

## Спектроскопия фреонов: субмиллиметровый вращательный спектр молекул $C^{35}Cl_3F$ (фреон-11) в дважды вырожденном возбужденном колебательном состоянии $\nu_6$ с квантовым числом $\nu = 1$

В. Г. Герасимов, С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, 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 2 октября 2001 г.*

В диапазоне частот  $226.5 \div 349.6$  ГГц идентифицированы переходы и измерены частоты 168 линий резонансного поглощения молекул  $C^{35}Cl_3F$  в дважды вырожденном колебательном состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $\nu=1$  в диапазоне вращательных квантовых чисел  $J = 45 \div 70$  и  $Kl - 1 = 0, \dots, \pm 63$ . Найдены наборы молекулярных констант для описания вращательного спектра этих молекул в указанном диапазоне частот с точностью  $\pm 40$  кГц.

У діапазоні частот  $226.5 \div 349.6$  ГГц ідентифіковано переходи та обмірено частоти 168 ліній резонансного поглинання молекул  $C^{35}Cl_3F$  у двічі виродженому коливальному стані  $\nu_6$  з квантовим числом  $\nu=1$  у діапазоні квантових чисел  $J = 45 \div 70$  і  $Kl - 1 = 0, \dots, \pm 63$ . Знайдено набори молекулярних констант для опису обертового спектра цих молекул в указаному діапазоні частот із точністю  $\pm 40$  кГц.

### 1. Введение

Настоящая статья продолжает исследование чисто вращательных спектров молекул фреона-11 ( $CCl_3F$ ). В предыдущих работах [1, 2] нами изучались спектры поглощения симметричных ( $C^{35}Cl_3F$ ,  $C^{37}Cl_3F$ ) и асимметричных ( $C^{35}Cl_2^{37}ClF$ ,  $C^{37}Cl_2^{35}ClF$ ) форм молекул фреона-11 в основном колебательном состоянии. В статье представлены результаты экспериментального и теоретического исследования вращательного спектра молекул  $C^{35}Cl_3F$  в дважды вырожденном возбужденном колебательном состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $\nu=1$ . Колебательная частота  $\nu_6$ -моды равна  $241 \text{ см}^{-1}$  [3]. Столь низкое ее значение обуславливает высокую тепловую заселенность состояния  $\nu_6$ . Интенсивность чисто вращательных линий в этом колебательном состоянии

всего в  $2 \div 3$  раза меньше интенсивности линий поглощения молекул  $C^{35}Cl_3F$  в основном колебательном состоянии, и следовательно, они не могут быть проигнорированы, когда речь идет об исследованиях вращательного спектра поглощения в обычных условиях наблюдения. Расчет вращательного спектра этих молекул в колебательном состоянии  $\nu_6$  в сочетании с ранее полученными данными для основного колебательного состояния и данными лазерной диодной ИК спектроскопии делает возможным высокоточный анализ ИК полосы поглощения  $C^{35}Cl_3F$  в колебательном состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $\nu=1$ .

Изучение вращательного спектра молекул  $C^{35}Cl_3F$  в колебательном состоянии  $\nu_6$  ( $\nu=1$ ) в сантиметровом диапазоне и длинноволновой области миллиметрового диапазона затруднено ярко выраженной сверхтонкой струк-

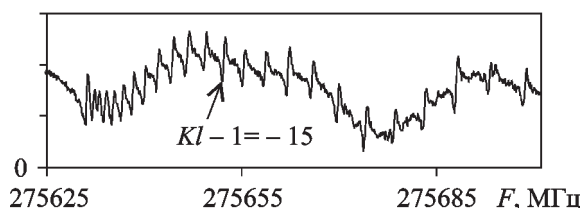
турой вращательных переходов, поэтому принятые до последнего времени исследования нельзя назвать успешными. Наиболее результативной, несомненно, следует считать работу Карпентера и др. [4]. Эти авторы выполнили эксперимент на более высоких частотах, вплоть до 177 ГГц, наблюдали много линий поглощения, измерили их частоты, идентифицировали и в конечном итоге получили набор молекулярных констант, описывающих вращательный спектр  $\nu_6$ -состояния со стандартной ошибкой 0.211 МГц.

