

Лабораторные исследования спектров молекул в Радиоастрономическом институте НАН Украины

В. В. Илюшин, Е. А. Алексеев, С. Ф. Дюбко, Р. А. Мотиенко

*Радиоастрономический институт НАН Украины,
ул. Краснознаменная, 4, г. Харьков, 61002, Украина
E-mail: ilyushin@rian.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2005 г.

В статье представлен обзор результатов исследований спектров молекул за последние 5 лет в Радиоастрономическом институте НАН Украины. Объектами исследований были выбраны молекулы, представляющие интерес для астрофизики (CH_3NH_2 , CH_3COOH , CH_3CONH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, NH_2CONH_2 , $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$) и экологического мониторинга окружающей среды (CF_3CH_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$). Особенностью ряда молекул из приведенного списка является значительное усложнение их спектра, связанное с наличием внутренних колебаний большой амплитуды. Кратко обсуждаются результаты исследований спектров молекул, а также приводится описание результатов модернизации автоматизированного спектрометра миллиметрового диапазона РИ НАНУ.

Введение

Лабораторные исследования спектров молекул являются ключевой составной частью радиоастрономии микроволнового диапазона. Они обеспечивают информацию о спектре астрофизических молекул, без которой невозможна расшифровка спектральной информации, получаемой в ходе радиоастрономических наблюдений. Спектр молекулы должен быть досконально изучен в лаборатории, до того как молекула может быть идентифицирована в межзвездном пространстве. При этом предпочтительно иметь непосредственные измерения частот вращательных переходов, которые могут быть зарегистрированы в ходе радиоастрономических наблюдений межзвездных облаков. Таким образом, развитие радиоастрономии миллиметрового диапазона, безусловно, подразумевает также развитие лабораторной молекулярной спектроскопии как необходимой составляющей.

Лаборатория молекулярной спектроскопии РИ НАНУ была организована в 1983 г. по инициативе тогда еще заведующего Отделением Радиоастрономии в Институте радиофизики и электроники АН УССР Л. Н. Литвиненко. Ее бессменным руководителем с момента организации (первое время – на общественных началах) является профессор кафедры квантовой радиофизики Харьковского национального университета (ХНУ) имени В. Н. Каразина С. Ф. Дюбко. Первые записи спектра в лаборатории были получены в 1989 г., когда была реализована первая версия автоматизированного спектрометра миллиметрового диапазона. С этого момента начинаются активные экспериментальные исследования вращательных спектров многоатомных молекул, которые успешно продолжаются и по сей день.

Тематика исследований лаборатории в первую очередь связана с изучением молекул, представляющих интерес для астрофизики. Речь идет как о тех соединениях,

которые уже обнаружены в межзвездном пространстве, так и о тех, поиск которых только предполагается. Это такие молекулы, как, например, CH_3OH [1], SO_2 [2], CH_2CHCN [3], CH_3COOH [4-6], CH_3NH_2 [7], $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ [8] и др. Наряду с астрофизической тематикой проводились также исследования спектров молекул, которые представляют интерес для экологического мониторинга окружающей среды. В русле данной тематики в лаборатории был выполнен цикл исследований спектров фреонов CHF_2Cl [9], CF_3CFH_2 [10], $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ [11], CF_2Cl_2 [12], CF_3CH_3 [13, 14]. И, конечно, постоянно ведутся работы по усовершенствованию экспериментальной базы проведения исследований – спектрометра миллиметрового диапазона длин волн [15].

Настоящая статья является обзором результатов работы лаборатории в период с 2000 по 2005 гг. Представлены результаты как уже завершенных и опубликованных исследований, так и проводимых в настоящее время. В частности, обсуждаются результаты исследования спектров следующих молекул: CH_3NH_2 , CH_3COOH , CH_3CONH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, NH_2CONH_2 , $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$, CF_3CH_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$. По каждой из них приведено краткое описание состояния дел на момент проведения исследований и представлены полученные результаты. В статье дается также краткое описание автоматизированного спектрометра РИ НАНУ. В заключение приводится обсуждение перспективных направлений дальнейшей работы лаборатории молекулярной спектроскопии РИ НАНУ.

Автоматизированный спектрометр миллиметрового диапазона РИ НАНУ

Спектрометр миллиметрового диапазона длин волн построен по так называемой “классической схеме” абсорбционных спектрометров: излучение от перестраиваемого по частоте источника пропускается через кювету, содержащую исследуемый газ, и затем детектируется приемной системой.

В качестве источника излучения используется управляемый с помощью компьютера синтезатор частоты миллиметрового диапазона. Все сигналы опорных частот в спектрометре синхронизированы по рубидиевому стандарту частоты. Детектором излучения служит диод с барьером Шоттки при комнатной температуре. Запись спектров поглощения молекул осуществляется следующим образом: в нужном диапазоне частота синтезатора изменяется управляющей ЭВМ с заданным шагом, при этом в каждой частотной точке регистрируется изменение мощности излучения, прошедшего через поглощающую кювету. Для повышения чувствительности спектрометра выходное излучение синтезатора модулировано по частоте, а в приемной системе используется синхронное детектирование. Это приводит к тому, что регистрируется не форма линий поглощения, а ее первая производная по частоте. На рис. 1 представлен образец записи нескольких линий вращательного спектра молекулы CH_3CF_3 .

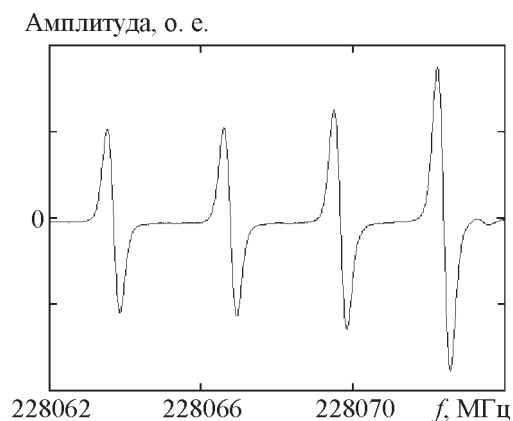


Рис. 1. Образец записи линий поглощения молекулы CH_3CF_3 , соответствующих $\Delta J = 1$, $\Delta K = 0$ вращательным переходам для $J = 21$ и $K = 18$ (228063.675 МГц), $K = 17$ (228066.753 МГц), $K = 16$ (228069.658 МГц), $K = 15$ (228072.384 МГц) основного колебательного состояния и $J = 21$, $K = 19$ (228073.385 МГц) возбужденного колебательного состояния $\nu_5 = 1$

Синтез частот в миллиметровом диапазоне длин волн осуществляется посредством двухступенчатого умножения частоты промышленного синтезатора диапазона $390 \div 400$ МГц в двух кольцах фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ). Для повышения отношения сигнал/шум при последующем умножении частоты, а также для эффективной фильтрации фазовых шумов опорного синтезатора на первой ступени умножения используется клистронный генератор диапазона $3.4 \div 5.2$ ГГц. Для обеспечения максимально возможной широкополосности спектрометра на второй ступени умножения частоты используется ряд сменных ламп обратной волны. Выбирая различные комбинации кратностей умножения в обоих кольцах ФАПЧ, удается синтезировать частоты практически во всем диапазоне спектрометра от 49 до 149 ГГц. Применение удвоителя частоты позволяет расширить диапазон рабочих частот спектрометра до 260 ГГц.

Спектрометр имеет следующие основные параметры: диапазон рабочих частот $49 \div 149$ ГГц и $200 \div 260$ ГГц; погрешность определения частоты линии поглощения не более 0.010 МГц, а для сильной изолированной линии не более 0.003 МГц; чувствительность 10^{-8} см⁻¹ (минимальная интенсивность линии поглощения, которая регистрируется с отношением сигнал/шум, равным единице). Спектральное разрешение ограничено доплеровским уширением линий поглощения.

Спектрометр оснащен специальной системой электромеханической автоподстройки резонатора клистрона, что позволяет реализовать режим непрерывной автоматической записи спектров практически во всем частотном диапазоне спектрометра. На рис. 2 представлен фрагмент непрерывной записи спектра молекулы фурфуrolа (C_4H_3OCHO) вблизи 85 ГГц. Система электромеханической автоподстройки обеспечивает полностью автоматический ввод системы фазовой автоподстройки частоты клистрона в синхронизм, что позволяет провести почти полную автоматизацию процесса измерений.

Амплитуда, о. е.

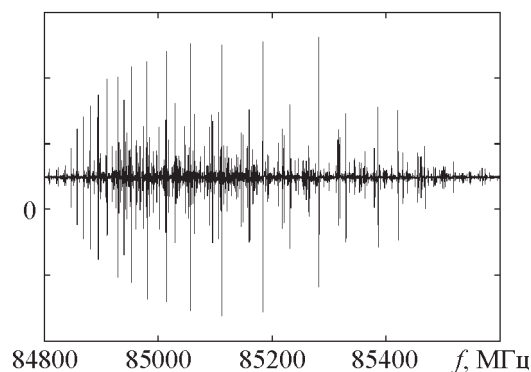


Рис. 2. Фрагмент непрерывной записи спектра молекулы фурфуrolа вблизи 85 ГГц. Хорошо просматривается серия линий поглощения, соответствующая переходам ${}^aR_{0,1}$ типа для $J = 23 \leftarrow 22$ основного колебательного состояния транс-фурфуrolа

Исследование спектров многоатомных молекул

1. Вращательные спектры фреонов

В настоящее время запущен или готовится к запуску целый ряд исследовательских программ, которые используют различные диапазоны электромагнитных волн для проведения дистанционного зондирования атмосферы Земли и наблюдений межзвездного пространства (SWAS, ODIN, PLANCK, COBE, SOFIA, SIRTf, IRAS, KAO, ISO, FIRST, MIPAS, SCIAMACHY, ENVISAT, IAST, EUMETSAT) [16,17]. Некоторые из этих программ рассчитаны на использование миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн (ODIN, EOS-MLS, MASTER, SOPRANO, JEM-SMILES). Для проведения анализа данных дистанционного зондирования окружающей среды, которые получают или будут получать в рамках этих программ, нужно обеспечить необходимую информацию о спектрах молекул, представляющих интерес для физики атмосферы и астрофизики. Такую информацию получают с помощью лабораторных исследований, которые позволяют четко контролировать условия

эксперимента. Координации усилий спектроскопических лабораторий по получению необходимой спектроскопической информации был посвящен семинар НАТО “Спектроскопия из космоса” (Братислава, 2000 г.).

В мире целый ряд лабораторий в той или иной мере участвует в исследованиях спектров различных молекул, важных для физики атмосферы и астрофизики. Информация, которую получают эти лаборатории, систематизируется в нескольких спектроскопических базах данных таких, как HITRAN, GEISA, SAO, JPL и др. [18]. Большинство лабораторий проводит исследования в инфракрасном диапазоне. В миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн проводят исследования около 10 лабораторий в мире. В их числе и лаборатория молекулярной спектроскопии РИ НАНУ. Отметим, что по одному из важнейших параметров – точности измерения резонансных частот линий поглощения – спектрометр миллиметрового диапазона РИ НАНУ находится на уровне лучших мировых образцов ($1 \div 3$ кГц в диапазоне $50 \div 250$ ГГц).

Информация о спектрах молекул, полученная в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, может быть полезной также при анализе спектров в инфракрасном диапазоне. Дело в том, что благодаря различным механизмам формирования интенсивности линий в колебательных и вращательных спектрах, микроволновая спектроскопия может обеспечить получение информации о так называемых “темных” состояниях, которые возмущают “активные” колебательные состояния. Такое возмущение приводит к смене структуры уровней энергии и, в частности, интенсивностей линий, т. е. к искажению, тех данных, по которым оценивают концентрацию веществ в результате зондирования. К тому же преимуществами миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн являются точность и высокая разрешающая способность, что позволяет поднять точность анализа наблюдений в инфракрасном диапа-

зоне, особенно в случае совместного анализа данных из двух диапазонов. В настоящее время микроволновая спектроскопия в состоянии обеспечить информацию о колебательных состояниях с энергией вплоть до 1000 см^{-1} * [19].

Одним из классов молекул, которые представляют интерес для экологического мониторинга загрязнения атмосферы, являются фреоны. Вследствие своих физико-химических особенностей фреоны могут оказывать существенное влияние на состояние озонового слоя (например, как поставщики стратосферного хлора), а также на радиационный баланс Земли. Атмосферные времена жизни фреонов, которые составляют десятки лет, и объемы выбросов этих веществ в атмосферу, которые исчисляются сотнями тысяч тонн (по данным AFEAS <http://www.afeas.org>), обуславливают актуальность задачи дистанционного мониторинга выбросов этих веществ в атмосферу и, следовательно, актуальность уточнения имеющейся спектроскопической информации для этого класса молекул.

