещенных аналогов в основном колебательном состоянии

О. И. Баскаков, С. В. Сирота

Харьковский государственный университет,
310103, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Статья поступила в редакцию 2 ноября 1998 г.

Измерены частоты отдельных миллиметровых вращательных переходов основного колебательного состояния *цис*-конформеров молекул HCOOH , HCOOD , DCOOH и DCOOD . Уточнены вращательные и центробежные параметры, полученные ранее в результате исследования спектров этих молекул в более длинноволновом диапазоне. Приведенные в работе данные могут быть использованы для предсказания частот вращательных переходов с целью обнаружения *цис*-конформеров молекулы муравьиной кислоты в межзвездных молекулярных облаках.

Ключевые слова: молекула, муравьиная кислота, вращательный спектр, вращательные и центробежные параметры.

Виміряно міліметрові частоти окремих обертовальних переходів *цис*-конформерів молекул HCOOH , HCOOD , DCOOH та DCOOD в основному коливальному стані. Уточнено обертовальні та центробіжні параметри які були отримані раніше у результаті дослідження спектрів цих молекул в більш довгохвильовому діапазоні. Наведені у роботі дані можуть бути використані для передбачання частот обертовальних переходів з метою виявлення *цис*-конформерів молекули мурашиної кислоти в міжзоркових молекулярних хмарах.

Ключові слова: молекула, мурашина кислота, обертовальний спектр, обертовальні та центробіжні параметри.

Молекула муравьиной кислоты, HCOOH , – небольшая плоская пятиатомная молекула. Она является одним из наиболее распространенных загрязнителей атмосферы и атмосферных осадков и ее мониторинг непрерывно осуществляется в различных точках мира [1,2]. Эта молекула обнаружена также в верхней тропосфере [3]. Надежно установлено ее присутствие вместе с дейтерированными аналогами и углеродом ^{13}C в межзвездных молекулярных облаках. На период до 1991 года в спектре поглощения этих облаков в сантиметровом и миллиметровом диапазоне было идентифицировано 27 вращательных линий HCOOH , 2 линии – HCOOD , 1 линия – H^{13}COOH и, вероятно, 1 линия – DCOOH [4]. В силу этих обстоятельств, спектральные данные по молекуле муравьиной кислоты включены во всемирно известную базу данных HITRAN, в которой собрана информация по 37 наиболее важным поллютантам.

Изучению вращательных и колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекулы муравьиной кислоты и ее изотопически замещенных по водороду, углероду и кислороду аналогов посвящено большое число исследований. С библиографией работ, выпол-

ненных до 1980 года, можно ознакомиться в [5]. Основные ссылки на более поздние исследования можно найти в работах [6-8].

В основном электронном состоянии молекула муравьиной кислоты имеет две стабильные формы: *транс*-конформер и *цис*-конформер. Все работы, упомянутые выше, связаны с изучением и наблюдением спектров только *транс*-конформера. Опубликовано лишь две работы, в которых исследовались вращательные спектры *цис*-конформеров [9,10]. Вращательные линии *цис*-конформера долгое время не удавалось обнаружить из-за того, что энергия *цис*-конформера на $2.711 \cdot 10^{-20}$ Дж больше, чем у *транс*-формы и, в силу этого, при нормальных условиях интенсивность линий *цис*-формы на два-три порядка меньше, чем у *транс*-формы.

В работах [9,10] в диапазоне $17 \div 45$ ГГц были измерены частоты 22 линий молекулы *cis*- HCOOH с максимальным значением квантового числа углового момента $J=20$; 21 переход *cis*- HCOOD с J до 29; 24 перехода для *cis*- DCOOH с J до 24 и 21 линия для *cis*- DCOOD с J до 20. По этим данным были рассчитаны вращательные и центробежные параметры эф-

эффективного вращательного гамильтониана, которые можно использовать для экстраполяции спектра в более высокочастотную область и переходов с большими квантовыми числами. Кроме того, авторами этих работ были проведены эксперименты по штарковскому расщеплению линий, в результате которых были определены ненулевые компоненты электрического дипольного момента: $\mu_a=2.647D$ и $\mu_b=2.708D$ (для сравнения, у *транс*-формы $\mu_a=1.39D$ и $\mu_b=0.26D$).

Настоящая работа посвящена исследованию вращательных спектров основной и трех дегерированных разновидностей *цис*-конформера молекулы муравьиной кислоты в миллиметровой области с целью уточнения вращательных и центробежных параметров этих молекул.

