

Спектроскопия фреонов: субмиллиметровый вращательный спектр молекул CCl_3F (фреон-11), содержащих изотоп хлора ^{37}Cl

В. Г. Герасимов, С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов,
М. Н. Ефименко, А. А. Катрич

*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,
Украина, 62077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
E-mail: Stanislav.F.Dyubko@univer.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 22 января 2001 г.

В диапазоне частот $122 \div 360$ ГГц измерены частоты 492 линий поглощения молекул газа фреон-11, содержащих изотоп хлора ^{37}Cl . Найдены наборы вращательных и центробежных постоянных для описания вращательного спектра молекул $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClF}$, $\text{C}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{ClF}$ и $\text{C}^{37}\text{Cl}_3\text{F}$ в основном колебательном состоянии. Уточнены структурные параметры молекулы CCl_3F .

У діапазоні частот $122 \div 360$ ГГц виміряно частоти 492 ліній поглинання молекул газу фреон-11, що містять ізоотоп хлору ^{37}Cl . Знайдено набори оберտальних і відцентрових сталих для опису оберտального спектра молекул $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClF}$, $\text{C}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{ClF}$ і $\text{C}^{37}\text{Cl}_3\text{F}$ в основному коливальному стані. Уточнено структурні параметри молекули CCl_3F .

1. Введение

Относительная распространенность в земных условиях стабильного изотопа хлора ^{37}Cl составляет 24.6 %, а хлора ^{35}Cl – 75.4 %. В газе молекул, содержащих всего один атом хлора (например, CH_3Cl), соотношение двух изотопических разновидностей молекул хлора такое же. Однако, в веществе, молекулы которого содержат два и более атома хлора, это соотношение радикально изменяется. Так, полученный обычным способом газ молекул CCl_3F (фреон-11) имеет следующие относительные концентрации изотопных разновидностей молекул: $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{F}$ – 43.1 %, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClF}$ – 41.3 %, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{ClF}$ – 13.2 %, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_3\text{F}$ – 1.4 %. Около 1 % в фреоне-11 составляют молекулы $^{13}\text{CCl}_3\text{F}$ со стабильным изотопом углерода ^{13}C , распространенность которого – 1.108 %.

В работе [1] мы представили результаты исследований вращательных субмиллиметровых спектров симметричных молекул фреона-11, включающих в свой состав три одинаковых атома наиболее распространенного изотопа хлора ^{35}Cl , т. е. молекул $\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{F}$. В настоящей работе изложены результаты исследований, являющихся логическим продолжением работы [1] и посвященных исследованию двух асимметричных форм молекул фреона-11 ($\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClF}$ и $\text{C}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{ClF}$) и одной симметричной, малораспространенной формы ($\text{C}^{37}\text{Cl}_3\text{F}$), содержащей изотоп ^{37}Cl . Из приведенных выше данных следует, что общее число молекул, содержащих изотоп хлора ^{37}Cl , в газе фреон-11 составляет 56 % и очевидна необходимость учета вклада этих молекул в спектры поглощения (излучения) газа фреон-11.

Напомним, что спектры асимметричных молекул гораздо сложнее по своей структуре. Кроме того, все атомы хлора имеют электрический квадрупольный момент. Каждая простая линия поглощения вращательного перехода при не очень больших значениях квантового числа J распадается на множество компонентов. Такое расщепление затрудняет не только идентификацию перехода, но и определение “центра тяжести” всего мультиплета на оси частот. Проблема квадрупольного расщепления линий вращательного спектра поглощения отстает на второй план при переходе в субмиллиметровый диапазон длин волн, однако при этом исследование спектров затруднено по техническим причинам. Этим объясняются небольшое количество экспериментальных данных по асимметричным молекулам, накопленных посредством ИК и микроволновой спектроскопии почти за 50 лет. Впервые методами микроволновой спектроскопии в 1962 году Лаубсер [2] измерил в диапазоне $20 \div 40$ ГГц частоты нескольких переходов, принадлежащих молекулам $C^{35}Cl_3F$ (переходы $J = 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6, 7 \rightarrow 8$), $C^{37}Cl_3F$ (переходы $J = 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$) и, используя эти данные, вычислил значения вращательной постоянной B для обеих симметричных форм молекул: $B = 2465.76 \pm 0.03$ МГц для $C^{35}Cl_3F$, $B = 2363.4 \pm 0.3$ МГц для $C^{37}Cl_3F$.

Он же измерил частоты ряда переходов типа $J_{k_1 k_{+1}} \rightarrow (J+1)_{k_1' k_{+1}'}$ (k, k' – квантовые числа вращательного состояния) для $J = 4, 5, 6, 7$ асимметричной молекулы $C^{35}Cl_2^{37}ClF$ и вычислил по этим данным значения вращательных постоянных $A = 2463.7 \pm 0.4$ МГц, $B = 2399.3 \pm 0.4$ МГц, $C = 1697 \pm 2$ МГц. Эти результаты позволили ему уточнить структуру молекулы. Работу [2] можно считать пионерской в изучении CCl_3F . Сверхтонкая структура для молекул CCl_3F для микроволновых спектров рассматривалась в [3]. Опираясь на данные работ [2, 3], Карпентер [4] существенно продвинулся в изучении симметричной формы $C^{35}Cl_3F$ и получил центробежные постоянные для этой молекулы. ИК спектры всех форм CCl_3F изучены авторами работы [5]. Ими были найдены приближенные значения вращательных постоянных A, B и C для асимметричной разновид-

ности $C^{35}Cl_2^{37}ClF$: $A = 0.082180(14)$ м⁻¹, $B = 0.080032(13)$ см⁻¹, $C = 0.056606(67)$ см⁻¹. Опираясь на данные работ [2-5], мы начали детальные исследования спектра молекул фреона-11, содержащих изотоп хлора ^{37}Cl в субмиллиметровом диапазоне длин волн.