Однако попытки использовать приводимый в работе [4] набор констант для расчета вращательного спектра состояния  $\nu_6$  в субмиллиметровом диапазоне частот ведут к столь сильным расхождениям расчетных и измеренных значений частот линий поглощения, что затруднена даже идентификация линий. Это побудило нас к постановке соответствующего эксперимента в субмиллиметровом диапазоне длин волн с целью нахождения нового набора молекулярных констант, который адекватно описывает как миллиметровый, так и субмиллиметровый вращательный спектр поглощения  $C^{35}Cl_3F$  в колебательном состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $v=1$ .

## 2. Детали эксперимента

Запись спектров поглощения фреона-11 проведена на ЛОВ радиоспектрометре Харьковского национального университета с синтезатором частоты в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Характеристики этого прибора описаны нами ранее [1, 2]. Хотя интенсивности линий поглощения молекул  $C^{35}Cl_3F$  в возбужденном состоянии  $\nu_6$  были не намного слабее линий основного состояния, с целью улучшения отношения сигнал/шум мы применяли охлаждение поглощающей ячейки парами жидкого азота до температуры  $T \sim 200^\circ K$ , а также обеспечивали многократный проход выбранных участков спектров. Пример записи участка спектра поглощения  $C^{35}Cl_3F$  в колебательном состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $v=1$  для перехода  $J=55 \rightarrow J=56$ ,

$A$ , о.е.



**Рис.** Фрагмент записи спектра поглощения молекул  $C^{35}Cl_3F$  в состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $v=1$  для перехода  $J=55 \rightarrow J=56$  и  $Kl-1 < 0$

где  $J$  – вращательное квантовое число, показан на рисунке.

## 3. Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследований проводилась идентификация переходов, принадлежащих молекулам  $C^{35}Cl_3F$  в колебательном состоянии  $\nu_6$  в субмиллиметровом диапазоне длин волн. Хотя молекула  $C^{35}Cl_3F$  – симметричный волчок, ее спектр поглощения в дважды вырожденном колебательном состоянии заметно сложнее спектра поглощения в основном и невырожденных колебательных состояниях. Кроме того, идентификация переходов осложнялась слабой интенсивностью линий в состоянии  $\nu_6$  и накладкой линий, принадлежащих изотопным разновидностям молекул фреона-11:  $C^{35}Cl_2^{37}ClF$ ,  $C^{37}Cl_2^{35}ClF$ . Перечисленные затруднения были устранены после улучшения соотношения сигнал/шум и “опознания” линий основного колебательного состояния. К этому времени мы располагали набором констант для высокоточного расчета вращательного спектра в основном колебательном состоянии всех изотопических разновидностей молекул фреона-11:  $C^{35}Cl_2^{37}ClF$ ,  $C^{37}Cl_2^{35}ClF$  и  $C^{37}Cl_3F$ . Затем производился расчет (прямая и обратная задача спектроскопии) вращательного спектра поглощения в состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $v=1$  с использованием частот, измеренных и идентифицированных авторами работы [4] в миллиметровом диапазоне длин волн. В субмиллиметровом диапазоне по найденным таким образом константам расчет давал значительное расхождение

с экспериментом (вплоть до 19 МГц) для линий с большими значениями вращательного квантового числа  $K$ , однако он правильно предсказывал общий вид спектра, и это существенно облегчало первичную идентификацию ряда линий, приписываемых состоянию  $\nu_6$ . Далее, согласно стандартной процедуре решения обратной и прямой задач спектроскопии, спектр рассчитывался все точнее и точнее, что позволило идентифицировать и найти множество новых линий поглощения в субмиллиметровом диапазоне и вовлечь их в обработку с целью дальнейшего уточнения молекулярных констант вращательного гамильтониана для двукратно вырожденного колебательного состояния  $\nu_6$  с квантовым числом  $v=1$ .