За рассматриваемый период нами были исследованы вращательные спектры следующих молекул фреонов: фреон 142b ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$), фреон 143a (CF_3CH_3), и фреон 12 (CF_2Cl_2). Эти работы были продолжением цикла исследований спектров фреонов (CHF_2Cl [9], CF_3CFH_2 [10]), который был начат в 1996-2000 гг. при поддержке фонда INTAS (INTAS-UKRAINE 95-0187).

1.1. Вращательный спектр молекулы $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ в миллиметровом диапазоне длин волн. Молекула 1-хлор-1,1-фторэтан $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ (фреон HCFC-142b) является одним из промышленных загрязнителей атмосферы. Потенциальный вклад 1 т газа HCFC-142b

*Хотелось бы обратить внимание читателя на тот факт, что в спектроскопии три различных величины – энергия состояния, значение волнового числа и интенсивность линии поглощения – измеряются в см^{-1} . Поскольку такая практика является общепринятой в спектроскопии, мы в настоящей публикации будем ее придерживаться. Заметим, что для перевода значения энергии в Дж величины, приведенные в см^{-1} , необходимо умножить на значение скорости света в вакууме и на постоянную Планка.

в нагрев атмосферы эквивалентен вкладу 2000 т углекислого газа. Потенциальный вклад 1 т этого фреона в разрушение озонового слоя эквивалентен вкладу 0.06 т фреона 11 (CFCl₃). Характерное время жизни в атмосфере достигает 19.5 лет. С точки зрения молекулярной спектроскопии – это вытянутый асимметричный волчок с параметром асимметрии $k = -0.92$ и сравнительно небольшими значениями вращательных постоянных. Эта молекула имеет две достаточно распространенные изотопические разновидности с содержанием ³⁵Cl и ³⁷Cl (соответствующие относительные распространенности изотопов приблизительно 75 и 25 %). Молекула имеет 18 фундаментальных колебаний, у 9 из которых энергия меньше 700 см⁻¹ (приблизительный порог чувствительности спектрометра РИ НАНУ для этой молекулы). К тому же ядро атома хлора имеет ненулевой квадрупольный момент, и поэтому в эксперименте наблюдается сверхтонкая структура вращательных переходов. Все эти факторы (сравнительно небольшие значения вращательных постоянных, изотопические разновидности, большое количество колебаний с малой энергией, сверхтонкая структура) обуславливают наблюдение очень густого спектра, что затрудняет проведение идентификации особенно в случае возбужденных колебательных состояний.

Целью нашего изучения миллиметрового спектра этой молекулы было получение информации о низколежащих колебательных состояниях. На момент проведения данной работы в литературе были опубликованы результаты исследования вращательных спектров только основного и первого возбужденного торсионного $v_{18} = 1$ состояний для обеих изотопических разновидностей по атому хлора [20]. С целью уточнения значений спектроскопических параметров для уже рассмотренных состояний и изучения вращательных спектров остальных колебательных состояний, лежащих в диапазоне энергий до 600 см⁻¹, нами была выполнена непрерывная запись спектра молекулы CH₃CF₂Cl в диапазоне 70 ÷ 140 ГГц. В этом

диапазоне было зарегистрировано около 63 тыс. линий поглощения. Анализ наблюдаемого спектра молекулы CH₃CF₂Cl проводился в сотрудничестве с к. ф.-м. н. О. И. Баскаковым (кафедра квантовой радиофизики ХНУ) и группой проф. Х. Бюргера (отделение неорганической химии Вуппертальского университета, Германия).

Анализ спектра проводился с использованием стандартного выражения для A-редукции гамильтониана Уотсоновского типа в первом правом координатном представлении [21]:

$$\begin{aligned} \langle v_i | H | v_i \rangle = & v_i + AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 - \Delta_J J^4 - \\ & - \Delta_{JK} J^2 J_a^2 - \Delta_K J_a^4 - 2\delta_J J^2 (J_b^2 - J_c^2) - \\ & - \delta_K [J_a^2 (J_b^2 - J_c^2) + (J_b^2 - J_c^2) J_a^2] + \text{члены бо-} \\ & \text{лее высокого порядка.} \end{aligned}$$

Здесь v_i – колебательная энергия рассматриваемого состояния; J_a , J_b , J_c – компоненты оператора углового момента; $J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$ – оператор полного вращательного углового момента; A , B , C – вращательные постоянные; Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K – квартичные параметры центробежного возмущения. Члены более высокого порядка представляют собой секстичные и октичные параметры центробежного возмущения. Добавка к вращательной энергии за счет квадрупольного взаимодействия рассчитывались с помощью выражения:

$$\begin{aligned} E_Q(I, J, F) = & [\chi_{aa} \langle J_a^2 \rangle + \chi_{bb} \langle J_b^2 \rangle + \chi_{cc} \langle J_c^2 \rangle] \times \\ & \times 2f(I, J, F) / J(J+1), \end{aligned}$$

где $f(I, J, F)$ – функция Казимира [22]; χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} – параметры квадрупольного взаимодействия; J – вращательное квантовое число; F – квантовое число полного момента количества движения (включая ядерный спин); I – спин ядра атома с ненулевым квадрупольным моментом.

На первом этапе мы провели анализ основных колебательных состояний молекул $\text{CH}_3\text{CF}_2^{35}\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{CF}_2^{37}\text{Cl}$ и колебательного состояния $\nu_8 = 1$ (колебательная энергия 683 см^{-1}) молекулы $\text{CH}_3\text{CF}_2^{35}\text{Cl}$. Кроме того, был изучен вращательный спектр первого возбужденного торсионного состояния. Поскольку для него ранее был опубликован ряд результатов [20], идентификация спектра в миллиметровом диапазоне не составила труда. Был проведен также анализ записей спектров в инфракрасном диапазоне ($600 \div 1400 \text{ см}^{-1}$), полученных группой проф. Х. Бюргера. Для колебательного состояния $\nu_8 = 1$ удалось осуществить совместный анализ данных, полученных в миллиметровом и инфракрасном диапазонах. Результаты представлены в работе [11]. В этой же работе можно найти краткий обзор предыдущих исследований спектра молекулы $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$.

Целью второго этапа было исследование вращательных спектров колебательных состояний с колебательной энергией выше 248 см^{-1} , т. е. следующих за первым возбужденным торсионным состоянием: $\nu_{11} = 1$ (колебательная энергия 305 см^{-1}) и $\nu_{17} = 1$ (колебательная энергия 334 см^{-1}). Анализ этих состояний проводился при одновременной обработке собственных данных и результатов измерений, полученных в Вуппертальском университете в спектральной области $150 \div 360 \text{ см}^{-1}$.

Первоначальная идентификация спектров возбужденных состояний была осуществлена на основе следующих предположений:

- для каждой изотопической разновидности молекулы сверхтонкая квадрупольная структура мало отличается от сверхтонкой структуры переходов основного колебательного состояния;

- уменьшение интенсивности вращательных переходов в возбужденных колебательных состояниях пропорционально уменьшению заселенности этих состояний в соответствии с распределением Больцмана;

- для переходов с малыми значениями вращательных квантовых чисел смещение частот линий поглощения по сравнению с основным колебательным состоянием не превышает 100 МГц .

На сегодняшний день для обеих изотопических разновидностей молекулы $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ проведена начальная идентификация вращательных переходов, относящихся к возбужденным колебательным состояниям $\nu_{11} = 1$ и $\nu_{17} = 1$. В дальнейшем мы планируем исследовать вращательные спектры, относящиеся к следующим возбужденным колебательным состояниям: $\nu_{16} = 1$ (колебательная энергия 426 см^{-1}), $\nu_{10} = 1$ (колебательная энергия 435 см^{-1}), $\nu_{18} = 2$ (колебательная энергия 496 см^{-1}), $\{\nu_{11} = 1, \nu_{18} = 1\}$ (колебательная энергия 552 см^{-1}), $\nu_9 = 1$ (колебательная энергия 543 см^{-1}), $\{\nu_{17} = 1, \nu_{18} = 1\}$ (колебательная энергия 582 см^{-1}). Таким образом, мы планируем обеспечить спектроскопическую информацию по всем колебательным состояниям с энергиями ниже 600 см^{-1} . Следует отметить, что ранее в микроволновом диапазоне эти колебательные состояния не исследовались, также как и состояния $\nu_{11} = 1$, $\nu_{17} = 1$ и $\nu_8 = 1$. К тому же методами инфракрасной спектроскопии спектральная область ниже 700 см^{-1} исследовалась с разрешением 0.1 см^{-1} (см. обзор литературы в [11]), что не давало возможности провести анализ вращательной структуры находящихся в этом диапазоне колебательных состояний. Таким образом, нами впервые была получена информация о вращательном спектре колебательных состояний $\nu_{11} = 1$, $\nu_{17} = 1$ и $\nu_8 = 1$.

1. 2. Вращательный спектр основного колебательного состояния молекулы CF_2Cl_2 .

Дихлордифторметан CF_2Cl_2 (фреон 12) также является промышленным загрязнителем атмосферы. Потенциальный вклад 1 т газа фреона 12 в нагрев атмосферы эквивалентен вкладу 8500 т углекислого газа. Потенциальный вклад 1 т этого фреона в разрушение озонового слоя эквивалентен вкладу 1 т фреона 11 (CFCl_3). Характерное время жизни в атмосфере – 100 лет. С точки зрения молекулярной спектроскопии – это вытянутый асимметричный волчок, с параметром асимметрии $k = -0.57$. Молекула имеет три достаточно распространенные изотопические разновидности с $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ и $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. Поскольку в составе молекулы находятся два атома хлора, обла-

дающих ненулевым квадрупольным моментом, вращательный спектр этой молекулы имеет достаточно сложную сверхтонкую структуру, отдельные компоненты которой зачастую неразрешимы в условиях доплеровского уширения.

Мы провели исследование спектра основного колебательного состояния молекулы $\text{CF}_2^{35}\text{Cl}_2$ в диапазоне частот от 50 до 100 ГГц. Нашей целью было уточнение описания наблюдаемого спектра основного колебательного состояния за счет совместного анализа сверхтонкой квадрупольной и вращательной структур спектра. Следует отметить, что в предыдущих работах делался акцент либо на исследовании сверхтонкой структуры [23, 24], либо на анализе вращательной структуры [25, 26], что приводило к ухудшению описания наблюдаемого спектра.

Анализ проводился с использованием А-редукции гамильтониана Уотсоновского типа в первом правом координатном представлении. Мы использовали следующую схему взаимодействия: $I_1 + I_2 = I$, $I_1 + J = F$, где I_1 и I_2 – спины атомов хлора. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия H_Q имеет следующие матричные элементы в базисе волновых функций симметричного волчка:

$$\langle k'I'J'F | H_Q | kIJF \rangle = (-1)^{F+I'+J} \times \\ \times \sum_l V_{q'}(l) \langle I' || Q^{(2)}(l) || I \rangle \cdot C_{Jk2q}^{J'k'} \sqrt{2J+1} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 2 & J' & I' \end{Bmatrix}.$$

Здесь $V_{q'}(l)$ – q' -я компонента тензора градиента электрического поля в точке, где расположено l -е ядро; $\langle I' || Q^{(2)}(l) || I \rangle$ – приведенный матричный элемент ядерного квадрупольного тензора l -го ядра; $C_{Jk2q}^{J'k'}$ – коэффициенты Клебша–Гордана. Используемые в обработке переходы не имеют взаимодействующих уровней с $J' = |J+1|$ и $J' = |J+2|$, поэтому учитывались только матричные элементы с $J' = J$.

Основное затруднение состояло в корректном анализе наблюдаемой сверхтонкой структуры. Вследствие высокой симметрии молекулы $\text{CF}_2^{35}\text{Cl}_2$ для вращательных переходов с большим значением J компоненты сверхтонкой квадрупольной структуры сливаются в триплет. Частота средней линии поглощения такого триплета с хорошей точностью (в пределах 0.005 МГц) совпадает с частотой вращательного перехода. Такие переходы были представлены в обработке просто частотами, как и данные некоторых предыдущих исследований спектра этой молекулы, опубликованные другими авторами [23-26]. В то же время переходы с малыми значениями J имели сложную форму мультиплета, которая не давала возможность определить достаточно точно частоту вращательного перехода обычными методами – по положению максимума линии поглощения. Для таких переходов обрабатывался наблюдаемый контур линии, который вдобавок нес информацию о параметрах квадрупольного взаимодействия.