2. Детали эксперимента

Запись спектров поглощения фреона-11 была проведена в диапазоне частот $122 \div 360$ ГГц с помощью ЛОВ-радиоспектрометра субмиллиметрового диапазона с синтезатором частоты. Применялась частотная модуляция опорного сигнала (30 МГц) в последнем кольце системы фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ). Детектирование сигнала осуществлялось кристаллическим детектором с точечным контактом. Чувствительность спектрометра с таким детектором при скорости записи спектра 0.5 МГц/с не превышала 10^{-6} см⁻¹. Этого недостаточно для записи слабых линий поглощения, принадлежащих переходам таких молекул, как $C^{35}Cl_2^{37}ClF$ или $C^{37}Cl_3F$. Поэтому были приняты меры, ведущие к увеличению соотношения сигнал/шум в записях спектров, а именно: охлаждение поглощающей ячейки до температуры $T \sim 200^\circ$ К и накопление сигнала путем многократных проходов выделенных участков спектра с последующим их суммированием в каждой частотной точке. Такой режим стал возможным благодаря четко работающей системе ФАПЧ спектрометра с компьютерным управлением по заданной программе. Запись серии самых слабых линий, принадлежащих переходу $60_K \rightarrow 61_K$ молекул $C^{37}Cl_3F$ показана на рисунке.

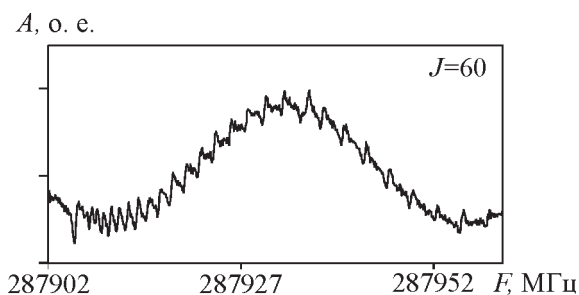


Рис. Фрагмент записи спектра поглощения для перехода $60_K \rightarrow 61_K$ молекул $C^{37}Cl_3F$

3. Результаты и обсуждение

Анализ вращательного спектра асимметричных волчков C³⁵Cl₂³⁷ClF и C³⁷Cl₂³⁵ClF производился с использованием гамильтониана Уотсона в *S*-редукции *I*'-представления:

$$\begin{aligned}
 H_r = & AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 - D_j J^4 - D_{JK} J^2 J_z^2 - \\
 & - D_K J_z^4 - d_1 J^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2 (J_+^4 + J_-^4) + \\
 & + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + \\
 & + h_1 J^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2 J^2 (J_+^4 + J_-^4) + \\
 & + h_3 (J_+^6 + J_-^6) + \dots
 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь *A*, *B*, *C* – вращательные постоянные; *D_J*, *D_{JK}*, *D_K*, *d₁*, *d₂* – центробежные константы четвертого порядка; *H_J*, *H_{JK}*, *H_{KJ}*, *H_K*, *h₁*, *h₂*, *h₃* – центробежные константы шестого порядка; *J*, *J_x*, *J_y* и *J_z* – полный угловой момент и его проекции на соответствующие оси; *J_±* = *J_x* ± *iJ_y* – операторы сдвига.

В анализе учитывались только линии с неразрешенной сверхтонкой структурой. Частичное проявление сверхтонкой структуры для линий с *K₊₁* близких по величине к *J* наблюдалось в области *J* ~ 40 ÷ 74. Такие мультиплеты не использовались в расчетах.

Обилие записанных в ходе эксперимента линий позволило исключить из обработки (с помощью метода наименьших квадратов) линии исследуемых молекул, частично перекрывающиеся с линиями других молекул, так как для этих линий частоты измерялись со значительными ошибками.

Немалую трудность представляла задача правильной идентификации переходов. Дело в том, что взятые из [5] значения *A*, *B* и *C* при решении прямой задачи, позволяли найти на оси частот только области сосредоточения главных массивов линий, принадлежащих некоторому переходу *J* → *J* + 1.

Постоянные четвертого порядка в первом приближении взяты по порядку величины такими же, как для симметричной молекулы. Это позволило получить картину спек-

ра, качественно близкую к расчетной. Дальнейшие попытки приблизить расчетный спектр к записанному сводились к вариациям значений *K₋₁* и *K₊₁* центробежных констант *D_J*, *D_{JK}*, *D_{KJ}*, *d₁*.

При правильной идентификации хотя бы небольшой группы переходов с различными правилами отбора удается решить обратную задачу спектроскопии. Ее решение обеспечивает вычисление набора констант высших порядков малости гамильтониана (1) (до шестого порядка включительно), наилучшим образом описывающего наблюдаемый спектр.

В этой задаче мы использовали программу Збигнева Кишеля (Zbigniew Kisiel*). Программа очень эффективна, проста в применении, обеспечивает быструю сходимости итерационного процесса, позволяет находить такие важные данные, как величины элементов матрицы корреляции и др.

Результаты измерений и расчетов представлены в табл. 1 и 2, а наборы молекулярных констант гамильтониана (1) для асимметричных волчков C³⁵Cl₂³⁷ClF и C³⁷Cl₂³⁵ClF приведены в табл. 3. Из 8-й и 16-й колонок табл. 1 и 2 видно, что для обеих разновидностей молекулы получено хорошее согласие наблюдаемых и расчетных значений частот линий поглощения для переходов с неразрешенной сверхтонкой структурой.