В наших исследованиях использовался гамильтониан, предложенный авторами работы [5]. Его матричные элементы представляются в виде:

диагональные элементы –

$$E_{K,K} = \langle J, K, l | \widehat{H} | J, K, l \rangle = (A-B)K^2 + BJ(J+1) - 2A\zeta Kl - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 + H_J J^3 (J+1)^3 + H_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1)K^4 + H_K K^6 + \eta_J J(J+1)Kl + \eta_K K^3 l + \eta_{JJ} J^2 (J+1)^2 Kl + \eta_{JK} J(J+1)K^3 l + \eta_{KK} K^5 l; \quad (1)$$

два вида недиагональных элементов:

$$Q_{K,K\pm 2} = \langle J, K, l | \widehat{H} | J, K \pm 2, l \pm 2 \rangle = 1/4 [q_v + q_J J(J+1)] \{ [J(J+1) - K(K \pm 1)] \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] [(v+1)^2 - (l \pm 1)^2] \}^{1/2}, \quad (2)$$

$$R_{K,K\pm 1} = \langle J, K, l | \widehat{H} | J, K \pm 1, l \mp 2 \rangle = r_v \{ [J(J+1) - K(K \pm 1)] [(v+1)^2 - (l \mp 1)^2] \}^{1/2} (2K \pm 1), \quad (3)$$

$$l = \pm 1.$$

Здесь  $A, B$  – вращательные постоянные;  $D_J, D_{JK}, D_K, H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K$  – центробежные константы;  $\eta_J, \eta_K, \eta_{JJ}, \eta_{JK}, \eta_{KK}$  – центробежные константы при кориолисовом резонансе;  $\zeta$  – константа кориолисова взаимодействия;  $q_v, q_J$  – константы  $l$ -удвоения и резонанса (2,1);  $r_v$  – константа взаимодействия (1,-2)  $r$  – типа;  $v$  – колебательное квантовое число в нашем случае ( $v=1$ ).

Значение вращательной постоянной  $A$  не может быть определено только на основе данных микроволновых измерений. Оно было заимствовано из работы [6] по исследованию ИК спектров CCl<sub>3</sub>F и для фреона-11 равно 1730.1048 МГц.

В нашем анализе учитывались только линии с неразрешенной сверхтонкой структурой. Частичное проявление сверхтонкой структуры для линий с  $K$ , близкими по величине к  $J$ , наблюдалось в области  $J \sim 45 \div 70$ . Такие мультиплеты не использовались в расчетах.

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

В рассматриваемой задаче мы использовали программу З.Кишеля (<http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>). Программа очень эффективна, проста в применении, обеспечивает быструю сходимость итерационного процесса, позволяет находить такие важные данные, как элементы матрицы корреляции и др.

В окончательном расчете мы использовали 185 экспериментальных частот вращательного спектра C<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>F в состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $v=1$  и  $J=11 \div 35, Kl-1=0, \dots, \pm 23$  (где  $J, Kl$  – вращательные квантовые числа с учетом эффекта  $l$ -удвоения), измеренных и идентифицированных авторами работы [4] в миллиметровом диапазоне, и 168 частот с  $J=45 \div 70$  и  $Kl-1=0, \dots, \pm 63$ , которые измерены нами в субмиллиметровом диапазоне. Результаты измерений и расчетов представлены в табл. 1, а набор молекулярных констант гамильтониана (1) – (3) для молекул C<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>F в дважды вырожденном колебательном состоянии  $\nu_6$

с квантовым числом  $v=1$  приведен во второй колонке табл. 2. Нижняя строка этой таблицы дает значение среднеквадратичной ошибки опи-

сания спектров  $\sigma$  в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн ( $J = 11 \div 70$ ) для найденного набора констант.

**Таблица 1.** Измеренные ( $F_{Obs}$ ) и вычисленные ( $F_{Calc}$ ) частоты в МГц вращательных переходов молекул  $C^{35}Cl_3F$  в дважды вырожденном возбужденном состоянии  $v_6$  с квантовым числом  $v = 1$