Материалы и методы

Измерения частот линий поглощения проводились на субмиллиметровом спектрометре. Исследования велись при комнатной температуре и давлениях паров муравьиной кислоты, при которых однородное и доплеровское уширение линий имеют один порядок. Чувствительность экспериментальной установки по поглощению составляла 10^{-7} см^{-1} . Точность измерения частот для сильных линий была приблизительно равна $\pm 30 \text{ кГц}$. Детально используемый спектрометр описан в [11].

Результаты

Поиск и последующая идентификация линий молекул, имеющих *цис*-форму, осуществлялись путем расчета по данным работ [9,10] частот переходов, попадающих в рабочий диапазон спектрометра. Спектр молекулы муравьиной кислоты достаточно плотный. Поэтому, при проведении первичной идентификации всегда имеется вероятность выбора ошибочной линии из группы близко расположенных линий. Однако выделить линии *цис*-конформера не составило труда, так как из-за большего дипольного момента они были заметно шире, чем окружающие их многочисленные линии *транс*-конформера. Наблюдаемая интенсивность превышала уровень шумов в 2÷3 раза.

Измеренные частоты и их идентификация представлены в табл. 1. Эти частоты совместно с частотами переходов, опубликованными в [9,10], были использованы для уточнения вращательных и центробежных параметров А-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана Уотсона [12] в Γ^r -координатном представлении:

$$H = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 - \Delta_J \left(\hat{J}^2 \right)^2 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_a^2 - \Delta_K \hat{J}_a^4 + \\ + \Phi_J \left(\hat{J}^2 \right)^3 + \Phi_{JK} \left(\hat{J}^2 \right)^2 \hat{J}_a^2 + \Phi_{KJ} \hat{J}^2 \hat{J}_a^4 + \Phi_K \hat{J}_a^6 - \\ - \left[\delta_J \hat{J}^2 + \delta_a \hat{J}_a^2 - \phi_J \left(\hat{J}^2 \right) - \phi_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_a^2 - \phi_K \hat{J}_a^4 \hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2 \right], \quad (1)$$

где $\hat{J}_a, \hat{J}_b, \hat{J}_c, \hat{J}^2$ – проекции оператора углового момента на молекулярные оси координат a, b, c и оператор квадрата углового момента соответственно; A, B, C – вращательные параметры; $\Delta, \delta, \Phi, \phi$ – кватричные и секстичные центробежные параметры; $[X, Y]_+ = XY + YX$.

Подгонка параметров осуществлялась методом наименьших квадратов, основная цель которого минимизировать сумму

$$\sum_i p_i ((f_c)_i - (f_m)_i)^2, \quad (2)$$

где p_i – весовой множитель, учитывающий точность измерений; f_c и f_m – рассчитанные и измеренные значения частот соответственно. Суммирование в (2) ведется по всем линиям, включенным в обработку.

Найденные параметры и, для сравнения, параметры из работ [9,10] приведены в табл. 2. О качестве полученных результатов можно судить по разностям измеренных и рассчитанных частот в табл. 1, которые, как видно, соответствуют погрешностям измерений.

Как следует из результатов, представленных в таблицах, дополнительные измерения, проведенные нами, позволили уточнить вращательные и кватричные центробежные параметры для всех четырех изотопических разновидностей молекулы муравьиной кислоты. Кроме того, были найдены значения некоторых секстичных центробежных параметров. Последнее стало возможным благодаря тому, что среди линий, наблюдавшихся нами, есть переходы с большими квантовыми числами J, чем это имело место в работах [9,10]. Так, для HCOOH имеются переходы с J до 35, HCOOD – J до 36, DCOOH – J до 34 и DCOOD – J до 37. С увеличением углового момента (т. е. частоты вращения) молекула испытывает большие центробежные возмущения. Это приводит к изменению ее структуры. Для таких переходов центробежные члены в гамильтониане более высокого

Таблица 1. Вращательные переходы дейтерированных аналогов цис-конформера молекулы муравьиной кислоты