Впервые были найдены наборы центробежных констант первого и второго порядков, а также существенно уточнены значения вращательных постоянных *A*, *B* и *C*. Из табл. 3 видно, что для молекулы C³⁷Cl₂³⁵ClF получено меньше центробежных постоянных и значение стандартного среднеквадратичного отклонения несколько больше, чем для молекулы C³⁵Cl₂³⁷ClF. Обусловлено это тем, что интенсивность линий поглощения молекулы C³⁷Cl₂³⁵ClF примерно в три раза меньше, чем для молекулы C³⁵Cl₂³⁷ClF. Кроме того, нам не удалось записать спектр молекулы C³⁷Cl₂³⁵ClF для значений *J* > 73. Формально, при решении обратной задачи, введя тот же набор констант гамильтониана, что и для молекулы C³⁵Cl₂³⁷ClF, можно было бы получить такое

*<http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>

Таблица 1. Измеренные (*Obs*) и вычисленные (*Cal*) частоты в МГц вращательных переходов молекул $C^{35}Cl_2^{37}ClF$ в основном колебательном состоянии

J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal	J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal
25	23	2	24	22	2	122015.409	0.078	63	28	36	62	27	36	305812.976	-0.022
26	21	5	25	20	5	125587.394	0.023	63	27	37	62	26	37	305824.572	0.029
26	19	7	25	18	7	126095.564	-0.006	63	26	38	62	25	38	305835.616	-0.017
26	18	8	25	17	8	126185.128	-0.071	63	25	39	62	24	39	305846.292	-0.037
26	18	9	25	17	9	126232.820	0.012	63	24	40	62	23	40	305856.652	-0.031
26	16	10	25	15	10	126264.317	0.028	63	23	41	62	22	41	305866.724	-0.016
26	15	11	25	14	11	126287.222	-0.074	63	22	42	62	21	42	305876.476	-0.062
26	13	13	25	12	13	126318.349	0.011	63	21	43	62	20	43	305886.116	0.002
26	10	16	25	9	16	126345.660	-0.012	63	20	44	62	19	44	305895.408	-0.089
26	24	2	25	23	2	126944.390	-0.019	63	19	45	62	18	45	305904.724	0.008
62	39	23	61	38	23	300741.500	0.051	63	17	47	62	16	47	305922.816	0.060
62	38	24	61	37	24	300771.120	0.081	63	15	49	62	14	49	305940.400	-0.001
62	37	25	61	36	25	300797.445	0.024	63	13	51	62	12	51	305957.748	-0.039
62	36	26	61	35	26	300821.100	-0.037	63	11	53	62	10	53	305975.028	0.003
62	35	27	61	34	27	300842.620	-0.002	63	58	5	62	57	5	307503.013	-0.013
62	34	28	61	33	28	300862.250	0.027	63	59	4	62	58	4	307956.187	0.005
62	33	29	61	32	29	300880.250	0.026	63	60	3	62	59	3	308404.800	0.003
62	32	30	61	31	30	300896.900	0.039	63	61	2	62	60	2	308850.584	-0.007
62	31	31	61	30	31	300912.350	0.022	64	53	11	63	52	11	308860.461	-0.080
62	30	32	61	29	32	300926.805	0.015	67	38	29	66	37	29	325030.150	0.089
62	29	33	61	28	33	300940.400	0.017	67	36	31	66	35	31	325069.530	0.048
62	28	34	61	27	34	300953.250	0.025	67	35	32	66	34	32	325087.160	0.034
62	27	35	61	26	35	300965.450	0.034	67	34	33	66	33	33	325103.670	0.029
62	26	36	61	25	36	300977.050	0.009	67	33	34	66	32	34	325119.170	-0.006
62	25	37	61	24	37	300988.175	0.001	67	32	35	66	31	35	325133.890	0.028
62	24	38	61	23	38	300998.880	-0.000	67	31	36	66	30	36	325147.770	-0.037
62	23	39	61	22	39	301009.200	-0.015	67	30	37	66	29	37	325161.080	-0.026
62	22	40	61	21	40	301019.175	-0.052	67	29	38	66	28	38	325173.855	0.014
62	21	41	61	20	41	301028.975	0.015	67	28	39	66	27	39	325186.105	0.022
62	20	42	61	19	42	301038.477	0.027	67	27	40	66	26	40	325197.910	0.016
62	19	43	61	18	43	301047.750	0.018	67	26	41	66	25	41	325209.325	-0.003
62	18	44	61	17	44	301056.850	0.015	67	25	42	66	24	42	325220.450	0.014
62	17	45	61	16	45	301065.810	0.026	67	24	43	66	23	43	325231.290	0.033
62	16	46	61	15	46	301074.580	-0.024	67	23	44	66	22	44	325241.870	0.041
62	15	47	61	14	47	301083.360	0.044	70	62	9	69	61	9	340438.682	-0.080
62	14	48	61	13	48	301091.850	-0.087	70	64	6	69	63	6	341375.557	0.008
62	54	8	61	53	8	301158.296	0.005	71	58	13	70	57	13	342145.561	-0.024
62	54	9	61	53	9	301172.339	0.017	70	66	5	69	65	5	342280.910	-0.008
62	57	5	61	56	5	302596.030	-0.018	70	67	4	69	66	4	342727.834	-0.001
63	42	22	62	41	22	305531.823	-0.001	71	59	12	70	58	12	342740.764	0.020
63	41	23	62	40	23	305566.971	-0.015	71	56	15	70	55	15	343085.554	0.006
63	54	10	62	53	10	305585.431	0.061	70	68	3	69	67	3	343172.647	0.007
63	40	24	62	39	24	305598.025	0.003	71	58	14	70	57	14	343277.862	-0.000
63	39	25	62	38	25	305625.665	0.000	71	57	15	70	56	15	343328.876	0.024
63	38	26	62	37	26	305650.483	-0.009	71	55	16	70	54	16	343436.831	-0.002
63	37	27	62	36	27	305672.938	-0.025	71	59	13	70	58	13	343451.680	-0.037
63	36	28	62	35	28	305693.447	0.000	71	56	16	70	55	16	343480.887	0.001
63	35	29	62	34	29	305712.202	-0.039	70	69	2	69	68	2	343616.167	0.002
63	34	30	62	33	30	305729.552	-0.045	71	54	17	70	53	17	343627.853	-0.008
63	33	31	62	32	31	305745.684	-0.035	71	55	17	70	54	17	343633.883	-0.007
63	32	32	62	31	32	305760.832	0.052	70	70	1	69	69	1	344059.029	0.011
63	31	33	62	30	33	305774.932	0.008	71	70	1	70	69	1	348516.246	-0.010
63	30	34	62	29	34	305788.248	-0.025	72	54	18	71	53	18	348553.305	-0.027
63	29	35	62	28	35	305800.888	-0.047	72	55	18	71	54	18	348554.362	-0.034