Результатом нашего исследования стало существенное уточнение значений параметров квадрупольного взаимодействия для молекулы $\text{CF}_2^{35}\text{Cl}_2$, а также уточненные значения вращательных и центробежных параметров. Полученные результаты были опубликованы в работе [12]. Анализ наблюдаемого спектра проводился в сотрудничестве с к. ф.-м. н. О. И. Баскаковым (ХНУ).

1.3. Микроволновый спектр молекулы CF_3CH_3 . Молекула 1,1,1-трифторэтана CF_3CH_3 (фреон HFC 143a) является одним из потенциальных загрязнителей атмосферы. Вклад 1 т этого фреона в нагрев атмосферы эквивалентен вкладу 3800 т углекислого газа. Характерное время жизни в атмосфере – 48.3 лет. Молекула CF_3CH_3 – это симметричный волчок, который имеет достаточно большой постоянный дипольный момент 2.347 D (D – Дебай, $1\text{D} = 3.33564 \times 10^{-30}$ Кл·м). Эти два фактора (симметрия и большой дипольный момент) позволяют проводить исследование вращательных спектров возбужденных колеба-

тельных состояний с энергиями вплоть до 1000 см^{-1} методами микроволновой спектроскопии.

Молекулы типа симметричного волчка, такие как CF_3CH_3 , предоставляют хорошие возможности для исследования одной внутренней степени свободы в широком диапазоне амплитуд движения. Для основного торсионного состояния $\nu_6 = 0$ внутреннее вращение метильной группы по отношению к CF_3 группе может рассматриваться как торсионное колебание малой амплитуды. Тем не менее с ростом колебательного квантового числа ν_6 данное движение, в конце концов, переходит в свободное вращение метильной группы. Здесь представляет интерес построение гамильтониана, который бы представлял одним выражением внутреннее вращение метильной группы при переходе от гармонических колебаний к свободному вращению. Центральной проблемой разработки такого гамильтониана является учет взаимодействия между внутренним колебанием большой амплитуды (торсионное колебание) и нормальными колебаниями малой амплитуды в молекуле.

Нами были исследованы вращательные спектры низколежащих колебательных состояний молекулы CF_3CH_3 с колебательной энергией не выше 700 см^{-1} . Сюда вошли четыре первых торсионных состояния $\nu_6 = 0, 1, 2, 3$ [13] (торсионное колебание CH_3 группы, колебательная энергия 219 см^{-1}), колебательное состояние $\nu_5 = 1$ (симметричная деформация CF_3 группы, энергия 603 см^{-1}) [14], а также возбужденные колебательные состояния $\nu_{12} = 1$ (качание CF_3 группы, энергия 366 см^{-1}), $\nu_{11} = 1$ (асимметричная деформация CF_3 группы, энергия 542 см^{-1}), и комбинированное колебание $\{\nu_{12} = 1, \nu_6 = 1\}$ (колебательная энергия 588 см^{-1}). Эти исследования были проведены совместно с группой проф. И. Озиера (Отделение физики и астрономии, университет Британской Колумбии, Канада).

Измерения вращательных спектров указанных выше колебательных состояний были сделаны в диапазоне частот $50 \div 360 \text{ ГГц}$.

Было идентифицировано 669 вращательных переходов, относящихся к торсионным состояниям $\nu_6 = 0, 1, 2, 3$ [13], 73 перехода, относящихся к $\nu_5 = 1$ состоянию [14], 179 переходов – к $\nu_{12} = 1$, 173 перехода – к $\{\nu_{12} = 1, \nu_6 = 1\}$ и 190 линий – к $\nu_{11} = 1$. Среди рассматриваемых колебательных состояний в условиях доплеровского уширения линий торсионные расщепления во вращательном спектре были зафиксированы только для состояний $\nu_6 = 2, 3$.

Анализ спектра торсионных состояний $\nu_6 = 0, 1, 2, 3$ проводился с использованием торсионно-вращательного гамильтониана, нулевой порядок которого задается выражением:

$$H_{TR}^0 = (A - B)J_z^2 + BJ^2 + F(J_\gamma - \rho J_z)^2 + V_3(1 - \cos 3\gamma)/2,$$

где γ – это угол внутреннего вращения метильной группы, J_γ – сопряженный ему угловой момент, F – вращательная постоянная метильной группы и V_3 – высота барьера внутреннему вращению. При анализе состояния $\nu_5 = 1$ данный гамильтониан обобщался на случай двухполосной системы. В этом случае каждый набор состояний $n \times \nu_6$ и $\nu_5 + n \times \nu_6$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) описывался торсионно-вращательным гамильтонианом (во втором случае включалась еще аддитивная добавка, задающая колебательную энергию состояния $\nu_5 = 1$), и вводился оператор межколебательного взаимодействия Ферми-типа, который связывал две торсионно-вращательные полосы.

Результаты анализа спектров $\nu_6 = 0, 1, 2, 3$ и $\nu_5 = 1$ состояний детально обсуждаются в [13, 14]. Помимо наших измерений в анализ были включены также измерения, сделанные в ИК диапазоне для $\nu_6 = 2 \leftarrow 0$ [13] и $\nu_5 = 1 \leftarrow 0$ [14]. Среднеквадратичные отклонения (СКО), полученные для наших измерений, варьируются от 0.002 МГц для состояний $\nu_6 = 0.1$ до 0.02 МГц для $\nu_6 = 2$. Существенное увеличение СКО, наблюдаемое для второго торсионного состояния, объясняется взаимным наложением раз-

личных торсионных компонент, которые не всегда удавалось разрешить.

Колебательные состояния $v_{12} = 1$, $\{v_{12} = 1, v_6 = 1\}$, $v_{11} = 1$ являются дважды вырожденными, и в их спектре наблюдается l -удвоение. Общий вид гамильтониана, который описывает l -удвоение спектра, задается следующими выражениями для диагонального и недиагонального членов [27]:

$$\langle JKL|H|JKL\rangle = (A - B)K^2 + BJ(J + 1) - 2(A\zeta)Kl - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4 + [\eta_J J(J + 1) + \eta_K K^2 + \eta_{JJ} J^2(J + 1)^2 + \eta_{JK} J(J + 1)K^2 + \eta_{KK} K^4] Kl,$$

$$\langle J, K, l = \mp 1 | H | J, K, l = \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{1/2} \times [J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \times$$

$$\times [q_v + q_J J(J + 1) + q_{JJ} J^2(J + 1)^2 + q_K (2K \pm 2)^2],$$

где A и B – вращательные постоянные; D_J , D_{JK} , D_K – кватричные вращательные центробежные постоянные; ζ и q_v – постоянные l -удвоения; η_J , η_K , η_{JK} , η_{JJ} , η_{KK} и q_J , q_{JJ} , q_K – параметры центробежного возмущения постоянных l -удвоения.

Программа, которая реализует вычисления с использованием данного гамильтониана, была взята нами из базы данных PROSPE [28]. Значение вращательной постоянной A , которое не может быть получено из анализа только вращательного спектра, было зафиксировано на значении, полученном ранее из анализа $v_6 = 1, 2, 3$ состояний [13]. Результаты анализа колебательных состояний $v_{12} = 1$, $\{v_{12} = 1, v_6 = 1\}$, $v_{11} = 1$ приведены в таблице 1. В этой таблице представлены значения вращательных постоянных, а также параметров l -удвоения и центробежного возмущения рассматриваемых состояний. В скобках приведен доверительный интервал для полученных значений параметров.

Таблица 1. Спектроскопические параметры вырожденных колебательных состояний $v_{12} = 1$, $\{v_{12} = 1, v_6 = 1\}$, $v_{11} = 1$

Параметр	$v_{12} = 1$	$\{v_{12} = 1, v_6 = 1\}$,	$v_{11} = 1$
A , МГц	5503.59	5503.59	5503.59
B , МГц	5177.436755(47)	5168.790008(86)	5189.369061(63)
D_J , кГц	1.25756(16)	1.24452(31)	1.27240(21)
D_{JK} , кГц	2.00712(42)	1.98852(64)	1.99459(38)
$A\zeta$, МГц	1525.313(70)	1491.49(14)	-3752.8(10)
η_J , кГц	-11.7923(29)	-10.9227(43)	-3.1922(26)
q_v , МГц	7.60362(25)	7.09465(16)	6.43431(26)
q_J , кГц	0.00425(88)	-	0.00314(92)
Количество линий в обработке	179	173	190
СКО, МГц	0.0096	0.0110	0.0171
Взвешенное СКО	0.40	0.73	0.42

Примечание. В скобках приведены доверительные интервалы (одно стандартное отклонение) для значений параметров в единицах последних значащих цифр параметров.

В ходе анализа экспериментальных данных по состоянию $\{v_{12} = 1, v_6 = 1\}$ было обнаружено возмущение для переходов со значениями $Kl = 3, 6$, амплитуда которого возрастает с ростом квантового числа полного углового момента J . Эти переходы были исключены из обработки. Все остальные переходы описываются, как это видно из СКО, приведенных в таблице, в пределах точности измерений частот переходов.

Таким образом, в миллиметровом диапазоне длин волн нами были проведены исследования вращательных спектров следующих колебательных состояний: $v_6 = 0, 1, 2, 3$, $v_5 = 1$, $v_{12} = 1$, $\{v_{12} = 1, v_6 = 1\}$, $v_{11} = 1$. При этом все колебательные состояния, кроме $v_6 = 0, 1$, исследовались в миллиметровом диапазоне длин волн впервые, а для $v_6 = 3$ данные, полученные в миллиметровом диапазоне, являются единственным источником информации. В дальнейшем мы планируем продолжить исследования колебательно-вращательных спектров молекулы CF_3CH_3 и рассмотреть колебательные состояния с большей энергией. Здесь надо отметить, что нами были предприняты попытки получить описание вращательных спектров таких колебательных состояний как $v_6 = 4$, $\{v_{12} = 1, v_6 = 2\}$ и $\{v_{11} = 1, v_6 = 1\}$. Первоначальный анализ наблюдаемых спектров показал, что данные состояния подвержены сильным межколебательным взаимодействиям и что двухполосная модель, аналогичная использованной при анализе $v_5 = 1$ состояния, не может объяснить наблюдаемых искажений спектра. Поэтому сейчас стоит вопрос о построении трехполосной модели для проведения нового анализа наблюдаемых возмущений.

2. Внутримолекулярные колебания большой амплитуды

Внутримолекулярные колебания большой амплитуды привлекают интерес спектроскопистов чуть ли не с самого начала развития молекулярной спектроскопии. Наличие колебания большой амплитуды в молекуле приводит к наблюдению расщепления в спектре, которое ассоциирует-

ся с туннельными эффектами, а также к наблюдению нестандартных центробежных возмущений в спектре. С точки зрения квантовомеханической модели молекулы, наличие колебания большой амплитуды ведет к тому, что нельзя определить равновесные положения всех атомов в молекуле и разлагать в сходящиеся ряды Тейлора различные функции координат ядер. Приходится все колебательные смещения атомов описывать по отношению к некоторой опорной конфигурации, которая изменяется вместе с координатой, представляющей колебание большой амплитуды. Это приводит к существенному усложнению теоретической модели, поэтому не удивительно, что описание спектра таких молекул с точностью, соизмеримой с погрешностью эксперимента, удалось получить только в последние 10-15 лет.

К настоящему времени разработан целый ряд теоретических моделей для анализа спектров молекул при наличии колебаний большой амплитуды. Они делятся на глобальные методы, которые одним набором параметров описывают всю совокупность уровней энергии, связанных с данным колебанием большой амплитуды [29-31], и локальные методы, которые подразделяют уровни энергии на группы, например в соответствии с симметрией [32], и каждую группу описывают отдельным набором параметров. Преимуществами локальных методов являются относительная простота и скорость вычислений, в то время как глобальные методы имеют лучшую предсказательную способность и применимы даже в случае сильной связи между общим вращением молекулы как целого и моментом, генерируемым колебанием большой амплитуды. Одной из задач, которая решалась параллельно с идентификацией наблюдаемых спектров молекул, было тестирование возможностей существующих глобальных методов по описанию спектров различных типов молекул.

В качестве молекул с колебаниями большой амплитуды нами исследовались молекулы уксусной кислоты (CH_3COOH), ацетамида (CH_3CONH_2) и метиламина (CH_3NH_2).