Нижний уровень			Верхний уровень			Измеренная частота, МГц	Погр. измер., МГц	$fc-fm$, МГц	Нижний уровень			Верхний уровень			Измеренная частота, МГц	Погр. измер., МГц	$fc-fm$, МГц
J	K _a	K _c	J	K _a	K _c				J	K _a	K _c	J	K _a	K _c			
<i>cis</i> -HCOOH																	
11	1	11	12	1	12	253994.91	0.05	0.02	15	9	6	16	9	7	351835.87	0.04	-0.04
17	2	16	18	1	17	272837.72	0.06	-0.01	15	8	7	16	8	8	351843.40	0.04	0.02
11	1	11	11	2	10	273800.47	0.03	0.00	15	10	5	16	10	6	351845.74	0.04	-0.05
22	0	22	22	1	21	334605.90	0.04	0.01	15	11	4	16	11	5	351867.92	0.08	0.08
19	2	18	20	1	19	334886.09	0.09	-0.08	15	7	8	16	7	9	351876.32	0.05	-0.01
14	2	12	15	2	13	336739.85	0.04	0.04	15	12	3	16	12	4	351899.99	0.05	-0.05
14	1	13	15	1	14	336773.83	0.04	0.01	15	6	9	16	6	10	351950.77	0.05	-0.05
15	1	15	16	1	16	337597.94	0.04	0.02	15	4	12	16	4	13	352388.35	0.04	-0.02
17	2	15	17	3	14	338731.65	0.02	-0.02	15	4	11	16	4	12	352449.53	0.04	0.01
35	2	33	35	3	32	338566.12	0.02	0.00	15	3	13	16	3	14	352515.84	0.03	0.00
15	0	15	16	0	16	340951.53	0.03	0.03	15	3	12	16	3	13	353905.77	0.06	-0.06
16	1	16	17	0	17	341765.77	0.05	-0.02	14	2	12	14	3	11	356152.70	0.05	0.08
29	1	28	29	2	27	342646.79	0.02	0.00	23	0	23	23	1	22	358371.84	0.05	0.00
14	0	14	15	1	15	343444.10	0.01	-0.01	16	1	16	17	1	17	358407.05	0.05	-0.02
25	3	23	26	2	24	346550.49	0.03	0.00	15	1	14	16	1	15	358640.53	0.05	0.00
5	1	4	6	2	5	347687.72	0.04	0.01	15	2	13	16	2	14	359747.17	0.05	0.03
18	1	18	18	2	17	350627.93	0.05	-0.01	15	0	15	16	1	16	360583.51	0.04	0.01
15	2	13	15	3	12	350873.90	0.05	0.04	16	0	16	17	0	17	361397.76	0.04	-0.03
<i>cis</i> -HCOOD																	
15	0	15	15	1	14	173370.18	0.05	0.05	36	2	34	36	3	33	323787.13	0.04	-0.03
11	1	11	12	1	12	237512.92	0.03	-0.02	15	2	14	16	2	15	326294.24	0.05	0.01
34	2	32	34	3	31	303245.78	0.03	0.01	19	1	19	19	2	18	344752.86	0.04	-0.02
22	2	20	22	3	19	304304.57	0.04	-0.04	16	2	15	17	2	16	346431.58	0.04	0.05
<i>cis</i> -DCOOH																	
6	1	6	6	2	5	175438.76	0.03	0.05	34	3	31	34	4	30	302027.56	0.05	-0.01
7	2	5	8	2	6	175495.26	0.03	0.03	13	5	9	14	5	10	302382.97	0.05	-0.04
10	3	8	11	3	9	237747.77	0.03	0.03	13	5	8	14	5	9	302389.63	0.05	-0.06
13	12	1	14	12	2	301670.46	0.05	0.02	13	3	11	14	3	12	302717.42	0.08	-0.08
13	11	2	14	11	3	301687.16	0.05	0.04	13	1	12	14	1	13	307012.12	0.03	0.02
13	10	3	14	10	4	301714.57	0.04	0.02	21	3	18	21	4	17	307705.88	0.05	-0.02
13	9	5	14	9	6	301757.48	0.04	-0.01	6	1	6	7	2	5	331821.65	0.04	-0.05
13	8	5	14	8	6	301823.55	0.04	0.06	18	3	15	18	4	14	332434.60	0.03	0.02
29	2	27	29	2	26	301865.16	0.04	0.02	10	3	8	11	3	9	333355.46	0.05	-0.05
13	7	6	14	7	7	301926.89	0.05	0.03									
<i>cis</i> -DCOOD																	
9	1	8	10	2	9	319001.86	0.05	0.02	20	3	17	20	4	16	322724.23	0.06	0.08
26	1	25	26	2	24	320811.28	0.04	0.02	15	6	9	16	6	10	322736.84	0.04	-0.06
21	0	21	21	1	20	322004.36	0.05	-0.03	16	1	16	17	1	17	322754.01	0.04	0.04
15	14	1	16	14	2	322170.04	0.05	-0.01	15	5	11	16	5	12	323082.30	0.05	0.09
15	13	2	16	13	3	322181.34	0.05	0.02	15	5	10	16	5	11	323095.83	0.05	-0.01
15	12	3	16	12	4	322199.16	0.04	0.02	15	3	13	16	3	14	323231.91	0.04	-0.03
15	11	4	16	11	5	322225.68	0.05	-0.06	15	4	12	16	4	13	323604.64	0.03	-0.01
15	10	5	16	10	6	322264.66	0.04	0.04	37	4	33	37	5	32	325064.87	0.04	-0.01
15	9	6	16	9	7	322321.37	0.04	0.03	21	2	20	21	3	19	325576.08	0.06	-0.08
15	8	7	16	8	8	322405.12	0.04	0.01	16	5	11	17	5	12	343436.39	0.03	-0.01
15	7	8	16	7	9	322532.93	0.06	0.08									