Таблица 1. (Продолжение)

J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal	J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal
72	53	19	71	52	19	348661.545	0.054	72	28	45	71	27	45	349417.040	0.055
72	53	20	71	52	20	348749.090	-0.093	72	27	46	71	26	46	349428.646	-0.013
72	52	21	71	51	21	348822.285	-0.007	72	26	47	71	25	47	349440.099	-0.015
72	51	22	71	50	22	348884.375	-0.057	72	25	48	71	24	48	349451.399	0.018
72	50	23	71	49	23	348938.005	-0.026	72	24	49	71	23	49	349462.496	0.013
72	49	24	71	48	24	348984.840	0.009	72	23	50	71	22	50	349473.429	-0.017
72	48	25	71	47	25	349026.130	0.005	72	21	51	71	20	51	349484.380	0.087
72	45	28	71	44	28	349125.710	-0.071	73	64	9	72	63	9	354661.893	0.043
72	44	29	71	43	29	349152.960	-0.027	73	64	10	72	63	10	354663.838	0.059
72	43	30	71	42	30	349177.915	-0.012	73	65	9	72	64	9	355147.700	-0.025
72	42	31	71	41	31	349200.895	-0.033	73	66	7	72	65	7	355617.355	0.043
72	41	32	71	40	32	349222.225	-0.035	73	67	6	72	66	6	356077.280	-0.024
72	40	33	71	39	33	349242.213	0.062	73	68	5	72	67	5	356530.866	0.008
72	62	11	71	61	11	349254.930	0.092	74	61	13	73	60	13	356774.354	-0.004
72	39	34	71	38	34	349260.773	-0.016	73	69	4	72	68	4	356980.099	0.019
72	38	35	71	37	35	349278.305	-0.035	74	59	15	73	58	15	357165.398	0.010
72	37	36	71	36	36	349294.986	0.044	73	70	3	72	69	3	357426.395	-0.006
72	36	37	71	35	37	349310.741	0.028	73	71	3	72	70	3	357870.818	-0.014
72	35	38	71	34	38	349325.747	-0.009	74	62	13	73	61	13	358079.145	-0.064
72	34	39	71	33	39	349340.230	0.066	74	56	18	73	55	18	358133.366	0.031
72	33	40	71	32	40	349353.995	-0.016	74	57	18	73	56	18	358135.930	0.022
72	32	41	71	31	41	349367.379	0.011	73	72	1	72	71	1	358314.106	0.003
72	31	42	71	30	42	349380.298	0.004	74	63	11	73	62	11	358470.140	0.004
72	30	43	71	29	43	349392.824	-0.016	74	63	12	73	62	12	358552.780	-0.055
72	29	44	71	28	44	349405.044	-0.013								

Примечание. Obs–Cal – разница между экспериментально измеренным значением частоты перехода (Obs) и расчетным (Cal). J' , K'_{-1} , K'_{+1} , J'' , K''_{-1} , K''_{+1} – квантовые числа вращательного перехода.

Таблица 2. Измеренные (Obs) и вычисленные (Cal) частоты в МГц вращательных переходов молекул C³⁷Cl₂³⁵ClF в основном колебательном состоянии

J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal	J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal
47	44	3	46	43	3	226609.953	-0.019	48	30	18	47	29	18	229679.274	-0.016
47	45	2	46	44	2	227056.980	-0.014	48	29	19	47	28	19	229706.435	-0.015
47	46	1	46	45	1	227500.237	0.037	48	28	20	47	27	20	229729.773	-0.013
47	47	0	46	46	0	227941.597	0.073	48	27	21	47	26	21	229750.072	-0.009
48	40	8	47	39	8	228629.193	0.015	48	26	22	47	25	22	229767.896	-0.028
48	39	10	47	38	10	229163.030	0.010	48	25	23	47	24	23	229783.800	0.029
48	38	11	47	37	11	229221.266	-0.016	48	24	24	47	23	24	229797.959	-0.014
48	40	9	47	39	9	229278.011	-0.019	48	23	25	47	22	25	229810.810	-0.004
48	36	12	47	35	12	229317.696	0.031	48	22	26	47	21	26	229822.507	-0.010
48	37	12	47	36	12	229331.054	-0.076	48	21	27	47	20	27	229833.264	-0.003
48	35	13	47	34	13	229426.666	0.011	48	20	28	47	19	28	229843.231	0.018
48	36	13	47	35	13	229428.094	0.054	48	19	29	47	18	29	229852.436	-0.039
48	34	14	47	33	14	229503.215	0.063	48	18	30	47	17	30	229861.172	0.012
48	33	15	47	32	15	229561.881	-0.030	48	17	31	47	16	31	229869.350	-0.001
48	32	16	47	31	16	229608.842	0.004	48	16	32	47	15	32	229877.142	0.019
48	31	17	47	30	17	229647.225	-0.021	48	15	33	47	14	33	229884.516	-0.017

Таблица 2. (Продолжение)

