

## Спектроскопия фреонов: субмиллиметровый вращательный спектр молекул $C^{35}Cl_3F$ (фреон – 11) в основном колебательном состоянии

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

Харьковский национальный университет,  
Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы, 4

Статья поступила в редакцию 27 июля 2000 г.

В диапазоне частот 226÷360 ГГц измерены частоты 306 линий поглощения молекул  $C^{35}Cl_3F$  в основном колебательном состоянии в диапазоне квантовых чисел  $J = 45\div 72$  и  $K = 6\div 65$ . Измерения проведены на ЛОВ-спектрометре с синтезом частоты. Получены следующие значения молекулярных констант для описания вращательного спектра  $C^{35}Cl_3F$  в основном колебательном состоянии:  $B = 2465.81987$  (19) МГц,  $D_J = 0.462761$  (49) кГц,  $D_{JK} = -0.471272$  (93) кГц,  $H_J = 0.1634$  (42) мГц,  $H_{JK} = -0.585$  (11) мГц,  $H_{KJ} = 0.738$  (11) мГц.

У діапазоні частот 226÷360 ГГц виміряно частоти 306 ліній поглинання молекул  $C^{35}Cl_3F$  в основному коливальному стані в діапазоні квантових чисел  $J = 45\div 72$  і  $K = 6\div 65$ . Виміри проведено на спектрометрі із синтезом частоти. Отримано такі значення молекулярних констант для опису обертового спектра  $C^{35}Cl_3F$  в основному коливальному стані:  $B = 2465.81987$  (19) МГц,  $D_J = 0.462761$  (49) кГц,  $D_{JK} = -0.471272$  (93) кГц,  $H_J = 0.1634$  (42) мГц,  $H_{JK} = -0.585$  (11) мГц,  $H_{KJ} = 0.738$  (11) мГц.

### 1. Введение

Газ  $CCl_3F$  (фреон – 11) – химически инертное, слабоотоксичное вещество, которое широко используется в качестве хладагента, аэрозольного пропеллента и растворителя. Наряду с другими фреонами, большое количество этого газа было выброшено в атмосферу. Роль фреонов в химии стратосферного озона и их вклад в парниковый эффект установлены. Тревожит накопление этих газов в стратосфере, где они “живут” долгие годы, так как действует практически один слабый механизм их разрушения – фотодиссоциация под действием жесткого УФ излучения.

Поэтому актуальной является задача постоянного контроля наличия фреонов, в том числе F-11, в окружающей среде. Такие измерения ведутся в основном методами ИК излучения спектроскопии. Однако количественное описание кинетики химических реакций и теплообмена в атмосфере должно опираться на данные спектроскопического анализа с высоким разрешением вращательной структуры спектров поглощения, реально достижимым только в миллиметровом (ММ) и субмиллиметровом (СММ) диапазонах длин волн.

Хотя молекула  $C^{35}Cl_3F$  – симметричный волчок, ее микроволновый спектр усложнен квадрупольной структурой, которая обусловлена наличием у всех трех атомов хлора ядерных квадрупольных моментов. Кроме того, дополнительные трудности вызваны малой величиной центробежных постоянных этой молекулы, из-за чего

слабо разрешается K-структура вращательного спектра. Тем не менее, уже выполнен ряд работ по изучению вращательного спектра этой молекулы в сантиметровом и ММ диапазонах длин волн, установлена структура молекулы [1,2]. Наиболее продвинутой можно считать, по-видимому, работу Карпентера с коллегами [3], в которой изучен ММ спектр  $C^{35}Cl_3F$  в условиях, где сверхтонкая структура еще хорошо проявляется.

В ходе выполнения наших исследований спектров фреонов в СММ диапазоне длин волн мы обнаружили расхождение частот линий поглощения  $C^{35}Cl_3F$ , наблюдаемых в опыте, с частотами, предсказанными с использованием констант, которые опубликованы в работе [3]. Расхождения были столь значительны, что побудили нас к пересмотру результатов этой работы.