Таблица 2. Вращательные и центробежные параметры *cis*-конформеров молекулы муравьиной кислоты в МГц

Параметр	<i>cis</i> -НСООН		<i>cis</i> -НСООD		<i>cis</i> -DСООН		<i>cis</i> -DСООD	
	Данная работа	Раб. [9]	Данная работа	Раб. [10]	Данная работа	Раб. [10]	Данная работа	Раб. [10]
<i>A</i>	86461.570(22)	86461.565(22)	83962.826(33)	83962.785(22)	62653.457(11)	62653.4395(87)	61507.392(16)	61507.409(11)
<i>B</i>	11689.1826(12)	11689.1767(30)	10883.9409(38)	10883.9413(29)	11690.1640(23)	11690.1692(18)	10884.5322(29)	10884.5356(22)
<i>C</i>	10283.9927(10)	10283.9868(30)	9624.9469(33)	9624.9421(29)	9837.9203(26)	9837.9145(18)	9237.084(24)	9237.0082(22)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	8.3441(20)	8.353(35)	6.680(12)	6.733(36)	7.860(10)	7.899(29)	6.2953(52)	6.267(29)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-71.504(50)	-71.07(77)	-48.57(38)	-48.11(81)	-23.67(13)	-22.94(48)	-14.702(25)	-15.25(48)
$\Delta_{K^2} \times 10^3$	2351.2(61)	2357.2(45)	1982.3(39)	1984.4(48)	958.7(12)	954.4(11)	845.34(58)	848.5(14)
$\delta_{JK} \times 10^3$	1.41832(82)	1.4185(22)	1.0620(11)	1.0628(21)	1.6656(14)	1.6633(34)	1.2425(39)	1.2429(23)
$\delta_{K^2} \times 10^3$	41.224(50)	41.102(82)	32.189(28)	33.911(68)	36.051(23)	37.541(94)	30.97(11)	31.315(78)
$\Phi_{JK} \times 10^6$			0.020(14)		0.017(13)			
$\Phi_{JK} \times 10^6$			1.47(58)		-2.24(44)			
$\Phi_{K^2} \times 10^6$	-11.94(35)				3.3(16)		-2.48(14)	
$\Phi_{K^2} \times 10^6$	-453.(453)							
$\varphi_{JK} \times 10^6$	0.0025(10)		0.165(32)		67.0(24)		-0.94(17)	
$\varphi_{JK} \times 10^6$	0.28(12)		-4.95(94)		0.57(22)			
$\varphi_{K^2} \times 10^6$	27.0(69)				-74.(18)			

*Числа в скобках соответствуют погрешности определения параметров, равной одному стандартному отклонению в последних приведенных цифрах.

порядка становятся существенными. В то же время на частоты переходов с малыми *J* они не влияют. Полученные параметры, как это видно из табл. 1, предсказывают все измеренные нами частоты переходов в пределах погрешностей эксперимента.