$J$	$Kl - 1$	Sym	$F_{Obs}$	$F_{Obs} - F_{Calc}$	$J$	$Kl - 1$	Sym	$F_{Obs}$	$F_{Obs} - F_{Calc}$
-11	0	A-	59130.1120	0.0005	17	-7	E	88713.7100	-0.0108
11	-1	E	59133.6700	0.0102	17	-8	E	88716.7790	-0.0084
11	-2	E	59139.6060	-0.0605	17	-9	A+	88719.5600	-0.0043
11	-4	E	59147.8620	-0.0415	17	-10	E	88722.0990	-0.0071
11	-5	E	59150.4430	-0.0341	17	-11	E	88724.4560	-0.0039
11	-6	A+	59152.5100	0.0077	17	0	A+	88772.1050	0.0020
11	-7	E	59154.2240	0.0458	17	1	E	88770.9050	0.0033
11	4	E	59168.0450	0.0393	17	2	E	88767.7710	-0.0028
11	1	E	59181.8530	-0.0544	17	5	E	88755.6360	0.0112
11	0	A+	59185.3820	-0.0510	17	6	A+	88752.1980	0.0054
-14	0	A-	73910.3800	-0.0086	17	7	E	88749.2220	-0.0002
14	-1	E	73912.3900	-0.0327	17	8	E	88746.6530	-0.0153
14	-2	E	73917.0150	-0.0366	17	9	A+	88744.4510	-0.0215
14	-4	E	73926.4950	0.0113	-22	0	A-	113316.3100	-0.0021
14	-5	E	73930.1890	0.0262	22	-1	E	113316.9600	0.0283
14	-6	A+	73933.2510	0.0256	22	-2	E	113318.7100	0.0049
14	-7	E	73935.8520	0.0296	22	-4	E	113324.7400	-0.0205
14	-8	E	73938.0980	0.0210	22	-5	E	113328.4600	-0.0275
14	-9	A+	73940.1080	0.0276	22	-6	A+	113332.3400	-0.0354
14	-10	E	73941.9000	0.0013	22	-7	E	113336.2800	0.0046
14	7	E	73955.5140	0.0283	22	-11	E	113350.7000	-0.0359
14	5	E	73960.4520	-0.0096	22	-12	A+	113353.9900	-0.0009
14	4	E	73963.8820	-0.0023	22	-13	E	113357.1000	-0.0151
14	2	E	73972.9160	-0.0586	22	-14	E	113360.1000	-0.0225
14	1	E	73977.4920	-0.0260	22	-15	A+	113363.0200	-0.0073
14	0	A+	73979.5030	-0.0207	22	-16	E	113365.8600	0.0170
15	-1	E	78838.5440	0.0049	22	-17	E	113368.5800	-0.0022
15	4	E	78895.9040	0.0299	22	-18	A+	113371.2600	0.0037
15	5	E	78892.2480	0.0317	22	-19	E	113373.9100	0.0347
15	6	A+	78889.2120	0.0238	22	-20	E	113376.4400	-0.0084
15	7	E	78886.6980	0.0117	22	16	E	113383.8600	-0.0093
15	8	E	78884.6090	0.0036	22	15	A+	113385.3900	0.0588
-17	0	A-	88689.1210	-0.0444	22	14	E	113387.0500	0.0804
17	-1	E	88690.4320	0.0312	22	13	E	113388.8700	0.0719
17	-2	E	88693.6590	0.0277	22	12	A+	113390.9000	0.0693
17	-4	E	88702.2890	-0.0146	22	11	E	113393.1360	0.0545
17	-5	E	88706.4740	-0.0239	22	10	E	113395.6080	0.0457
17	-6	A+	88710.3060	-0.0002	22	9	A+	113398.3000	0.0199

Таблица 1. (Продолжение)