J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal	J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal
48	14	34	47	13	34	229891.633	-0.006	65	41	24	64	40	24	310808.491	0.036
48	13	35	47	12	35	229898.473	-0.009	65	40	25	64	39	25	310838.728	0.042
48	9	39	47	8	39	229923.950	0.010	65	39	26	64	38	26	310865.830	0.047
48	8	40	47	7	40	229929.953	-0.008	65	38	27	64	37	27	310890.250	-0.011
48	4	44	47	3	44	229953.222	-0.059	65	37	28	64	36	28	310912.545	0.012
48	42	7	47	41	7	230064.899	-0.091	65	36	29	64	35	29	310932.918	-0.013
48	45	3	47	44	3	231456.924	-0.023	65	35	30	64	34	30	310951.744	0.010
56	41	15	55	40	15	267572.403	0.073	65	34	31	64	33	31	310969.127	-0.039
56	40	16	55	39	16	267653.042	0.039	65	33	32	64	32	32	310985.336	-0.085
56	39	17	55	38	17	267717.220	0.035	65	32	33	64	31	33	311000.651	-0.007
56	38	18	55	37	18	267769.825	0.074	65	31	34	64	30	34	311014.999	-0.014
56	37	19	55	36	19	267813.710	0.022	65	30	35	64	29	35	311028.541	-0.061
56	36	20	55	35	20	267850.991	-0.018	65	29	36	64	28	36	311041.465	-0.060
56	35	21	55	34	21	267883.145	-0.001	65	28	37	64	27	37	311053.840	-0.026
56	34	22	55	33	22	267911.132	-0.015	65	27	38	64	26	38	311065.717	0.015
56	33	23	55	32	23	267935.806	0.004	65	26	39	64	25	39	311077.090	-0.004
56	32	24	55	31	24	267957.744	0.028	65	25	40	64	24	40	311088.067	-0.034
56	31	25	55	30	25	267977.360	-0.004	65	24	41	64	23	41	311098.752	-0.020
56	30	26	55	29	26	267995.131	0.006	65	23	42	64	22	42	311109.122	-0.029
56	29	27	55	28	27	268011.310	0.010	65	22	43	64	21	43	311119.210	-0.064
56	28	28	55	27	28	268026.115	-0.020	65	21	44	64	20	44	311129.125	-0.053
56	27	29	55	26	29	268039.827	-0.006	65	20	45	64	19	45	311138.905	0.013
56	26	30	55	25	30	268052.503	-0.058	65	19	46	64	18	46	311148.442	0.000
56	25	31	55	24	31	268064.422	-0.038	65	18	47	64	17	47	311157.898	0.045
56	24	32	55	23	32	268075.646	0.000	65	17	48	64	16	48	311167.117	-0.029
56	23	33	55	22	33	268086.185	-0.033	65	16	49	64	15	49	311176.378	0.036
56	22	34	55	21	34	268096.215	-0.046	65	15	50	64	14	50	311185.475	0.018
56	21	35	55	20	35	268105.819	-0.029	65	14	51	64	13	51	311194.555	0.049
56	20	36	55	19	36	268114.971	-0.069	65	13	52	64	12	52	311203.448	-0.056
56	19	37	55	18	37	268123.921	0.028	65	12	53	64	11	53	311212.565	0.099
56	18	38	55	17	38	268132.409	-0.041	65	5	61	64	4	61	311284.059	0.067
56	17	39	55	16	39	268140.770	0.015	65	57	8	64	56	8	311463.243	-0.002
56	16	40	55	15	40	268148.843	0.001	65	57	9	64	56	9	311467.684	0.016
56	15	41	55	14	41	268156.757	0.015	68	43	25	67	42	25	325105.609	0.059
56	14	42	55	13	42	268164.490	0.007	68	41	27	67	40	27	325164.327	-0.018
56	13	43	55	12	43	268172.043	-0.046	68	40	28	67	39	28	325189.629	-0.006
57	23	34	56	22	34	272868.419	0.021	68	39	29	67	38	29	325212.789	0.047
57	22	35	56	21	35	272878.392	0.014	68	38	30	67	37	30	325234.026	0.038
57	21	36	56	20	36	272887.912	-0.026	68	37	31	67	36	31	325253.654	0.015
57	20	37	56	19	37	272897.151	0.015	68	35	33	67	34	33	325288.985	-0.025
57	19	38	56	18	38	272906.036	0.017	68	34	34	67	33	34	325305.071	-0.003
57	18	39	56	17	39	272914.658	0.027	68	32	36	67	31	36	325334.582	-0.052
57	16	41	56	15	41	272931.168	-0.017	68	31	37	67	30	37	325348.379	0.034
57	15	42	56	14	42	272939.246	0.054	68	30	38	67	29	38	325361.420	-0.040
57	14	43	56	13	43	272947.098	0.046	68	29	39	67	28	39	325374.057	0.000
57	13	44	56	12	44	272954.741	-0.046	68	28	40	67	27	40	325386.190	-0.006
57	12	45	56	11	45	272962.475	0.054	68	27	41	67	26	41	325397.903	-0.035
58	47	11	57	46	11	275774.830	-0.021	68	26	42	67	25	42	325409.260	-0.072
63	52	12	62	51	12	300533.784	0.054	68	25	43	67	24	43	325420.356	-0.066
64	63	1	63	62	1	309810.198	0.013	68	23	45	67	22	45	325441.806	-0.035
65	45	20	64	44	20	310640.038	0.045	68	22	46	67	21	46	325452.184	-0.052
65	44	21	64	43	21	310691.566	0.077	68	21	47	67	20	47	325462.448	-0.012
65	43	22	64	42	22	310735.865	0.047	68	20	48	67	19	48	325472.543	0.005
65	42	23	64	41	23	310774.524	0.080	68	59	10	67	58	10	325494.638	0.046

Таблица 2. (Продолжение)

J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal	J'	K'_{-1}	K'_{+1}	J''	K''_{-1}	K''_{+1}	Obs	Obs – Cal
68	17	51	67	16	51	325502.146	0.048	69	17	52	68	16	52	330279.596	0.013
68	16	52	67	15	52	325511.868	0.080	69	12	57	68	11	57	330328.622	0.060
68	15	53	67	14	53	325521.392	-0.030	69	60	10	68	59	10	330334.690	-0.020
68	13	55	67	12	55	325540.514	-0.063	69	9	60	68	8	60	330357.851	0.030
69	38	31	68	37	31	330013.070	-0.024	73	27	46	72	26	46	349274.553	-0.091
69	36	33	68	35	33	330049.871	0.035	73	24	49	72	23	49	349309.144	-0.002
69	35	34	68	34	34	330066.486	-0.016	73	22	51	72	21	51	349331.275	-0.072
69	32	37	68	31	37	330111.289	-0.038	73	21	52	72	20	52	349342.256	-0.019
69	31	38	68	30	38	330124.863	-0.030	73	19	54	72	18	54	349363.842	-0.037
69	28	41	68	27	41	330162.512	-0.052	73	16	57	72	15	57	349395.961	0.081
69	27	42	68	26	42	330174.265	-0.048	73	15	58	72	14	58	349406.567	0.076
69	24	45	68	23	45	330207.726	-0.061	73	11	62	72	10	62	349448.982	0.053
69	23	46	68	22	46	330218.475	-0.001	73	64	9	72	63	9	349683.856	-0.000
69	22	47	68	21	47	330229.021	0.038								