У всех этих молекул расщепление спектра, связанное с наличием колебаний большой амплитуды, наблюдается уже в основном колебательном состоянии. К этой же категории можно отнести и рассмотренную в предыдущем разделе молекулу CF_3CH_3 , хотя у нее расщепление, связанное с торсионным колебанием, наблюдается только со второго возбужденного торсионного состояния. Мы преследовали две цели при исследовании спектров этих молекул. Во-первых, обеспечение уточненной информации по их миллиметровым спектрам для целей радиоастрономии (молекулы CH_3COOH и CH_3NH_2 уже обнаружены в межзвездных облаках), а во-вторых, как упоминалось выше, тестирование существующих теоретических моделей описания спектров в случае колебаний большой амплитуды.

2.1. Основное, первое и второе возбужденные торсионные состояния молекулы CH_3COOH . Молекула уксусной кислоты лишь недавно была обнаружена в межзвездном пространстве [33]. Обнаружение межзвездной уксусной кислоты CH_3COOH вызывает особый интерес, поскольку простейшая аминокислота глицин может быть получена путем реакции CH_3COOH с NH_2^+ с последующим освобождением протона. Кроме того, изучение изомерных пар, в частности пары уксусная кислота (CH_3COOH) и метилформат (HCOOCH_3), важно для понимания химических реакций, проходящих в разреженных межзвездных облаках. Несмотря на интенсивные поиски, первое радиоастрономическое наблюдение уксусной кислоты было осуществлено только в 1997 г. (уже после первых шагов по изучению спектра этой молекулы, предпринятых в нашей лаборатории [4]). Одним из факторов, который тормозил радиоастрономические поиски этой молекулы, была недостаточная изученность ее спектра (так, например, для переходов E-типа разница между расчетными и измеренными значениями частот составляла порядка нескольких МГц [34-36]). Поэтому целью нашего исследования этой молекулы было получение описания торсионно-вращательного спектра уксусной кислоты с точностью, сопоставимой с точностью измерений частот, достигаемой в экспериментах.

Молекула уксусной кислоты относится к классу молекул, у которых симметричный внутренний волчок (метильная группа CH_3), имеющий симметрию C_{3v} , совершает торсионные колебания большой амплитуды по отношению к остальной части молекулы, имеющей симметрию C_s . Вследствие достаточно низкого барьера внутреннему вращению* метильной группы ($V_3 = 170 \text{ см}^{-1}$) торсионное расщепление во вращательном спектре молекулы CH_3COOH достигает нескольких ГГц уже в основном колебательном состоянии. Для анализа спектров подобных молекул был разработан (и успешно применен в ряде случаев [37-40]) так называемый метод Р ρ осей (в англоязычной литературе – RAM – Rho Axes Method), который ранее разрабатывался в работах [41, 42, 29]. Суть метода состоит в таком выборе системы координат, при котором из оператора кинетической энергии исключаются члены кориолисова взаимодействия $-2FP_y\rho_xJ_x$ и $-2FP_y\rho_yJ_y$ (где F – постоянная внутреннего вращения; P_y – угловой момент генерируемый метильной группой; J_x и J_y – x и y компоненты полного углового момента молекулы; $\vec{\rho} \{ \rho_x, \rho_y, \rho_z \}$ – вектор, который описывает взаимодействие между внутренним вращением и вращением молекулы как целого). При таком выборе системы координат гамильтониан (обычно его называют RAM гамильтонианом) имеет следующий вид:

$$H = H_{\text{rot}} + H_{\text{tors}} + H_{\text{dist}},$$

$$H_{\text{tors}} = F(P_y - \rho J_z)^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\gamma),$$

$$H_{\text{rot}} = AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + D_{zx}(J_zJ_x + J_xJ_z).$$

*Под барьером внутреннему вращению понимается разность между максимумом и минимумом потенциальной энергии взаимодействия метильной группы и остальной части молекулы.

Здесь H_{rot} – вращательный гамильтониан; H_{tors} – торсионный гамильтониан; H_{dist} – включает в себя члены более высокого порядка; P_γ – оператор внутреннего углового момента; J_x, J_y, J_z – компоненты оператора полного углового момента; F – постоянная внутреннего вращения; A, B, C – вращательные постоянные; γ – угол внутреннего вращения; V_3 – потенциальный барьер внутреннему вращению.

Преимущества RAM гамильтониана с точки зрения программной реализации вытекают из того факта, что операторы низкого порядка, содержащие угол внутреннего вращения γ и сопряженный с ним угловой момент P_γ , коммутируют с оператором J_z , и поэтому они диагональны по вращательному квантовому числу K . Это позволяет разделить задачу на торсионную и вращательную части и решать их отдельно. Данная теоретическая модель была успешно применена при изучении спектров таких молекул как CH_3CHO [37], CH_3OH [38], CH_3SH [39], CF_3CHCH_2 [40] и некоторых их изотопических разновидностей.

Молекула уксусной кислоты обладает тремя особенностями, которые отличают ее от исследованных ранее с помощью метода Ро осей объектов. Во-первых, эта молекула является сплюснутым волчком ($k = +0.38$), в то время как ранее исследованные молекулы были вытянутыми волчками. Это означает, что ось внутреннего вращения метильной группы почти перпендикулярна оси квантования вращательного момента молекулы как целого (для вытянутых волчков эти оси почти параллельны). Во-вторых, потенциальный барьер внутреннему вращению метильной группы достаточно мал ($V_3 = 170 \text{ см}^{-1}$), и поэтому торсионные расщепления вращательного спектра могут достигать нескольких ГГц в основном колебательном состоянии и десятков ГГц во втором возбужденном торсионном состоянии. С точки зрения величины приведенной высоты барьера $s = 4V_3/9F$ молекула уксусной кислоты находится между метанолом и ацетальдегидом, поскольку $s = 6.0$ для метанола, 13.5 для уксусной кислоты и 23.7

для ацетальдегида. И в-третьих, отношение момента инерции метильной группы к моменту инерции остальной части молекулы мало. Такое малое значение параметра $\rho = 0.072$ (0.8 для метанола, 0.3 для ацетальдегида) говорит о достаточно малой связи между внутренним вращением метильной группы и вращением молекулы как целого. Таким образом, молекула уксусной кислоты является интересным объектом с точки зрения тестирования метода Ро осей на применимость к анализу различных особенностей торсионно-вращательного взаимодействия в молекулах.

Исследование микроволнового спектра молекулы CH_3COOH проводилось в два этапа. На первом этапе главное внимание было уделено основному колебательному состоянию, хотя в анализ были включены также переходы первого возбужденного торсионного состояния. Набор вращательных квантовых чисел был ограничен сверху значениями $J \leq 30$, $K_a \leq 15$. На этом этапе исследование проводилось в сотрудничестве с целым рядом зарубежных лабораторий: Лабораторией молекулярной фотофизики Университета Южного Парижа (Франция), Лабораторией физики лазеров, атомов и молекул Лилльского университета (Франция), Отделением оптических технологий Национального института стандартов и технологий США. Такое широкое сотрудничество позволило собрать большой массив экспериментальных данных, который охватывал частотный диапазон от 8 до 365 ГГц. Измерения в диапазоне 49 ÷ 155 ГГц были проведены в нашей лаборатории, и они составили основную часть экспериментального материала, использованного в данной работе. Надо отметить, что до сегодняшнего дня все попытки измерить межторсионные переходы в дальнем инфракрасном диапазоне окончились неудачей (в основном из-за высокого уровня димеризации молекул уксусной кислоты при давлениях, необходимых для измерения в инфракрасной области спектра, а также относительной слабости торсионных полос). Поэтому измерения в микроволновом диапазоне являются единственным источником инфор-

мации о торсионном колебании большой амплитуды в молекуле CH_3COOH . Итогом этого исследования стало удовлетворительное описание вращательных переходов относящихся к основному торсионному состоянию, причем переходы симметрии А- и Е-типа описываются одинаково хорошо (в предыдущих исследованиях спектра этой молекулы переходы А-типа всегда описывались значительно лучше, чем переходы Е-типа). Эти результаты были опубликованы в работе [5]. В то же время первое торсионное состояние требовало дополнительного изучения.

Вторым этапом работы, который последовал вслед за успешным изучением вращательного спектра основного торсионного состояния, было исследование вращательных спектров первого и второго возбужденных торсионных состояний молекулы уксусной кислоты. Особый интерес представляло исследование второго возбужденного торсионного состояния молекулы уксусной кислоты, поскольку это состояние по энергии соответствует вершине потенциального барьера внутреннему вращению. Второе торсионное состояние А-типа лежит немного ниже вершины торсионного барьера, а состояние Е-типа – уже выше вершины барьера. Поэтому второе возбужденное торсионное состояние несет в себе информацию о переходе от торсионных колебаний метильной группы в потенциальной яме к практически свободному вращению этой группы при превышении барьера. Параллельно изучался вопрос расчета интенсивностей торсионно-вращательных переходов молекулы CH_3COOH .

На втором этапе исследований использовались только измерения, сделанные в нашей лаборатории. Результаты этих измерений обобщены в таблице 2. Взвешенное СКО для 3848 линий составило 0.85. Это свидетельствует о том, что в целом экспериментальные данные описываются в пределах ошибок измерений. Тот факт, что наиболее точные измерения в сантиметровом диапазоне описываются с СКО 0.0015 МГц, говорит о том, что используемая модель позволяет воспроизводить наблюдаемый

Таблица 2. СКО для переходов $\nu_t = 0, 1$ и 2 торсионных состояний уксусной кислоты CH_3COOH

Число параметров	62		
Число линий	3848		
СКО для 2103 $\nu_t = 0-0$ переходов, МГц	0.037		
СКО для 1111 $\nu_t = 1-1$ переходов, МГц	0.020		
СКО для 634 $\nu_t = 2-2$ переходов, МГц	0.015		
Диапазон ГГц	Число линий	Погрешность измерений, МГц	СКО, МГц
8 ÷ 40	70	0.002	0.0015
49 ÷ 155	2396	0.010	0.0090
49 ÷ 155	1255	0.050	0.0356
148 ÷ 250	123	0.100	0.0887
350 ÷ 365	4	1.000	0.4265

спектр с точностью порядка 1 кГц (причем такая точность описания получена впервые за все время исследований спектров молекул с заторможенным внутренним вращением). При этом качество описания уровней энергии одинаково как для А-, так и для Е-типа симметрии, а также для уровней энергии, находящихся выше и ниже барьера внутреннему вращению метильной группы. При этом следует отметить, что в методе Ро осей переходы А- и Е-типа всех рассматриваемых торсионных состояний описываются одним набором параметров.

Результаты второго этапа исследования спектра уксусной кислоты, которые включают данные по основному, первому и второму возбужденным торсионным состояниям, представлены в работе [6]. В этой статье рассмотрен также вопрос расчета интенсивностей торсионно-вращательных переходов молекулы CH_3COOH и проведено сравнение расчета интенсивностей с данными эксперимента. По результатам исследования готовится атлас частот и интенсивностей микроволновых переходов уксусной кислоты, предназначенный для использования в радиоастрономии.

2.2. Основное, первое и второе возбужденные торсионные состояния молекулы CH_3CONH_2 . Исследование спектра молекулы ацетамида CH_3CONH_2 является органичным продолжением исследования спектра молекулы уксусной кислоты. Эта молекула относится к тому же классу молекул, что и уксусная кислота, обладает теми же особенностями, но у нее очень низкий по сравнению с ранее изученными молекулами барьер внутреннему вращению метильной группы ($V_3 = 25 \text{ см}^{-1}$). Следствием этого является большое торсионное расщепление уже в основном колебательном состоянии, а также тот факт, что уже первое возбужденное состояние расположено над барьером и фактически соответствует почти свободному вращению метильной группы. Следовательно, ацетамид является привлекательным объектом с точки зрения тестирования метода Ро осей в случае очень низкого барьера внутреннему вращению. К тому же, ацетамид ($\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$) является простейшим модельным соединением, содержащим пептидную связь, присутствующую в полипептидах и протеинах, и результаты изучения этой молекулы представляют интерес для биохимии. И, наконец, ацетамид является потенциальным кандидатом на обнаружение в межзвездном пространстве [43, 44]. В совокупности эти аргументы и побудили нас провести новое исследование торсионно-вращательного спектра молекулы ацетамида.

В своих исследованиях спектра молекулы ацетамида в качестве исходных данных мы использовали результаты работы [45]. В этой работе был проанализирован набор данных из 115 переходов в диапазоне вращательных квантовых чисел $J \leq 9$ и $K_a \leq 7$, относящихся к основному торсионному состоянию молекулы ацетамида. Был использован метод Ро осей и модель, включающая 28 параметров RAM гамильтониана. Было получено взвешенное СКО расчетных данных от экспериментальных, равное 1.5, что говорит о том, что точность описания была несколько хуже, чем точность измерения частот переходов, использованных при определении значений параметров.