$J$	$Kl-1$	Sym	$F_{Obs}$	$F_{Obs} - F_{Calc}$	$J$	$Kl-1$	Sym	$F_{Obs}$	$F_{Obs} - F_{Calc}$
22	8	E	113401.2500	0.0178	27	-2	E	137938.5300	0.0367
22	5	E	113411.1600	0.0212	27	-4	E	137942.5000	0.0167
22	4	E	113414.4960	0.0230	27	-5	E	137945.2900	0.0508
22	2	E	113419.9560	-0.0485	27	-6	A+	137948.3700	-0.0028
22	1	E	113421.6360	-0.0110	27	-7	E	137951.8000	0.0095
22	0	A+	113422.2120	-0.0110	27	-8	E	137955.3500	-0.0590
-23	0	A-	118241.0500	0.0307	27	-9	A+	137959.0500	-0.1084
23	-1	E	118241.6400	0.0707	27	1	E	138065.5900	-0.0120
23	-2	E	118243.1900	0.0329	27	0	A+	138066.0100	0.1011
23	-4	E	118248.7000	-0.0264	-28	0	A-	142860.4100	0.0743
23	-5	E	118252.2400	-0.0221	28	-2	E	142861.6300	-0.0028
23	-6	A+	118255.9800	-0.0513	28	-4	E	142865.3200	0.0039
23	-7	E	118259.8800	-0.0086	28	-5	E	142867.9200	0.0247
23	4	E	118344.5800	0.0387	28	-6	A+	142870.8700	0.0085
23	2	E	118349.5300	-0.0340	28	1	E	142993.5600	0.0816
23	1	E	118351.0500	0.0348	-29	0	A-	147783.3000	0.0226
23	0	A+	118351.6300	0.1104	29	-2	E	147784.4300	-0.0359
-24	0	A-	23165.4300	-0.0301	29	-4	E	147787.8500	-0.0235
24	-1	E	123166.0200	0.0691	29	-5	E	147790.2600	-0.0275
24	-2	E	123167.3700	-0.0080	29	-6	A+	147793.1000	0.0091
24	-4	E	123172.4900	-0.0069	29	-7	E	147796.2200	0.0027
24	-5	E	123175.7800	-0.0538	29	-8	E	147799.6100	0.0070
24	-6	A+	123179.3900	-0.0706	29	-9	A+	147803.1500	-0.0396
24	-7	E	123183.1500	-0.0912	-30	0	A-	152706.0050	0.1189
24	-8	E	123187.0200	-0.0544	30	-2	E	152707.0250	0.0455
24	-9	A+	123190.8900	-0.0009	30	-3	A+	152708.2250	-0.0924
24	2	E	123278.7600	-0.0595	30	-4	E	152710.1530	0.0135
24	1	E	123280.1000	-0.0042	30	-5	E	152712.4450	0.0448
24	0	A+	123280.6000	0.0524	30	-6	A+	152715.0850	0.0373
-25	0	A-	128089.6500	0.0269	30	-7	E	152718.0170	-0.0103
25	-2	E	128091.4100	0.0587	30	-8	E	152721.2250	-0.0597
25	-4	E	128096.0000	-0.0572	30	23	E	152805.1250	-0.0098
25	-5	E	128099.1200	-0.0748	30	22	E	152806.4370	0.0038
25	-6	A+	128102.6100	-0.0537	30	21	A+	152807.9030	0.0294
25	-7	E	128106.3200	-0.0209	30	20	E	152809.4660	0.0103
25	4	E	128203.6600	0.0088	30	19	E	152811.1260	-0.0520
25	1	E	128208.9100	0.0051	30	18	A+	152813.0460	0.0083
-26	0	A-	133013.5000	0.0025	30	17	E	152815.0070	-0.0235
26	-2	E	133015.0500	-0.0114	30	16	E	152817.1130	-0.0370
26	-4	E	133019.3300	-0.0615	30	15	A+	152819.3560	-0.0314
26	-5	E	133022.2600	-0.0742	30	14	E	152821.6650	-0.0657
26	-6	A+	133025.5600	-0.0769	30	13	E	152824.1030	-0.0614
26	1	E	133137.3700	-0.0375	-31	0	A-	157628.1000	-0.0507
-27	0	A-	137937.0900	0.0180	31	-2	E	157629.0800	-0.0805

Таблица 1. (Продолжение)