Примечание. Obs – Cal – разница между экспериментально измеренным значением частоты перехода (Obs) и расчетным (Cal). J' , K'_{-1} , K'_{+1} , J'' , K''_{-1} , K''_{+1} – квантовые числа вращательного перехода.

Таблица 3. Спектроскопические константы для основного колебательного состояния молекул $C^{35}Cl_2^{37}ClF$ и $C^{37}Cl_2^{35}ClF$

Параметры	$C^{35}Cl_2^{37}ClF$	$C^{37}Cl_2^{35}ClF$
A , МГц	2463.63246(86)	2429.2729(10)
B , МГц	2399.36384(70)	2365.23871(53)
C , МГц	1695.289(11)	1664.187(13)
D_J , кГц	0.20752(27)	0.213358(74)
D_{JK} , кГц	0.2773(11)	0.21208(35)
D_K , кГц	-0.02609(97)	0.03283(35)
d_1 , кГц	-0.115925(71)	-0.111215(28)
H_J , Гц	-0.00499(17)	–
H_{JK} , Гц	0.00050(12)	–
H_{KJ} , Гц	0.00462(25)	0.000406(36)
h_1 , Гц	0.00609(22)	–
h_2 , Гц	-0.00439(16)	–
h_3 , Гц	0.000892(32)	–
σ , МГц	0.037641	0.040833

же среднеквадратичное отклонение. Однако достоверность значений констант H_J , H_{JK} , h_1 , h_2 , h_3 в этом случае была бы неудовлетворительной, о чем свидетельствовала таблица вычисленных нами коэффициентов корреляции между H_{KJ} и всеми остальными параметрами

(значения коэффициентов корреляции более ± 0.99). Поэтому практически без ущерба для точности расчета спектра, параметры H_J , H_{JK} , h_1 , h_2 , h_3 были отброшены и оставлены только достоверно определенные значения постоянных.

Анализ вращательного спектра симметричной молекулы $C^{37}Cl_3F$ в диапазоне субмиллиметровых длин волн был затруднен, как уже упоминалось, в первую очередь из-за малой интенсивности спектра этой молекулы в естественной смеси газа. Выделить этот спектр из шумов удалось только в условиях глубокого охлаждения ячейки и длительного машинного накопления сигнала поглощения. Молекула $C^{37}Cl_3F$ – симметричный волчок и идентификация по значениям K не должна вызывать затруднений в сериях линий, определяющих переход $J_K \rightarrow (J+1)_K$, если известно J . Однако ввиду малости значения константы D_{JK} для малых значений квантового числа K в записях наблюдалось почти полное слияние линий, так что отсчет значений K от нуля был затруднен. Отсчет со стороны наибольшего значения $K = J$ также был невозможен. Эта линия и ближайшие ее соседи с $K < J$ проявляли сверхтонкое расщепление и тонули в

шумах. Группа линий со значениями K , при которых линии хорошо разрешены, могла быть удовлетворительно рассчитана с ошибкой $\Delta K = \pm 2$. Правильную идентификацию удалось получить, только увеличив соотношение сигнал/шум настолько, что проявилось отличие в интенсивностях линий, обусловленное статистикой ядерного спина атомов хлора. Так, линии поглощения со значениями K , кратными 3 и 2 имели заметно большую интенсивность, и это обстоятельство позволило точно идентифицировать переходы.

Частоты линий поглощения симметричного волчка в основном состоянии вычислялись с применением известного соотношения:

$$\begin{aligned} \nu = & 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 + \\ & + 2H_J(J+1)^3 \left(3(J+1)^2 + 1 \right) + 4H_{JK}(J+1)^3 K^2 + \\ & + 2H_{KJ}(J+1)K^4 + \dots + \Delta\nu_{hfs}, \end{aligned} \quad (2)$$

где B – вращательная постоянная; D_J , D_{JK} , H_J , H_{JK} , H_{KJ} – центробежные постоянные; $\Delta\nu_{hfs}$ – сдвиг линий, обусловленный квадрупольным расщеплением. В нашем анализе величина $\Delta\nu_{hfs}$ не учитывалась.

Результаты исследования спектра симметричной молекулы $C^{37}Cl_3F$ приведены в табл. 4, а набор вращательных и центробежных констант, описывающих ее спектр, – в табл. 5. В табл. 5 для сравнения даны значения соответствующих констант для симметричной молекулы $C^{35}Cl_3F$ [1].

Найденный набор вращательных постоянных для различных изотопных разновидностей молекул CCl_3F позволил нам существенно уточнить данные о структуре этой молекулы. Молекулы $C^{35}Cl_3F$ и $C^{37}Cl_3F$ – сплюснутые симметричные волчки, для которых главные моменты тензора инерции в молекулярной системе координат (a , b , c) удовлетворяют соотношению: $I_c > I_b = I_a$. Такие молекулы представляют собой правильную трехгранную пирамиду (основание составляют атомы хлора, в вершине располагается

атом углерода) с атомом фтора, находящимся на оси симметрии c . Размер такой пирамиды однозначно определяется тремя параметрами: усредненными значениями длин связей l_{C-F} , l_{C-Cl} и углом $\angle Cl-C-Cl$.

Эти параметры могут быть определены, если в основном колебательном состоянии известны вращательные постоянные молекул: A , B и C – величины, обратно пропорциональные соответствующим моментам инерции. Однако по чисто вращательным спектрам для симметричных волчков величина C не определяется и, следовательно, структура не может быть установлена.