Целью нашего исследования было расширение диапазона вращательных квантовых чисел до $J \leq 20$ и $K_a \leq 10$, а также распространение анализа на первое возбужденное торсионное состояние.

Измерения спектра поглощения паров ацетамида были проведены нами в диапазоне от 49 до 149 ГГц. Первичная идентификация спектра была осуществлена на основе результатов работы [45]. Наблюдаемая сверхтонкая структура спектра молекулы CH_3CONH_2 , которая присутствует вследствие ненулевого квадрупольного момента у атома азота ^{14}N , анализировалась отдельно с помощью стандартного выражения для поправок к энергии за счет квадрупольного взаимодействия (представленного в системе Ро осей). В результате такого анализа были получены параметры квадрупольного взаимодействия, а также гипотетические частоты вращательных переходов, которые бы наблюдались в отсутствие квадрупольного взаимодействия. Именно эти частоты переходов, освобожденные от сверхтонкой структуры, анализировались далее с применением RAM гамильтониана.

Анализ спектра был проведен в сотрудничестве с Лабораторией молекулярной фотофизики Университета Южного Парижа (Франция) и Отделением оптических технологий Национального института стандартов и технологий США. Всего нами было идентифицировано около 1600 вращательных переходов в миллиметровом спектре ацетамида, которые относились к основному, первому и второму возбужденным торсионным состояниям данной молекулы. Включение в обработку переходов, относящихся ко второму торсионному состоянию, было обусловлено сильным торсионно-вращательным взаимодействием между переходами А-типа первого и второго возбужденных торсионных состояний. Наличие этого взаимодействия не позволяло описать переходы первого возбужденного состояния на уровне точности эксперимента без включения в обработку возмущающих уровней энергии, относящихся ко второму торсионному состоянию. С другой стороны, именно наличие этого взаимодействия позволило нам наблю-

дать в миллиметровом диапазоне длин волн переходы между торсионными состояниями, которые обычно наблюдаются только в ИК диапазоне. Это связано с эффектом перекачки интенсивности перехода, который возникает в случае сильного взаимодействия между торсионно-вращательными уровнями энергии, а также с близким расположением взаимодействующих уровней, что в нашем случае приводит к попаданию межторсионных переходов в миллиметровый диапазон длин волн. В целом нами было идентифицировано 95 межторсионных переходов.

Результат анализа идентифицированных переходов спектра молекулы CH_3CONH_2 представлен в таблице 3. Взвешенное СКО для 1706 переходов, включенных в обработку, составило 0.72, что свидетельствует о достижении описания спектра на уровне точности измерений. Это говорит о том, что метод Ро осей применим и в случае очень низкого барьера внутреннему вращению. При этом наше исследование показало, что этот метод обладает достаточно высокой предсказательной способностью. Так,

Таблица 3. СКО для переходов $v_t = 0, 1$ и 2 торсионных состояний ацетамида CH_3CONH_2

Число параметров	48		
Число линий	1706		
СКО для 759 $v_t = 0-0$ переходов, МГц	0.026		
СКО для 587 $v_t = 1-1$ переходов, МГц	0.025		
СКО для 265 $v_t = 2-2$ переходов, МГц	0.022		
СКО для 95 $\Delta v_t = 1$ переходов, МГц	0.034		
Диапазон, ГГц	Число линий	Погрешность измерений, МГц	СКО, МГц
8 ÷ 40	57	0.004	0.0031
49 ÷ 149	934	0.020	0.0146
49 ÷ 149	670	0.050	0.0340
12 ÷ 200	45	0.200	0.0547

первоначальные предсказания частот переходов первого возбужденного торсионного состояния, сделанные на основе результатов обработки переходов только основного состояния, давали ошибку всего в несколько МГц для переходов А-типа и порядка 20 МГц для переходов Е-типа. Предсказания частот переходов второго возбужденного состояния, сделанные на базе анализа переходов основного и первого возбужденного состояния, были еще точнее: ошибка в несколько сотен кГц для переходов А-типа и порядка 5 МГц для переходов Е-типа.

Основной проблемой, которая встретилась в ходе анализа спектра молекулы ацетамида, была так называемая проблема маркировки уровней энергии. Суть ее состоит в том, что собственные векторы, получаемые после диагонализации торсионно-вращательной матрицы гамильтониана, не имеют ярко выраженной доминирующей компоненты, которая бы позволила приписать то или иное значение вращательного квантового числа K данному состоянию. Причиной этого является наличие в системе торсионно-вращательного взаимодействия и, как следствие, экстенсивного смешивания базисных функций (под экстенсивным смешиванием базисных функций мы понимаем ситуацию, когда в разложении собственной функции состояния по базисным функциям невозможно выделить доминирующую компоненту). Такая проблема встречается при анализе спектра не только молекулы ацетамида, но и других молекул с внутренним вращением. В случае ацетамида она наиболее ярко проявляется по двум причинам. Во-первых, потому что ось внутреннего вращения метильной группы почти перпендикулярна оси, удобной для квантования вращательного движения молекулы как целого, а во-вторых, вследствие очень низкого барьера внутреннему вращению, что приводит к попаданию в одну и ту же энергетическую область уровней энергии, относящихся к разным торсионным состояниям уже начиная с $J = 10$. Ошибки в маркировке уровней энергии существенно усложняют идентификацию наблюдаемого спектра

молекулы, а игнорирование проблемы в принципе (т. е. просто приписывание уровню порядкового индекса в зависимости от энергии) приводит к отсутствию в идентификации систематики как таковой.

Для решения проблемы маркировки нами был разработан новый метод, который основывается на поиске подобий в распределении компонент собственных векторов по базисным функциям. Основная физическая идея заключается в том, что два квантовых состояния, соответствующие близким значениям квантового числа J , но одному и тому же значению вращательного квантового числа K , должны обладать подобными волновыми функциями и, как следствие, подобными разложениями по базисным функциям. Поэтому, если в собственном векторе состояния нет доминирующей компоненты, значение вращательного квантового числа K можно определить по интегралу подобия с одним из состояний, относящихся к предыдущему значению J . Этот новый подход был успешно опробован на целом ряде молекул с внутренним торсионным движением большой амплитуды (CH_3CONH_2 , CH_3COOH , CH_3CHO , CH_3OH и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCN}_2\text{NHCOCH}_3$) и подробно описан в работе [46].

Таким образом, для основного торсионного состояния молекулы CH_3CONH_2 расширен диапазон вращательных квантовых чисел, вовлеченных в обработку, а также впервые получено описание спектра в пределах ошибок эксперимента. Впервые получены также экспериментальные данные по первому и второму возбужденным торсионным состояниям молекулы. Разработан новый подход к маркировке торсионно-вращательных уровней энергии для случая сильного смешивания базисных функций. Результаты исследования спектра молекулы ацетамида представлены в статье [47].

2.3. Миллиметровый спектр молекулы CH_3NH_2 . Молекула метиламина CH_3NH_2 интересна тем, что в ней проявляются два колебания большой амплитуды: торсионное движение метильной группы и инверсионное колебание аминной группы. Вследствие

промежуточных величин потенциальных барьеров и ведущей роли легких атомов водорода в этих колебаниях большой амплитуды туннельные расщепления достаточно велики даже в основном колебательном состоянии. Спектроскопический интерес к этой молекуле вызван проблемами, возникающими в случае описания двух различных колебаний большой амплитуды, а также значимостью этой молекулы для астрофизики (в миллиметровом диапазоне длин волн метиламин ответственен за многие переходы, наблюдаемые радиоастрономами).

Первое исследование вращательного спектра молекулы CH_3NH_2 было опубликовано еще в 1947 г. [48]. Тем не менее, несмотря на целый ряд исследований, проведенных в последующие полвека, [49-51] (ссылки на работы, опубликованные до 1987 г., приведены в [49]), СКО расчетных данных от экспериментальных, полученное в последних работах [51], составляло 0.45 МГц даже для основного колебательного состояния (и это при погрешности измерений не хуже 0.1 МГц). Если учесть, что в лабораторных условиях несложно обеспечить погрешность измерения частот порядка 1 кГц, то такая ситуация с описанием спектра метиламина не может быть признана удовлетворительной. Именно поэтому мы предприняли новое экспериментальное исследование вращательного спектра основного колебательного состояния молекулы CH_3NH_2 , целью которого было значительное повышение точности описания наблюдаемого спектра, а в перспективе выпуск атласа наиболее интенсивных переходов метиламина для использования в радиоастрономических наблюдениях межзвездных облаков.

Анализ наблюдаемого спектра молекулы CH_3NH_2 производился с использованием феноменологического гамильтониана, разработанного Охаши и Хоугеном [31]. Общий вид этого гамильтониана задается выражением:

$$H = h_v + h_j J^2 + h_k J_z^2 + (f_+ J_+^2 + f_- J_-^2) + q J_z + (r_+ J_+ + r_- J_-) +$$

$$+ [s_+ (J_+ J_z + J_z J_+) + s_- (J_- J_z + J_z J_-)] + \\ + (f_+^{(2)} J_+^4 + f_-^{(2)} J_-^4) + \text{члены более высокого порядка,}$$

где $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$; h_v – параметр торсионно-инверсионной колебательной энергии; $h_j, h_k, f_{\pm}, f_{\pm}^{(2)}$ – вращательные параметры; q, r_{\pm} – параметры кориолисова взаимодействия; s_{\pm} – параметр, описывающий отличие используемой системы координат от системы главных осей инерции; “члены более высокого порядка” – это обычные члены центробежного возмущения, а также J и K зависимости различных туннельных расщеплений. Для того чтобы учесть различные туннельные процессы в молекуле, матричные элементы операторов гамильтониана разлагаются в ряд Фурье, где n -й член разложения представляет туннельный процесс из молекулярной конфигурации 1 в молекулярную конфигурацию n . Молекулярные конфигурации разделены потенциальными барьерами, поэтому переход из одной конфигурации в другую соответствует туннельному процессу. Конфигурации пронумерованы таким образом, что четные индексы соответствуют инверсионному туннельному процессу с участием аминной группы, нечетные индексы – торсионному туннельному процессу с участием метильной группы. Индекс $n=1$ соответствует отсутствию туннельного процесса или просто вращательному движению молекулы как целого.

В ходе данного исследования описанная выше теоретическая модель была несколько модифицирована. Во-первых, были включены в рассмотрение операторы соответствующие матричным элементам переходов с $\Delta K = \pm 4$. В выражении для гамильтониана – это член $(f_+^{(2)} J_+^4 + f_-^{(2)} J_-^4)$. Для этого члена были выведены выражения для матричных элементов, а также рассмотрены специальные случаи, возникающие для уровней энергии с A_1, A_2, B_1, B_2 симметрией. Во-вторых, была рассмотрена добавка к энергии, связанная с наличием квадрупольного взаимодействия в системе.

Частоты переходов вращательного спектра молекулы CH_3NH_2 были измерены нами в диапазоне $49 \div 326$ ГГц. Всего было идентифицировано 513 переходов, относящихся к основному колебательному состоянию молекулы метиламина в диапазоне вращательных квантовых чисел $J \leq 30, K_a \leq 9$. Вследствие ненулевого квадрупольного момента у атома азота ^{14}N вращательные переходы обладают сверхтонкой структурой. Сверхтонкое расщепление в спектре, обусловленное квадрупольным взаимодействием, может достигать величин порядка единиц МГц. Анализ сверхтонкой структуры был проведен так же, как это было сделано в случае ацетамида. Результатом этого анализа стали уточненные значения параметров квадрупольного взаимодействия и частоты переходов, свободные от сверхтонкого расщепления, которые использовались далее при исследовании торсионно-инверсионно-вращательного спектра молекулы.

После проведения первоначальной идентификации наблюдаемого спектра мы сосредоточили свои усилия на поиске такого набора параметров гамильтониана, который позволил бы описать наблюдаемый спектр в пределах ошибок измерений. Кроме результатов наших измерений, к обработке были привлечены данные ряда предыдущих исследований [49-51]. Всего в обработке использовалось 1523 перехода, связывающих 1749 уровней энергии основного колебательного состояния молекулы CH_3NH_2 . Окончательная модель гамильтониана, примененная в этом исследовании, содержала 53 варьируемых параметра. Взвешенное СКО расчетных данных от экспериментальных составило 0.8. Следует отметить, что группа наиболее точно измеренных переходов описывается с СКО 0.018 МГц. Это более чем 20-кратное улучшение точности описания спектра этой молекулы. Результаты обработки частот линий поглощения торсионно-инверсионно-вращательного спектра молекулы метиламина приведены в таблице 4.