$J$	$Kl - 1$	Sym	$F_{\text{Obs}}$	$F_{\text{Obs}} - F_{\text{Calc}}$	$J$	$Kl - 1$	Sym	$F_{\text{Obs}}$	$F_{\text{Obs}} - F_{\text{Calc}}$
31	-4	E	157632.0000	-0.0985	46	-11	E	231427.2435	-0.0052
31	-5	E	157634.1200	-0.0979	46	-12	A+	231429.9263	0.0145
-32	0	A-	162550.1500	0.0898	46	-13	E	231432.8095	0.0002
32	-2	E	162551.0100	0.0137	46	-14	E	231435.9395	-0.0013
32	-4	E	162553.6700	-0.0653	46	-15	A+	231439.3315	0.0261
32	-6	A+	162558.0500	-0.0362	46	-16	E	231442.9086	0.0071
32	-7	E	162560.7700	-0.0133	46	-17	E	231446.7400	0.0130
32	-8	E	162563.7600	-0.0187	46	-18	A+	231450.7796	0.0006
32	-9	A+	162567.0500	0.0156	46	-19	E	231455.0659	0.0119
32	-10	E	162570.4400	-0.0738	46	-20	E	231459.5758	0.0283
-33	0	A-	167471.5900	-0.0134	46	-21	A+	231464.2784	0.0242
33	-2	E	167472.4200	-0.0544	46	-22	E	231469.1660	-0.0022
33	-4	E	167474.9900	-0.0450	46	-23	E	231474.3697	0.0874
33	-5	E	167476.8500	-0.0560	46	-24	A+	231479.5426	-0.0463
33	-6	A+	167479.0900	-0.0482	46	-25	E	231485.1394	0.0599
34	-4	E	172396.0700	0.0867	46	-27	A+	231496.6184	0.0434
34	-5	E	172397.8000	0.0539	55	-1	E	275630.6536	-0.0107
34	-6	A+	172399.8300	-0.0287	55	-5	E	275632.9149	-0.0052
35	-2	E	177314.3600	0.0507	55	-6	A+	275633.9501	-0.0084
35	-4	E	177316.6200	0.0537	55	-7	E	275635.1928	0.0035
35	-6	A+	177320.3100	0.0772	55	-8	E	275636.6043	-0.0100
45	-5	E	226500.5220	0.0262	55	-9	A+	275638.2515	0.0160
45	-6	A+	226501.7760	-0.0232	55	-10	E	275640.0467	-0.0085
45	-7	E	226503.3280	-0.0126	55	-11	E	275642.0682	-0.0075
45	-8	E	226505.1170	-0.0034	55	-12	A+	275644.3069	0.0070
45	-9	A+	226507.1310	-0.0077	55	-13	E	275646.7386	0.0081
45	-10	E	226509.4030	0.0072	55	-14	E	275649.3404	-0.0302
45	-11	E	226511.8900	-0.0011	55	-15	A+	275652.2250	0.0019
45	-12	A+	226514.6240	-0.0003	55	-16	E	275655.2926	0.0012
45	-13	E	226517.5940	-0.0003	55	-17	E	275658.5521	-0.0265
45	-14	E	226520.7800	-0.0196	55	-18	A+	275662.0946	0.0066
45	-15	A+	226524.2130	-0.0252	55	-19	E	275665.8000	-0.0225
45	-16	E	226527.8930	-0.0143	55	-20	E	275669.7792	-0.0062
45	-17	E	226531.8190	0.0155	55	-21	A+	275673.9992	0.0200
45	-18	A+	226535.9510	0.0283	55	-22	E	275678.4177	0.0111
45	-19	E	226540.2370	-0.0228	55	-23	E	275683.0824	0.0127
45	-20	E	226544.7900	-0.0191	55	-24	A+	275687.9872	0.0169
45	-21	A+	226549.5900	0.0261	55	-25	E	275693.1033	-0.0062
46	-5	E	231416.1808	0.0006	55	-26	E	275698.5135	0.0255
46	-6	A+	231417.4606	0.0172	55	-27	A+	275704.0492	-0.0566
46	-7	E	231418.9561	0.0178	55	-28	E	275709.9550	-0.0069
46	-8	E	231420.6984	0.0328	55	-29	E	275716.0623	0.0075
46	-9	A+	231422.6334	0.0074	55	-30	A+	275722.3675	-0.0144
46	-10	E	231424.8382	0.0180	55	-31	E	275728.9307	-0.0089

Таблица 1. (Продолжение)