Замена одного или двух атомов хлора его изотопом (замены типа $^{35}Cl \rightarrow ^{37}Cl$ или наоборот) приводят к нарушению симметрии молекулы, при этом все три главных момента тензора инерции становятся различными. Следовательно, вращательные переходы для асимметричных форм молекулы CCl_3F позволяют найти два независимых набора вращательных постоянных A , B , C и соответственно, опираясь на постулаты теории изотопозамещения, найти структуру молекулы CCl_3F .

Заметим, что впервые, довольно грубо, структура молекул CCl_3F была установлена авторами работы [6] методом дифракции электронов. Эти данные отражены во второй колонке табл. 6. Следующий шаг по уточнению структуры CCl_3F сделал Лаубсер [2], которому удалось определить значение величины C для асимметричных форм молекулы CCl_3F . Найденные в [2] параметры структуры CCl_3F представлены в третьей колонке табл. 6. Видно, что повышена точность определения значений длин связей l_{C-F} , l_{C-Cl} , но угол $\angle Cl-C-Cl$ был найден с большой погрешностью. Наши результаты, базирующиеся на всех значениях A , B и C для четырех изотопических разновидностей молекул CCl_3F , позволили найти структуру с гораздо большей точностью (см. четвертую колонку табл. 6).

Используя уточненную структуру молекул CCl_3F , можно найти приближенные значения C для двух симметричных форм: $C = 1727.17$ МГц для $C^{35}Cl_3F$ и $C = 1633.86$ МГц для $C^{37}Cl_3F$.

Таблица 4. Измеренные (*Obs*) и вычисленные (*Cal*) частоты в МГц вращательных переходов молекул $C^{37}Cl_3F$ в основном колебательном состоянии

<i>J</i>	<i>K</i>	Obs	Obs – Cal	<i>J</i>	<i>K</i>	Obs	Obs – Cal
59	4	283199.114	-0.008	60	30	287955.607	-0.014
59	5	283199.623	0.008	60	31	287959.025	0.003
59	6	283200.237	0.020	60	32	287962.494	-0.042
59	7	283200.949	0.020	60	33	287966.178	0.017
59	8	283201.746	-0.004	60	34	287969.939	0.041
59	9	283202.702	0.021	60	35	287973.764	0.018
59	10	283203.751	0.029	60	36	287977.631	-0.076
59	11	283204.873	0.001	60	37	287981.792	0.011
59	12	283206.095	-0.036	60	42	288003.843	0.013
59	13	283207.510	0.009	60	43	288008.563	-0.015
59	14	283208.987	0.007	60	44	288013.416	-0.021
59	15	283210.578	0.010	61	5	292613.448	-0.074
59	16	283212.280	0.013	61	6	292614.155	0.011
59	17	283214.055	-0.020	61	7	292614.888	0.010
59	18	283216.011	0.019	61	8	292615.731	0.004
59	19	283218.015	-0.004	61	9	292616.702	0.014
59	20	283220.176	0.020	61	10	292617.761	-0.002
59	21	283222.389	-0.014	61	11	292619.009	0.059
59	23	283227.240	0.014	61	12	292620.247	-0.004
59	24	283229.819	0.017	61	13	292621.661	-0.004
59	25	283232.470	-0.018	61	14	292623.226	0.033
59	26	283235.257	-0.027	61	15	292624.813	-0.020
59	27	283238.197	0.007	61	16	292626.578	-0.009
59	28	283241.151	-0.055	61	17	292628.437	-0.017
59	29	283244.378	0.045	61	18	292630.428	-0.007
59	30	283247.606	0.038	61	19	292632.513	-0.015
59	31	283250.862	-0.053	61	20	292634.726	-0.009
59	32	283254.363	-0.007	61	21	292637.049	-0.006
59	33	283258.002	0.065	61	22	292639.482	-0.007
59	34	283261.652	0.039	61	23	292642.041	0.005
60	6	287907.446	-0.050	61	24	292644.682	-0.014
60	7	287908.188	-0.031	61	25	292647.446	-0.025
60	8	287909.061	0.007	61	26	292650.358	0.000
60	9	287910.006	0.006	61	27	292653.337	-0.022
60	10	287911.076	0.018	61	28	292656.453	-0.021
60	11	287912.216	-0.011	61	29	292659.717	0.015
60	12	287913.503	-0.004	61	30	292663.085	0.042
60	14	287916.438	0.036	61	31	292666.450	-0.050
60	15	287917.975	-0.041	61	32	292670.096	0.028
60	16	287919.761	0.019	62	4	297318.981	-0.020
60	17	287921.602	0.022	62	5	297319.496	-0.022
60	18	287923.573	0.044	62	6	297320.155	0.005
60	19	287925.589	0.000	62	7	297320.905	0.008
60	20	287927.755	-0.006	62	8	297321.747	-0.011
60	21	287930.052	0.007	62	9	297322.727	-0.008
60	22	287932.439	0.000	62	10	297323.824	-0.002
60	23	287935.005	0.059	62	11	297325.026	-0.007
60	24	287937.576	0.011	62	12	297326.340	-0.014
60	25	287940.273	-0.022	62	13	297327.794	0.003
60	26	287943.081	-0.055	62	14	297329.331	-0.011
60	27	287946.101	0.011	62	15	297330.995	-0.014
60	28	287949.121	-0.035	62	16	297332.759	-0.031
60	29	287952.334	0.002	62	18	297336.700	0.002

Таблица 4. (Продолжение)