Таблица 4. СКО для переходов основного колебательно-вращательного состояния молекулы метиламина CH_3NH_2 , сгруппированные по точности измерения частот

Диапазон частот	Число линий	Погрешность измерений	СКО
150 ÷ 470 ГГц	53	0.100 МГц	0.082 МГц
8 ÷ 149 ГГц	346	0.020 МГц	0.018 МГц
49 ÷ 326 ГГц	169	0.060 МГц	0.051 МГц
4 ÷ 49 ГГц	105	1.000 МГц	0.403 МГц
38 ÷ 37 cm^{-1}	726	0.0007 cm^{-1}	0.00055 cm^{-1}
5 ÷ 115 cm^{-1}	124	0.0010 cm^{-1}	0.00086 cm^{-1}

Анализ спектра молекулы метиламина проводился совместно с доктором Дж. Хоугеном из Национального института стандартов и технологий США. Результаты исследования опубликованы в работе [7]. Основной вывод работы состоит в принципиальной возможности описания спектра молекулы с двумя колебаниями большой амплитуды с точностью порядка 10 кГц. В настоящее время рассматривается вопрос расчета интенсивностей торсионно-инверсионно-вращательных переходов в рамках использованного формализма.

3. Экзобиологические межзвездные молекулы

Одним из современных направлений радиоастрономических исследований межзвездных молекулярных облаков является поиск биологически важных с точки зрения жизни, как мы ее себе представляем, молекул в межзвездном пространстве. Конечно, на современном уровне развития технических возможностей никто не претендует на обнаружение в межзвездном пространстве таких важнейших для жизни биомолекул, как, например, ДНК, РНК или белки (наличие значительных количеств которых в межзвездном пространстве проблематично ввиду размера этих молекул и процессов фотодиссоциации). Тем

не менее задача поиска экзобиологических молекул, которые являются прекурсорами биологических молекул, вполне соответствует современному уровню технических возможностей радиоастрономии. В настоящее время ведется поиск простейших аминокислот (например, глицина [52]) или углеводов (простейший углевод, гликоль-альдегид, был недавно обнаружен в Sgr B2 (N-LMN) [53]). Информация, получаемая в ходе таких исследований, важна при построении моделей межзвездной химии, а также при анализе различных сценариев возникновения жизни.

Среди молекул, исследуемых в нашей лаборатории в последнее время, к категории экзобиологических можно отнести глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), карбамид (NH_2CONH_2) и фурфурол ($\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$), который является основным продуктом разложения рибозы. Для всех этих молекул имеется начальная спектроскопическая информация, и основной задачей является расширение частотного диапазона исследований спектров в субмиллиметровый диапазон. Данные объекты были предложены для исследования доктором Ф. Ловасом из Национального института стандартов и технологий США, который активно занимается тематикой обнаружения экзобиологических молекул в межзвездном пространстве (на его счету, например, обнаружение простейшего углевода – гликоль-альдегида [53]).

3.1. Вращательный спектр I и II конформеров глицина. Простейшая биологически важная аминокислота глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ стала объектом целого ряда радиоастрономических поисков [54-62], которые начались сразу же после публикации лабораторных данных по ее спектру [63, 64]. Поиски проводились как с использованием одноэлементных телескопов [54-60], так и интерферометров [61, 62]. Все попытки обнаружить межзвездный глицин были безуспешными. Однако недавно Куан и др. [65] заявили об обнаружении межзвездного глицина (конформера I) в трех различных источниках (использовался 12-метровый телескоп

NRAO, наблюдения велись в диапазоне от 130 до 242 ГГц). Это явление вызвало дискуссию, которая в основном касалась корректности осуществленного в работе [65] анализа наблюдений. Здесь следует отметить, что предыдущие лабораторные исследования спектра глицина [64, 66, 67] были проведены на частотах ниже 115 ГГц, при этом значения квантового числа J не превышали 17 [66]. Авторами работы [65] для поиска межзвездного глицина использовались переходы с $J \leq 41$ и частотами вплоть до 241 ГГц. Такой почти двукратный скачок по частоте и значению J по сравнению с лабораторными данными может давать существенные ошибки при экстраполяции, что в свою очередь может вести к ошибкам идентификации. Таким образом, целью нашего исследования вращательного спектра глицина было обеспечение надежных лабораторных данных для предсказания вращательных переходов глицина в диапазоне вплоть до 240 ГГц. Для этого мы провели измерения спектра глицина в диапазоне частот от 75 до 260 ГГц, что дало нам возможность измерить частоты переходов с $J \leq 44$ и $K_a \leq 15$ для конформера I и переходов с $J \leq 43$ и $K_a \leq 14$ для конформера II.

Основное затруднение, которое встретилось при исследовании вращательного спектра глицина, состояло в обеспечении достаточной концентрации паров вещества в поглощающей ячейке. Дело в том, что глицин при нормальных условиях находится в твердой фазе и для перевода его в газообразную фазу необходимо обеспечить нагрев примерно до $150 \div 180$ °С. При этом процессы возгонки глицина конкурируют с процессами разложения. Первые попытки записи вращательного спектра глицина были предприняты с использованием высокотемпературной ячейки из нержавеющей стали, которую ранее мы использовали при исследовании спектра SeO_2 [68]. Эти попытки оказались безуспешными. Мы полагаем, что основной причиной неудачи была высокая скорость

разложения вещества на горячей поверхности из нержавеющей стали. Для минимизации процессов разложения была сконструирована новая высокотемпературная ячейка на основе кварцевой трубы диаметром 26 мм и длиной 2.6 м. Кварцевая ячейка позволила получить достаточную концентрацию паров глицина и провести запись выборочных участков спектра в диапазоне $75 \div 260$ ГГц.

Всего нами измерены частоты 203 линий поглощения, относящихся к конформеру I, и 173 линий, относящихся к конформеру II. Структуры конформеров I и II молекулы глицина представлены на рис. 3. Полученные данные совместно с данными работы [67] были проанализированы с использованием А-редукции Уотсоновского

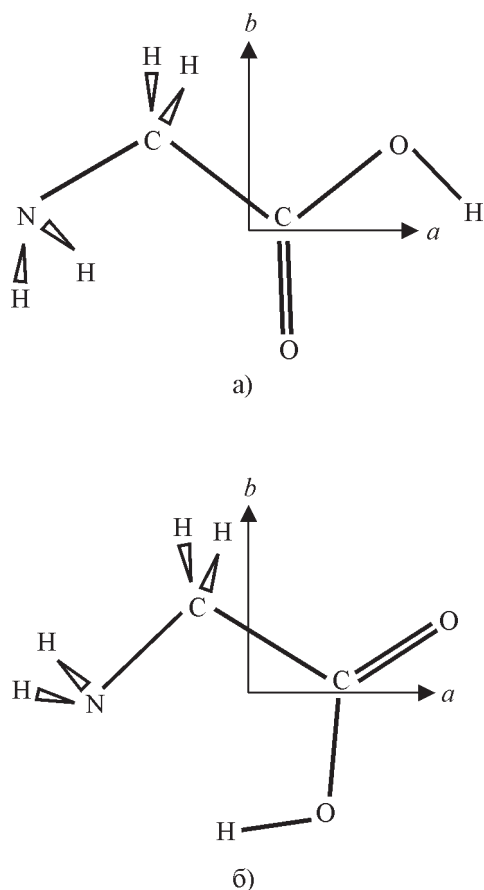


Рис. 3. Структуры конформеров I (а) и II (б) молекулы глицина

гамильтониана, который включал все квартичные и некоторые секстичные параметры центробежного возмущения. СКО расчетных данных от экспериментальных составило 0.038 МГц для конформера I (взвешенное СКО – 0.77) и 0.035 МГц для конформера II (взвешенное СКО – 0.70).

Таким образом, была обеспечена надежная информация для поиска межзвездного глицина в диапазоне частот вплоть до 260 ГГц. Результаты исследования были опубликованы в [8]. Полученные результаты были использованы также для подтверждения обнаружения межзвездного глицина [65], и был сделан вывод о том, что убедительные доказательства существования значительных концентраций глицина в межзвездном пространстве на сегодняшний день еще не получены [52].

3.2. Вращательный спектр основного колебательного состояния карбамида. Мотивация исследования вращательного спектра молекулы карбамида NH_2CONH_2 очень похожа на мотивацию исследования спектра молекулы глицина. Как и в случае с глицином, диапазон предыдущих лабораторных исследований вращательного спектра этой молекулы был ограничен частотой 113 ГГц [69-71], в то время как радиоастрономические поиски этого вещества в межзвездном пространстве ведутся и на частотах 200 ÷ 240 ГГц (Ф. Дж. Ловас и Л. Снайдер, частное сообщение). Аналогичны и экспериментальные трудности, связанные с исследованием этих молекул. Для получения достаточного давления паров мочевины осуществлялся нагрев до 130 ÷ 150 °С с использованием высокотемпературной ячейки.

Исследование вращательного спектра молекулы NH_2CONH_2 в основном колебательном состоянии было проведено в диапазоне частот 69 ÷ 233 ГГц. Всего измерены частоты 96 линий поглощения мочевины, соответствующие переходам в диапазоне квантовых чисел $J \leq 27$, $K_a \leq 15$. Сверхтонкая квадрупольная структура переходов, которая появляется вследствие наличия ненулевого квадрупольного момента у двух

атомов азота ^{14}N , входящих в состав молекулы, в нашем эксперименте не была разрешена. Анализ полученных данных был проведен с использованием А-редукции Уотсовского гамильтониана с привлечением данных предыдущих лабораторных исследований [69-71]. СКО расчетных данных от экспериментальных для 144 линий, включенных в обработку, составило 0.039 МГц (взвешенное СКО – 0.80). Значение полученных параметров приведены в таблице 5. В дальнейшем планируется расширить диапазон измерений до 260 ГГц, а также расширить диапазон квантовых чисел переходов, включенных в анализ.

Таблица 5. Вращательные параметры основного колебательного состояния молекулы NH_2CONH_2

Параметр	Значение
A , МГц	11233.32103(30)
B , МГц	10369.37263(34)
C , МГц	5416.63168(25)
Δ_J , кГц	5.52833(72)
Δ_{JK} , кГц	-5.3126(48)
Δ_K , кГц	10.9986(68)
δ_J , кГц	2.40074(31)
δ_K , кГц	3.9135(16)
H_{KJ} , Гц	-0.253(43)
H_K , Гц	-0.337(48)

Примечание. В скобках приведены доверительные интервалы (одно стандартное отклонение) для значений параметров в единицах последних значащих цифр параметров.

3.3. Вращательные спектры молекул транс- и цис-фурфурола. Первоначальной целью спектроскопической работы, которая вывела нас на исследование спектра молекулы фурфурола $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$, была попытка изучения спектра молекулы рибозы ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), которая является возможным прекурсором РНК в обсуждаемых в насто-

ящее время сценариях возникновения жизни [72]. В ходе попыток записать спектр рибозы было установлено, что основным продуктом разложения рибозы является фурфурол (C_4H_4OCHO), который освобождается при дегидратации исходной молекулы. Как оказалось, линии именно этого вещества наблюдались нами при записи спектра рибозы. Было принято решение о проведении исследования спектра молекулы фурфурола, для того чтобы исключить его линии поглощения из рассмотрения при дальнейшем изучении спектра рибозы. Кроме того, молекула фурфурола может представлять самостоятельный интерес для межзвездной химии, поэтому необходимо обеспечить лабораторную информацию о спектре этой молекулы в широком диапазоне частот.

Структуры *транс*- и *цис*-конформера молекулы фурфурола представлены рис. 4. Вращательные спектры этих двух конформеров, а также некоторых их изотопических разновидностей и возбужденных колебательных состояний были исследованы в сантиметровом диапазоне длин волн Меннигом и др. [73, 74]. Частотный диапазон исследований был ограничен сверху частотой 27 ГГц [73]. *Цис*-конформер по шкале энергий расположен выше *транс*-конформера примерно на $(346 \pm 70) \text{ см}^{-1}$ [74]. Молекула обладает достаточно большим дипольным моментом в обеих конфигурациях: $\mu_a = 3.41(3) \text{ D}$, $\mu_b = 1.93(2) \text{ D}$ для *цис*- C_4H_4OCHO и $\mu_a = 3.20(3) \text{ D}$, $\mu_b = 0.40(4) \text{ D}$ для *транс*- C_4H_4OCHO [73].