$J$	$Kl-1$	Sym	$F_{Obs}$	$F_{Obs} - F_{Calc}$	$J$	$Kl-1$	Sym	$F_{Obs}$	$F_{Obs} - F_{Calc}$
55	-32	E	275735.7056	-0.0180	70	-12	A+	349223.1097	0.0091
55	-33	A+	275742.7370	0.0087	70	-14	E	349227.7152	0.0328
55	-34	E	275750.0085	0.0612	70	-15	A+	349230.3084	0.0560
55	-35	E	275757.3867	0.0135	70	-16	E	349233.0132	0.0016
55	-36	A+	275764.9390	-0.0587	70	-17	E	349235.9199	-0.0424
55	-37	E	275772.8058	-0.0058	70	-18	A+	349239.0733	-0.0341
60	14	E	300457.4809	-0.0533	70	-20	E	349245.9276	-0.0641
60	15	A+	300458.2436	0.0660	70	-21	A+	349249.7378	0.0005
60	16	E	300458.8643	0.0164	70	-22	E	349253.7167	0.0270
60	17	E	300459.5550	0.0135	70	-23	E	349257.8889	0.0363
60	18	A+	300460.2378	-0.0171	70	-25	E	349266.7985	-0.0264
60	19	E	300460.9388	-0.0458	70	-26	E	349271.6066	-0.0359
60	20	E	300461.7641	0.0374	70	-27	A+	349276.6852	-0.0016
60	21	A+	300462.4107	-0.0667	70	-28	E	349281.9703	0.0081
60	22	E	300463.2298	-0.0031	70	-30	A+	349293.2370	0.0125
60	23	E	300464.0025	0.0130	70	-31	E	349299.2065	-0.0144
60	24	A+	300464.6772	-0.0661	70	-32	E	349305.4703	0.0033
60	27	A+	300466.9231	-0.0302	70	-33	A+	349311.9339	-0.0336
60	28	E	300467.6634	0.0009	70	-34	E	349318.6930	-0.0342
65	15	A+	325010.2555	0.0317	70	-35	E	349325.7548	0.0043
65	16	E	325011.2916	0.0129	70	-36	A+	349333.0718	0.0301
65	18	A+	325013.5310	-0.0085	70	-38	E	349348.4279	-0.0157
65	19	E	325014.7876	0.0488	70	-39	A+	349356.5994	0.0381
65	20	E	325015.9561	-0.0233	70	-40	E	349365.0077	0.0470
65	21	A+	325017.2225	-0.0351	70	-41	E	349373.6631	0.0194
65	22	E	325018.6030	0.0336	70	-42	A+	349382.5767	-0.0351
65	23	E	325019.9732	0.0622	70	-43	E	349391.8849	0.0192
65	25	E	325022.5991	-0.0676	70	-44	E	349401.3909	-0.0139
65	27	A+	325025.4926	0.0018	70	-47	E	349431.6405	-0.0754
65	28	E	325026.8908	-0.0270	70	-48	A+	349442.3689	-0.0035
65	31	E	325031.1970	-0.0121	70	-49	E	349453.3100	0.0135
65	33	A+	325034.0741	0.0333	70	-50	E	349464.4338	-0.0473
65	34	E	325035.4918	0.0536	70	-51	A+	349475.9562	0.0382
65	35	E	325036.8395	0.0193	70	9	A+	349536.8676	-0.0624
65	36	A+	325038.2502	0.0651	70	11	E	349538.7928	0.0115
65	37	E	325039.5228	-0.0090	70	12	A+	349539.8356	-0.0014
65	40	E	325043.4579	-0.0075	70	13	E	349540.9822	0.0050
65	41	E	325044.8056	0.0589	70	14	E	349542.1676	-0.0322
65	51	A+	325058.1344	-0.0511	70	15	A+	349543.5564	0.0535
70	-6	A+	349213.7431	0.0511	70	20	E	349551.2003	0.0598
70	-8	E	349216.1132	-0.0043	70	21	A+	349552.8922	0.0195
70	-9	A+	349217.6016	0.0068	70	22	E	349554.6680	0.0022
70	-10	E	349219.2282	-0.0219	70	23	E	349556.4860	-0.0302
70	-11	E	349221.0774	-0.0075	70	27	A+	349564.3778	-0.0351

Таблица 1. (Продолжение)