<i>J</i>	<i>K</i>	Obs	Obs – Cal	<i>J</i>	<i>K</i>	Obs	Obs – Cal
62	19	297338.836	0.011	63	14	302034.887	0.048
62	20	297341.006	-0.061	63	15	302036.544	0.012
62	21	297343.462	0.038	63	16	302038.301	-0.041
62	22	297345.880	-0.015	63	17	302040.254	-0.014
62	23	297348.484	0.001	63	18	302042.308	-0.002
62	24	297351.175	-0.011	63	19	302044.474	0.004
62	25	297353.962	-0.042	63	20	302046.784	0.038
62	26	297356.907	-0.030	63	21	302049.189	0.049
62	27	297359.989	0.003	63	22	302051.640	-0.011
62	28	297363.121	-0.028	63	23	302054.324	0.046
62	29	297366.420	-0.008	63	24	302056.959	-0.064
62	30	297369.830	0.006	63	25	302059.917	0.033
62	31	297373.333	-0.001	63	26	302062.850	-0.014
62	32	297376.977	0.018	63	27	302065.938	-0.021
62	33	297380.671	-0.030	63	28	302069.224	0.051
62	34	297384.488	-0.070	63	29	302072.531	0.028
62	35	297388.537	0.007	65	7	311434.969	-0.030
62	36	297392.625	0.006	65	8	311435.915	0.015
62	37	297396.818	-0.005	65	9	311436.954	0.031
62	38	297401.065	-0.078	65	11	311439.349	0.022
62	42	297419.621	0.038	65	13	311442.213	-0.001
63	4	302024.308	-0.029	65	14	311443.883	0.045
63	5	302024.822	-0.040	65	15	311445.581	-0.001
63	6	302025.498	-0.006	65	16	311447.375	-0.072
63	7	302026.273	0.010	65	17	311449.414	-0.018
63	8	302027.117	-0.021	65	18	311451.576	0.039
63	9	302028.126	-0.003	65	19	311453.689	-0.074
63	10	302029.301	0.063	65	20	311456.114	0.005
63	11	302030.443	-0.021	65	22	311461.184	0.020
63	12	302031.819	0.013	65	26	311472.753	0.034
63	13	302033.280	0.016	65	27	311475.836	-0.074

Примечание. Obs – Cal – разница между экспериментально измеренным значением частоты перехода (Obs) и расчетным (Cal). *J, K* – квантовые числа вращательного перехода.

Таблица 5. Спектроскопические константы для основного колебательного состояния молекул $C^{35}Cl_3F$ и $C^{37}Cl_3F$

Параметры	$C^{35}Cl_3F$	$C^{37}Cl_3F$
B , МГц	2465.81987(19)	2363.08849(46)
D_J , кГц	0.462761(49)	0.430986(58)
D_{JK} , кГц	-0.471272(93)	-0.46031(97)
H_J , мГц	0.634(42)	–
H_{JK} , мГц	-0.585(11)	-0.559(122)
H_{KJ} , мГц	0.738(11)	0.452(74)
σ , МГц	0.0271	0.0296

Таблица 6. Структурные параметры молекулы CCl_3F .

Параметры	Из [6]	Из [2]	Наши
l_{C-F} , Å	1.40(4)	1.362(3)	1.3027(1)
l_{C-Cl} , Å	1.76(2)	1.754(1)	1.7714(1)
ρ_{C-Cl} , °	111.5(10)	111.0(3)	109.47 (1)

4. Заключение

Итогом настоящей работы стало определение параметров вращательного гамильтониана, дающего возможность описать наблюдае-

мый в субмиллиметровом диапазоне спектр поглощения асимметричных форм молекул CCl_3F ($\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClF}$ и $\text{C}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{ClF}$), а также молекулярных постоянных, необходимых для адекватного описания спектра симметричной молекулы $\text{C}^{37}\text{Cl}_3\text{F}$ с точностью до $30 \div 50$ кГц. Аналогичные данные по другой симметричной форме $\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{F}$ были представлены нами ранее [1]. Таким образом, на уровне современных требований завершено исследование вращательного спектра основного состояния всех изотопических (по хлору) разновидностей молекулы CCl_3F .

Найденные, а также существенно уточненные вращательные постоянные всех четырех разновидностей молекулы CCl_3F позволили уточнить параметры ее структуры.

Полученные данные будут полезны для учета вклада молекул фреона-11 в процессы, ведущие к разрушению озонового слоя Земли, а также при расчете сценариев глобального потепления. Они потребуются при анализе ИК вращательно-колебательных спектров высокого разрешения и для расчетов силового поля молекул CCl_3F .

Авторы благодарны З. Кишелю за предоставленную возможность воспользоваться его программами для анализа спектров асимметричных волчков и расчета структуры молекул. Это исследование выполнено при финансовой поддержке INTAS-UA-95-187.

Литература

1. В. Г. Герасимов, С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, М. Н. Ефименко, А. А. Катрич. Радиофизика и радиоастрономия. 1999, **4**, №2, с. 178-183.
2. J. H. N. Loubser. J. Chem. Phys. 1962, **36**, pp. 2808-2809.
3. A. A. Wolf, Q. Williams, T. L. Weatherly. J. Chem. Phys. 1967, **47**, pp. 5101-5109.
4. J. H. Carpenter, P. J. Seo, D. H. Whiffen. J. Molec. Spectrosc. 1987, **123**, pp. 187-196.
5. M. Snels, A. Beil, H. Hollenstein, M. Quack, U. Schmitt, F. D'Amato. J. Chem. Phys. 1995, **103**, pp. 8846-8853.
6. L. O. Brockway. J. Phys. Chem. 1937, **41**, pp. 747.

Spectroscopy of Freons: Submillimeter Wave Rotational Spectra of the ^{37}Cl Isotomers of the CCl_3F (CFC-11) Molecule

V. G. Gerasimov, S. F. Dyubko,
V. A. Efremov, M. N. Efimenko,
A. A. Katrich

The frequencies of the 492 absorption lines of the ^{37}Cl isotomers of the CFC-11 were measured in the frequency range from 122 to 360 GHz. The sets of the rotational and centrifugal distortion constants were obtained for the rotational spectra of the $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClF}$, $\text{C}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{ClF}$, $\text{C}^{37}\text{Cl}_3\text{F}$ molecules in the ground vibrational states. The structural parameters of the CCl_3F molecule were refined.