Мы провели измерения частот спектра молекулы C_4H_4OCHO в диапазоне от 50 до 330 ГГц. На момент написания настоящей статьи осуществлена идентификация линий поглощения вращательного спектра фурфурола, относящихся к основным колебательным состояниям *транс*- и *цис*-конформера фурфурола. Всего идентифицировано 1509 переходов основного колебательного состояния *транс*-фурфурола, 1521 переходов основного колебательного состояния *цис*-фурфурола. Анализ вращательных спектров этих колебательных состояний

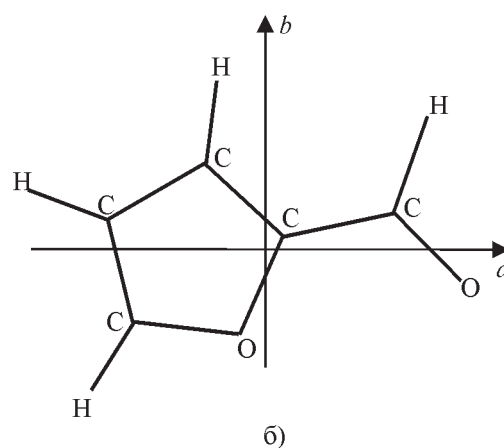
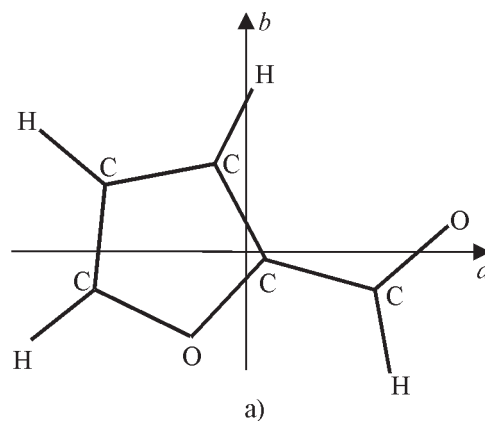


Рис. 4. Структуры *транс*- (а) и *цис*-конформера (б) молекулы фурфурола

проводился с использованием А-редукции Уотсоновского гамильтониана в первом правом координатном представлении. Полученные значения параметров приведены в таблице 6. СКО расчетных данных от экспериментальных составило 0.007 МГц для основного состояния *транс*-фурфурола, 0.008 МГц для основного состояния *цис*-фурфурола.

В дальнейшем мы планируем провести идентификацию вращательных спектров колебательных состояний *транс*- и *цис*-фурфурола с большей энергией, а также расширить диапазон квантовых чисел, включенных в обработку, для представленных в этой статье колебательных состояний.

Таблица 6. *Вращательные и центробежные параметры основных колебательных состояний транс- и цис-фурфурола*

Параметр	Транс-фурфурол	Цис-фурфурол
A , МГц	8191.77758(76)	8143.738842(63)
B , МГц	2045.929579(22)	2098.724161(17)
C , МГц	1637.183878(20)	1668.872897(17)
Δ_J , кГц	0.1361586(42)	0.172637(19)
Δ_{JK} , кГц	0.706837(21)	0.500016(60)
Δ_K , кГц	1.8151(48)	1.81486(35)
δ_J , кГц	0.0314561(45)	0.0402719(29)
δ_K , кГц	0.82015(14)	0.80893(11)
H_J , Гц	0.00001253(56)	0.0000265(71)
H_{JK} , Гц	0.0000626(21)	-0.000310(27)
H_{KJ} , Гц	-0.002984(27)	-0.002192(39)
h_J , Гц	0.00000546(61)	-
L_{KKJ} , мГц	-0.0001076(79)	-
Количество линий в обработке	1509	1521
СКО, МГц	0.007	0.008
Взвешенное СКО	0.38	0.37

Примечание. В скобках приведены доверительные интервалы (одно стандартное отклонение) для значений параметров в единицах последних значащих цифр параметров.

Заключение

Завершая обзор, мы хотели бы оценить перспективы различных направлений исследований, проводимых в настоящее время в лаборатории молекулярной спектроскопии РИ НАНУ. Безусловно, одной из актуальных задач является усовершенствование спектрометра миллиметрового диапазона. Здесь следует выделить два основных направления модернизации, которые нами активно развиваются. Прежде всего, это проведение существенной миниатюризации аппаратуры на основе применения новейших синтезаторов прямого цифрового синтеза частоты и микроконвертеров. В результате такой модернизации будет создан

сравнительно несложный и компактный спектрометр, который, кроме всего прочего, сможет служить прототипом прибора для экологического контроля загрязненности окружающей среды. Другим направлением модернизации является работа над созданием альтернативного спектрометра с очень высокой скоростью переключения частоты. Успешная реализация этого проекта позволит существенно повысить чувствительность спектрометра за счет регистрации когерентного спонтанного излучения молекул.

Исследования спектров фреонов представляются нам более или менее завершенными. Дело в том, что в ходе бума спектроскопических исследований этого типа молекул, пик которого пришелся примерно на 90-е гг. прошлого века, спектры наиболее важных с точки зрения экологического мониторинга молекул были в той или иной мере изучены. Сейчас в основном решаются задачи уточнения уже полученной информации. Здесь интерес может представлять исследование методами микроволновой спектроскопии вращательных спектров высоковозбужденных колебательных состояний, попадающих в окно прозрачности атмосферы $700 \div 1400 \text{ см}^{-1}$, которое используется при мониторинге атмосферы в ИК диапазоне. В ближайшее время в этом направлении мы планируем лишь завершение уже начатых исследований молекул $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ и CF_3CH_3 .

Перспективным представляется продолжение исследований спектров молекул с внутренними колебаниями большой амплитуды. Особенно привлекательной является задача описания взаимодействия между колебанием большой амплитуды и колебаниями с малой амплитудой в молекуле. На сегодняшний день для асимметричных волчков эта задача не решена. Она представляет особый интерес с точки зрения изучения внутренней динамики молекулярного движения и квантово-механического хаоса, который возникает при взаимодействии двух высоковозбужденных состояний.

Наиболее притягательными объектами исследования здесь будут молекулы метанола (CH_3OH) и ацетальдегида (CH_3CHO), которые помимо интенсивных вращательных спектров обладают также интенсивными межторсионными и колебательными спектрами. В русле этой тематики мы планируем в ближайшее время предпринять новое экспериментальное исследование вращательного спектра молекулы CH_3CHO .

В рамках изучения спектров различных экзобиологических молекул важной задачей является разработка новых методов перевода веществ, состоящих из больших органических молекул, в газовую фазу. Именно процессы разложения больших молекул при нагреве, который как правило используют для перевода веществ в газовую фазу, тормозят развитие этого направления. До определенной степени решением упомянутой проблемы может стать существенное (на несколько порядков) увеличение чувствительности спектрометра. Исследования в этой области представляют интерес как для радиоастрономии, так и для биологии, поскольку спектроскопические методы в состоянии дать ответ на вопрос о структуре молекул и энергии различных конформеров.

В заключение мы хотели бы поблагодарить доктора Дж. Хоугена и доктора Ф. Ловаса из Национального института стандартов и технологий США, а также доктора И. Кляйнер из Лаборатории молекулярной фотофизики Университета Южного Парижа (Франция) за постоянный интерес к исследованиям, проводимым в нашей лаборатории, и плодотворное сотрудничество. Авторы благодарны зав. отделом миллиметровой радиоспектрометрии РИ НАНУ В. П. Чурилову за всестороннюю поддержку, а также с. н. с. ХНУ В. Г. Герасимову за помощь при записи субмиллиметровых спектров ряда молекул. Авторы выражают признательность УНТЦ за финансовую поддержку части проведенных исследований (контракт №2132).

Литература

1. O. I. Baskakov and M. A. Pashaev. Microwave and submillimeter-wave rotational spectrum of methyl alcohol in the ground torsional state // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – Vol. 151. – P. 282-291.
2. E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, V. V. Ilyushin, S. V. Podnos. The high-precision millimeter-wave spectrum of $^{32}\text{SO}_2$, $^{32}\text{SO}_2(v_2)$, and $^{34}\text{SO}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 176. – P. 316-320.
3. O. I. Baskakov, S. F. Dyubko, V. V. Ilyushin, M. N. Efimenko, V. A. Efremov, S. V. Podnos, E. A. Alekseev. Microwave spectroscopy of vinyl cyanide, taking into account the hyperfine structure // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 179. – P. 94-98.
4. Илюшин В. В., Алексеев Е. А., Дюбко С. Ф., Баскаков О. И., Поднос С. В. Миллиметровый спектр уксусной кислоты (переходы А-типа) // *Радиофизика и радиоастрономия.* – 1997. – Т. 2, №3. – с. 359-372.
5. V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, S. V. Podnos, I. Kleiner, L. Margules, G. Wlodarczak, J. Demaison, J. Cosleou, B. Mate, E. N. Karyukin, G. Yu. Golubiatnikov, G. T. Fraser, R. D. Suenram, J. T. Hougen. The ground and first excited torsional states of acetic acid // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – Vol. 205. – P. 286-303.
6. V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko and I. Kleiner. The second torsional state of acetic acid // *J. Mol. Spectrosc.* – 2003. – Vol. 220 – P. 170-186.
7. V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, R. A. Motiyenko and J. T. Hougen. The rotational spectrum of the ground state of methylamine // *J. Mol. Spectrosc.* – 2005. – Vol. 229. – P. 170-187.
8. V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, R. A. Motiyenko and F. J. Lovas. Millimeter wave spectrum of glycine // *J. Mol. Spectrosc.* – 2005. – Vol. 231 – P. 15-22.
9. С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, А. А. Катрич, Е. А. Алексеев, В. Г. Герасимов, М. Н. Ефименко, В. В. Илюшин. Столкновительное уширение линий вращательного спектра молекул $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ // *Радиофизика и радиоастрономия.* – 1998. – Т. 3, №4. – с. 368-386.
10. V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, O. I. Baskakov. Microwave spectroscopy of the ground, v_{18} , $2v_{18}$, and v_{11} vibrational states of CF_3CFH_2 // *J. Mol. Spectrosc.* – 1999. – Vol. 195. – P. 246-255.
11. Baskakov O. I., Ilyushin V. V., Alekseev E. A., Burger H., Pawelke G. High-resolution infrared study

- of the ν_7 , ν_8 , and ν_{15} bands and millimeter-wave investigation of the $\nu_8=1$ state of $\text{CF}_2\text{Cl-CH}_3$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 202. – P. 285–292.
12. O. I. Baskakov, S. F. Dyubko, A. A. Katrich, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev. Millimeter-wave spectrum of CF_2Cl_2 , taking into account the hyperfine structure // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 199. – P. 26-33.
13. S.-X. Wang, J. Schroderus, I. Ozier, N. Moazzen-Ahmadi, A. R. W. McKellar, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, A. A. Katrich, S. F. Dyubko. Infrared and millimeter-wave study of the four lowest torsional states of CH_3CF_3 // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – Vol. 205. – P. 146-163.
14. S.-X. Wang, J. Schroderus, I. Ozier, N. Moazzen-Ahmadi, V.-M. Horneman, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, A. A. Katrich, S. F. Dyubko. Vibration–torsion–rotation study of the ν_5 state of CH_3CF_3 // *J. Mol. Spectrosc.* – 2002. – Vol. 214. – P. 69-79.
15. В. В. Илюшин, Е.А. Алексеев. Новые возможности миллиметровой спектроскопии: высокоточные обзорные записи спектров // *Радиофизика и радиоастрономия.* – 2000. – Т. 5, №3. – С. 247-255.
16. H.-W. Hubers and H. P. Roser. Submillimeter and far-infrared observing platforms for astronomy // *Spectroscopy from Space, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* – Vol. 20. – 2000. – P. 43-58.
17. H. Fischer. Spectroscopy measurements with MIPAS (Michelson interferometer for passive atmospheric sounding) // *Spectroscopy from Space, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* – Vol. 20. – 2000. – P. 161-170.
18. A. Perrin. Review on existing spectroscopic databases for atmospheric applications // *Spectroscopy from Space, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* – Vol. 20. – 2000. – P. 235-258.
19. H. S. P. Muller, P. Pracna, and V.-M. Horneman. The $\nu_{10}=1$ level of propyne, $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{CH}$, and its interactions with $\nu_9=1$ and $\nu_{10}=2$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 2002 – Vol. 216. – P. 397-407.
20. J. L. Alonso, J. C. Lopez, S. Blanco, and A. Guarnieri. Rotational spectrum and internal rotation barrier of 1-chloro-1,1-difluoroethane // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 182. – P. 148-162.
21. J. K. G. Watson. Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels // *Vibrational Spectra and Structure.* Ed. By J.R. Durig. – Amsterdam: Elsevier. – 1977. – Vol. 6. – P. 1-89.
22. W. Gordy and R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectra*, 3rd ed. – New York: Wiley, 1984. – 929 p.
23. H. Takeo and C. Matsumura. The microwave spectrum of dichlorodifluoromethane // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1977. – Vol. 50. – P. 636-640.
24. C. F. Su and E. L. Beeson, Jr. Nuclear quadrupole coupling effects in the microwave spectrum of dichlorodifluoromethane // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 66 – P. 330-334.
25. R. W. Davis, M. C. L. Gerry, and C. J. Marsden. The microwave spectrum, harmonic force field, and structure of difluorodichloromethane // *J. Mol. Spectrosc.* – 1983. – Vol. 101. – P. 167-179.
26. R. A. Booker and F. C. De Lucia. The millimeter-wave spectrum of CF_2Cl_2 // *J. Mol. Spectrosc.* – 1986. – Vol. 118. – P. 548-549.
27. G. Graner, G. Wagner. High-resolution infrared spectrum of propyne: The 30 μm region // *J. Mol. Spectrosc.* – 1990. – Vol. 144. – P. 389-415.
28. Programs for ROTational SPEcopy (PROSPE). <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>
29. E. Herbst, J. K. Messer, F. C. De Lucia, P. Helminger. A new analysis and additional measurements of the millimeter and submillimeter spectrum of methanol // *J. Mol. Spectrosc.* – 1984. – Vol. 108. – P. 42-57.
30. I. Kleiner and J. T. Hougen. Rho-axis-method Hamiltonian for molecules having one methyl rotor and C_1 point-group symmetry at equilibrium // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 119. – P. 5505-5509.
31. N. Ohashi and J. T. Hougen. The torsional-wagging tunneling problem and the torsional-wagging-rotational problem in methylamine // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 121. – P. 474-501.
32. *Laser Techniques in Chemistry* / edited by A. B. Myers and T. R. Rizzo – New York: Wiley, 1995. – Vol. XXIII. – P. 101-148.
33. D. M. Mehringer, L. E. Snyder, Y. Miao & F. J. Lovas. Detection and confirmation of interstellar acetic acid // *Astrophys. J.* – 1997. – Vol. 480. – P. L71-L74.
34. B. P. Van Eijck, J. Van Opheusden, M. M. M. Van Schaik and E. Van Zoeren. Acetic acid: Microwave spectra, internal rotation and substitution structure // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – Vol. 86. – P. 465-479.
35. J. Demaison, A. Dubrulle, D. Boucher, J. Burie and B. P. Van Eijck. Millimeter wave spectrum of acetic acid // *J. Mol. Spectrosc.* – 1982. – Vol. 94. – P. 211-214.
36. B. P. Van Eijck and F. B. Van Duijneveldt. Microwave spectrum of torsionally excited ace-