Результаты настоящей работы позволяют рассчитывать частоты вращательных переходов рассматриваемых молекул с большей точностью, чем было возможно ранее. Это следует уже из того, что наборы параметров вращательного гамильтониана (см. табл. 2) более точны и полны, чем приведенные в [9,10]. Радиоастрономические наблюдения линий излучения и поглощения многоатомных молекул, проводящая главным образом в коротковолновой части миллиметрового диапазона, в которой лежат переходы с большими квантовыми числами *J*, чем в более длинноволновых участках. Поэтому для таких исследований весьма важно иметь возможность предсказывать частоты с учетом центробежных поправок высокого порядка.

Выводы

В работе измерены частоты миллиметровых вращательных переходов основных колебательных состояний *cis*-конформеров молекул НСООН, НСООD, DСООН и DСООD. Измерения позволили уточнить значения вращательных и кватичных центробежных параметров этих молекул, ранее найденных в рабо-

тах [9, 10], и впервые определить несколько секстичных параметров Φ , φ . Полученные данные дают возможность рассчитывать миллиметровый спектр основной и дейтерированных *cis*-форм молекулы муравьиной кислоты с большей точностью (десятки и сотни кГц), чем это было возможно ранее (единицы МГц), что необходимо для осуществления поиска этих молекул в межзвездной среде.

Литература

1. Н. А. Khwaja. Atmosperic Environment. 1995, **29**, pp.127-139.
2. E. G. Chapman, D. V. Kenny, K. M. Busness, J. M. Thorp, C. V. Spicer. Geophys. Res. Lett. 1995, **22**, pp. 405-408.
3. A. Goldman, F. H. Murcray, D. G. Murcray, C. P. Rinsland. Geophys. Res. Lett. 1984, **11**, pp. 307-310.
4. F. J. Lovas, J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992, **21**, pp. 181-272.
5. E. Willemot, D. Dangoisse, N. Monnanteuil, J. Bellet. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980, **9**, pp. 59-160.
6. J. Vander Auwera, J. Mol. Spectrosc. 1992, **155**, pp. 136-142.
7. O. I. Baskakov. J. Mol. Spectrosc. 1996, **180**, pp. 266-276.
8. G. M. R. S. Luiz, A. Scalabrin, D. Pereira. Infr. Phys.&Technol. 1997, **38**, pp. 45-49.
9. W. H. Hocking. Z. Naturforsch. 1976, **A31**, s. 1113-1121.
10. E. B. Bjarnov, W. H. Hocking. Z. Naturforsch. 1978, **A33**, s. 610-618.

11. О. И. Баскаков, М. В. Москиенко, С. Ф. Дюбко. ЖПС, 1975, 23, с. 692-695.
 12. J. K. G. Watson. J. Chem. Phys., 1967, 46, pp. 1935-1949.

Mm-Wave Rotational Spectra of *Cis*-Rotamers of Formic Acid and Its Deuterated Species in the Ground Vibrational State

O. I. Baskakov, S. V. Syrota

The mm-wave frequencies of some rotational transitions of the *cis*-rotamers of HCOOH, HCOOD, DCOOH, and DCOOD in the ground vibrational states have been measured. The rotational and centrifugal distortion parameters carried out from earlier investigations in the lower frequency region have been refined. The results obtained in the present work can be used to predict the rotational transition frequencies to discover formic acid *cis*-rotamers in the interstellar molecular clouds.

Key words: molecule, formic acid, rotational spectrum, rotational and centrifugal distortion parameters.

1. H. A. Kasper, Atomic Energy, 1967, 23, pp. 117-127.
 2. E. O. Chapman, D. V. Kony, K. M. Berman, J. M. Tharr, C. Y. Sze, Geophys. Res. Lett., 1981, 8, pp. 402-408.
 3. A. Goldman, F. H. Shimizu, D. G. Munn, C. F. Rinehart, Geophys. Res. Lett., 1984, 11, pp. 363-367.
 4. E. J. Lovat, J. Phys. Chem., 1967, 71, pp. 101-117.
 5. E. W. Wilson, D. Cross, N. Munn, J. Phys. Chem., 1969, 73, pp. 39-46.
 6. J. Vander Auwera, J. Mol. Spectrosc., 1972, 152, pp. 136-142.
 7. O. I. Baskakov, J. Mol. Spectrosc., 1976, 180, pp. 217-228.
 8. G. M. R. R. Lutz, A. Schuler, D. Fritsch, Phys. Technol., 1997, 28, pp. 42-48.
 9. W. H. Hasling, X. Naitou, 1976, 43, p. 1112.
 10. E. B. Wilson, W. H. Hasling, X. Naitou, 1978, 53, p. 610-618.