$J$	$Kl - 1$	Sym	$F_{\text{Obs}}$	$F_{\text{Obs}} - F_{\text{Calc}}$	$J$	$Kl - 1$	Sym	$F_{\text{Obs}}$	$F_{\text{Obs}} - F_{\text{Calc}}$
70	30	A+	349570.7549	0.0174	70	43	E	349599.1145	0.0168
70	32	E	349575.0704	-0.0073	70	51	A+	349615.8870	0.0568
70	36	A+	349583.8626	-0.0277	70	55	E	349624.6273	-0.0174
70	37	E	349586.0883	-0.0075	70	57	A+	349629.4490	-0.0031
70	38	E	349588.2677	-0.0269	70	59	E	349634.6361	-0.0322
70	40	E	349592.6192	-0.0406	70	63	A+	349646.7914	0.0255
70	41	E	349594.8191	-0.0026					

Таблица 2. Спектроскопические константы для дважды вырожденного колебательного состояния  $\nu_6$  с квантовым числом  $v = 1$  молекулы  $C^{35}Cl_3F$ 

Параметры	Значения
$A$ , МГц	1730.1048 (fixed) [6]
$B$ , МГц	2465.04452(14)
$D_J$ , кГц	0.465003(43)
$D_{JK}$ , кГц	-0.47536(26)
$D_K$ , кГц	-0.913(16)
$H_J$ , МГц	0.1519(44)
$H_{JK}$ , МГц	-0.483(29)
$H_{KJ}$ , МГц	0.405(35)
$H_K$ , Гц	0.0134(19)
$A\zeta$ , МГц	-780.992(19)
$\eta_J$ , кГц	-3.930(16)
$\eta_{JJ}$ , Гц	0.0679(43)
$\eta_{JK}$ , Гц	-0.126(12)
$q_v$ , МГц	2.30605(30)
$q_J$ , кГц	0.003439(35)
$\sigma$ , МГц	0.0382

#### 4. Заключение

Итогом настоящей работы стало определение набора параметров вращательного гамилтониана, который описывает наблюдаемый в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн спектр поглощения молекул  $C^{35}Cl_3F$  в дважды вырожденном колебательном состоянии  $\nu_6$  с квантовым числом  $v=1$  с точностью  $\pm 40$  кГц.

Полученные данные будут полезны при расчетах сценариев глобального потепления.

Они потребуются также при высокоточном анализе ИК полосы поглощения этих молекул в состоянии  $\nu_6$ .

Авторы благодарны З. Кишелю за предоставленную возможность воспользоваться его программой для анализа спектров дважды вырожденных колебательных состояний с колебательным квантовым числом  $v=1$ .



## 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. В. Г. Герасимов, С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, М. Н. Ефименко, А. А. Катрич. Радиофизика и радиоастрономия. 2000, **5**, №4, с. 429-439.
3. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Под. ред. С. К. Краснова. Ленинград, Химия, 1979, 446 с.
4. J. H. Carpenter, P. J. Seo, D. H. Whiffen. J. Mol. Spectrosc. 1987, **123**, pp. 187-196.
5. K. M. T. Yamada, M. Bester, M. Tanimoto, G. Winnewisser. J. Mol. Spectrosc. 1987, **126**, pp. 118-128.
6. M. Snels, A. Beil, H. Hollenstein, M. Quack, U. Schmitt, F. D'Amato. J. Chem. Phys. 1995, **103**, pp. 8846-8853.

## Spectroscopy of Freons: Submillimeter-Wave Rotational Spectrum of $C^{35}Cl_3F$ Molecule (CFC-11) in Double-Degenerated Excited Vibrational State $\nu_6$ with Quantum Number $\nu = 1$

**V. G. Gerasimov, S. F. Dyubko,  
V. A. Efremov, A. A. Katrich**

In the frequency range from 226.5 to 349.6 GHz the frequencies of 168 resonance absorption lines of  $C^{35}Cl_3F$  molecule in the double-degenerated vibrational state  $\nu_6$  with the quantum number  $\nu=1$  were measured and assigned to transitions with the quantum numbers ranging from 45 to 70 for  $J$  and from 0 to  $\pm 63$  for  $(Kl-1)$ . The set of molecular constants is determined that allows to fit the rotational spectrum of this molecule in the above mentioned frequency range with the accuracy  $\pm 40$  kHz.