- tic acid // *J. Mol. Spectrosc.* – 1983. – Vol. 102. – P. 273-288.
37. I. Kleiner, J. T. Hougen, J. U. Grabow, S. P. Belov, M. Yu. Tretyukov and J. Cosleou. The Third and Fourth Torsional States of Acetaldehyde // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – Vol. 179. – P. 41-60.
38. L.-H. Xu and J. T. Hougen. Global fit of torsional-rotational transitions in the ground and first excited torsional states of methanol // *J. Mol. Spectrosc.* – 1995. – Vol. 173. – P. 540-551.
39. K. V. L. N. Sastry, E. Herbst, R. A. Booker and F. C. De Lucia. The millimeter-wave spectrum of methyl mercaptan // *J. Mol. Spectrosc.* – 1986. – Vol. 116. – P. 120-135.
40. J. L. Alonso, A. Lesarri, J. C. Lopez, S. Blanco, I. Kleiner and J. Demaison. Rotational spectrum, internal rotation barrier and structure of 3,3,3-trifluoropropene // *Mol. Phys.* – 1997. – Vol. 91(4). – P. 731-750.
41. B. Kirtman. Interactions between ordinary vibrations and hindered internal rotation. I. Rotational energies // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 37. – P. 2516-2539.
42. R. M. Lees and J. G. Baker. Torsion-vibration-rotation interactions in methanol. I. Millimeter wave spectrum // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48. – P. 5299-5318.
43. M. P. Bernstein, S. A. Sandford, L. J. Allamandola, S. Chang, M. A. Scharberg. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol // *Astrophys. J.* – 1995. – Vol. 454. – P. 327-344.
44. Instruments, methods, and missions for astrobology IV. / Ed. by. R. B. Hoover, G. V. Levin, R. R. Paepe, A. Y. Rozanov. – Proc. SPIE – 2002. – Vol. 4495. – P. 170-181.
45. R. D. Suenram, G. Yu. Golubiatnikov, I. I. Leonov, J. T. Hougen, J. Ortigoso, I. Kleiner, G. T. Fraser. Reinvestigation of the microwave spectrum of acetamide // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – Vol. 208. – P. 188-193.
46. V. V. Ilyushin. A new scheme of *K*-labeling for torsion-rotation energy levels in low-barrier molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 227. – P. 140-150.
47. V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, I. Kleiner, and J. T. Hougen. Ground and first excited torsional states of acetamide // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 227. – P. 115-139.
48. W. D. Herschberger and J. Turkevich. Absorption of methyl alcohol and methylamine for 1.25-cm waves // *Phys. Rev.* – 1947. – Vol. 71. – P. 544-554.
49. N. Ohashi, K. Takagi, J. T. Hougen, W. B. Olson, W. J. Lafferty. Far-infrared spectrum and ground state constants of methyl amine // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 126. – P. 443-459.
50. M. Kreglewski, W. Stahl, J.-U. Grabow, G. Włodarczak. The quadrupole coupling tensor of methylamine // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 196. – P. 155-158.
51. M. Kreglewski, G. Włodarczak. The rotational spectrum of methylamine in a submillimeter-wave range // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – Vol. 156. – P. 383-389.
52. L. E. Snyder, F. J. Lovas, J. M. Hollis, D. N. Friedel, P. R. Jewell, A. Remijan, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, and S. F. Dyubko. A rigorous attempt to verify interstellar glycine // *Astrophys. J.* – 2005. – Vol. 619, No. 2, part 1. – P. 914-930.
53. J. M. Hollis, F. J. Lovas, and P. R. Jewell. Interstellar glycolaldehyde: the first sugar // *Astrophys. J. Lett.* – 2000. – Vol. 540. – P. L107-L110.
54. R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey, M.-P. Bassez, B. J. Robinson, R. A. Batchelor, M. G. McCulloch, O. E. A. Rydbeck, and A. G. Hjalmarson. A search for interstellar glycine // *M. N. R. A. S.* – 1979. – Vol. 186. – P. 5P-8P.
55. J. M. Hollis, L. E. Snyder, R. D. Suenram, and F. J. Lovas. A search for the lowest-energy conformer of interstellar glycine // *Astrophys. J.* – 1980. – Vol. 241. – P. 1001-1006.
56. L. E. Snyder, J. M. Hollis, R. D. Suenram, F. J. Lovas, L. W. Brown, and D. Buhl. An extensive galactic search for conformer II glycine // *Astrophys. J.* – 1983. – Vol. 268. – P. 123-128.
57. I. I. Berulis, G. Winnewisser, V. V. Krasnov, and R. L. Sorochenko. A Search for Interstellar Glycine // *Sov. Astron. Lett.* – 1985. – Vol. 11. – P. 251.
58. Physics and Chemistry of Interstellar Molecular Clouds. / Ed. by G. Winnewisser and T. Armstrong. – Berlin: Springer-Verlag, 1989. – 337 p.
59. F. Combes, N.-Q. Rieu, and G. Włodarczak. Search for interstellar glycine // *Astron. Astrophys.* – 1996. – Vol. 308. – P. 618-622.
60. C. Ceccarelli, L. Loinard, A. Castets, A. Faure, and B. Lefloch. Search for glycine in the solar type protostar IRAS 16293-2422 // *Astron. Astrophys.* – 2000. – Vol. 362. – P. 1122-1126.
61. L. E. Snyder. The search for interstellar glycine. // *Orig. Life Evol. Biosph.* – 1997. – Vol. 27. – P. 115-133.
62. J. M. Hollis, J. A. Pedelty, L. E. Snyder, P. R. Jewell, F. J. Lovas, Patrick Palmer and S.-Y. Liu. A Sensitive Very Large Array Search for Small-Scale Glycine Emission toward OMC-1 // *Astrophys. J.* – 2003. – Vol. 588. – P. 353-359.

63. R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey, M. P. Bassez. Microwave spectrum and conformation of glycine // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1978. – Vol. 13. – P. 547-548.
64. R. D. Suenram, F. J. Lovas. Millimeter wave spectrum of glycine // *J. Mol. Spectrosc.* – 1978. – Vol. 72. – P. 372-382.
65. Y.-J. Kuan, S. B. Charnley, H.-C. Huang, W.-L. Tseng and Z. Kisiel. Interstellar glycine // *Astrophys. J.* – 2003. – Vol. 593. – P. 848-867.
66. R. D. Suenram, F. J. Lovas. Millimeter-wave spectrum of glycine. A new conformer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102. – P. 7180-7184.
67. F. J. Lovas, Y. Kawashima, J.-U. Grabow, R. D. Suenram, G. T. Fraser, and E. Hirota. Microwave Spectra, Hyperfine Structure, and Electric Dipole Moments for Conformers I and II of Glycine // *Astrophys. J.* – 1995. – Vol. 455. – P. 201-204.
68. Алексеев Е. А., Баскаков О. И., Дюбко С. Ф., Полевой Б. И. Субмиллиметровый вращательный спектр молекулы $^{80}\text{SeO}_2$ // *Оптика и спектроскопия* – 1986. – Т. 60. – С. 49-51.
69. R. D. Brown, P. D. Godfrey, and J. Storey. The microwave spectrum of urea // *J. Mol. Spectrosc.* – 1975. – Vol. 58. – P. 445-450.
70. W. Kasten and H. Dreizler. A highly resolved rotational transition of urea measure for radioastronomical searches. Analysis of the nitrogen quadrupole coupling // *Z. Naturforschg.* – 1986. – Vol. 41a. – P. 1173-1174.
71. U. Kretschmer, D. Consalvo, A. Knaack, W. Schade, W. Stahl and H. Dreizler. The ^{14}N quadrupole hyperfine structure in the rotational spectrum of laser vaporized urea observed by molecular beam FTMW spectroscopy // *Mol. Phys.* – 1996. – Vol. 87. – P. 1159-1168.
72. R. Larralde, M. P. Robertson, and S. L. Miller. Rates of decomposition of ribose and other sugars: implications for chemical evolution // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* – 1995. – Vol. 92. – P. 8158-8160.
73. F. Münnig, H. Dreizler, H. D. Rudolf. Mikrowellenspektrum von furfural und thiophen-2-aldehyd // *Z. Naturforschg.* – 1965. – Vol. 20a. – P. 1323-1326.
- 74 F. Mönnig, H. Dreizler, H. D. Rudolf. Rotationsspektrum in angeregten schwingungszuständen und torsionspotential von furfural // *Z. Naturforschg.* – 1966. – Vol. 21a. – P. 1633-1640.

Лабораторні дослідження спектрів молекул в Радиоастрономічному інституті НАН України

**В. В. Ілюшин, Є. А. Алексеев,
С. П. Дюбко, Р. О. Мотієнко**

У статті наводиться огляд результатів досліджень спектрів молекул, виконаних за останні 5 років в Радиоастрономічному інституті НАН України. Об'єктами досліджень були відібрані молекули, що є важливими для астрофізики (CH_3NH_2 , CH_3COOH , CH_3CONH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, NH_2CONH_2 , $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$) та екологічного моніторингу довкілля (CF_3CH_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$). Особливістю деяких молекул з наведеного списку є значне ускладнення спектра, пов'язане з наявністю внутрішніх коливань значної амплітуди. Коротко обговорюються результати досліджень спектрів молекул та описано результати модернізації автоматизованого спектрометра міліметрового діапазону РІ НАНУ.

Laboratory Investigations of Molecular Spectra at the Institute of Radio Astronomy NAS-Ukraine

**V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev,
S. F. Dyubko, and R. A. Motiyenko**

The results of the molecular spectra investigations obtained at the Institute of Radio Astronomy of NASU for the last five years are reviewed. The molecules of interest for astrophysics (CH_3NH_2 , CH_3COOH , CH_3CONH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, NH_2CONH_2 , $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$) and for environmental monitoring (CF_3CH_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$) were chosen as the objects of investigation. Some of these molecules feature is considerably complicated spectra due to large amplitude intramolecular motion. The results of the molecular spectra investigations are briefly discussed. The design improvement of the IRA NASU automated millimeter wave spectrometer is described too.