### 2. Детали эксперимента

В экспериментах использован промышленный фреон – 11, представляющий собой естественную смесь изотопических разновидностей молекул  $CCl_3F$ :  $C^{35}Cl_3F$  (43.1%),  $C^{35}Cl_2^{37}ClF$  (41.3%),  $C^{37}Cl_3F$  (13.2%),  $C^{37}Cl_2^{35}ClF$  (1.4%) и  $^{13}CCl_3F$  (~1%). Молекулы с тремя атомами  $^{35}Cl$  и  $^{37}Cl$  – симметричные волчки, молекулы с комбинацией атомов  $^{35}Cl$  и  $^{37}Cl$  – слабо асимметричные волчки, спектр которых дополнительно усложнен вследствие асимметрии. В газе преобладают молекулы  $C^{35}Cl_3F$ . Объектом ис-

следования в этой работе является симметричный волчок –  $C^{35}Cl_3F$ .

Запись спектров поглощения фреона – 11 проводилась на ЛОВ-спектрометре Харьковского национального университета с синтезом частоты в диапазоне 200÷360 ГГц. Источником излучения была ЛОВ СММ диапазона, охваченная системой ФАПЧ, которая обеспечивала жесткую привязку частоты ЛОВ к частоте  $n$ -й гармоники синтезатора частоты. Синтезатор работал в ММ диапазоне частот (50÷80 ГГц) и управлялся ЭВМ по заданной программе. Детектирование сигнала осуществлялось  $n$ -JnSb точечно-контактным детектором, работающим без охлаждения [4]. Применялась частотная модуляция излучения ЛОВ и синхронное детектирование сигнала поглощения. Частота модуляции составляла 5 кГц, а девиация частоты  $\pm 150$  кГц.

В выбранных участках спектра бесподстроечная запись в автоматическом режиме велась в полосах частот шириной 100÷400 МГц. При необходимости обеспечивался многократный проход одного и того же участка спектра с машинным накоплением записей спектра с целью улучшения соотношения сигнал/шум. Такая процедура оказалась очень полезной при записи малоинтенсивных линий поглощения фреона – 11, молекулы которого имеют дипольный момент  $\mu_0 = 0.46$  Д. Измерения велись при давлении газа  $p \sim 20$  мторр в ячейке длиной 2 м, охлаждаемой парами жидкого азота до температуры  $T = 250$  К.

Типичный образец записи участка спектра для перехода  $J = 60 \rightarrow J = 61$  показан на рис. 1. Сверхтонкая структура  $K$ -компонентов перехода отсутствует, видно различие интенсивностей  $K$ -компонентов, кратных и не кратных 3, обусловленное статистикой ядерных спинов атомов хлора. Последнее обстоятельство облегчает идентификацию перехода по квантовому числу  $K$  в условиях нашего эксперимента, когда при малых  $K$  линии сливаются, а при  $K \rightarrow J$  тонут в шумах.

А, о.е.

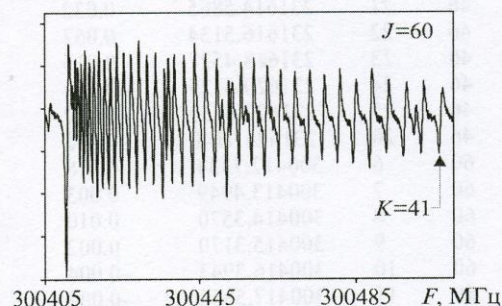


Рис. 1. Фрагмент записи спектра поглощения для перехода  $60_K - 61_K$  молекул  $C^{35}Cl_3F$

### 3. Результаты и обсуждение

Эксперимент в СММ диапазоне волн позволяет с гораздо большей точностью определить вращательные и центробежные постоянные  $C^{35}Cl_3F$ , так как только в СММ диапазоне длин волн практически исчезает сложная сверхтонкая структура линий поглощения ( $\Delta\nu_{hfs} \sim 1/J^2$ ), растет их интенсивность ( $\gamma \sim \nu^3$ ), и хорошо проявляются эффекты, обусловленные нежесткостью молекулы.

Частоты линий поглощения симметричного волчка в основном колебательном состоянии могут быть вычислены с применением известного соотношения:

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

где  $B$  – вращательная постоянная;  $D_J$ ,  $D_{JK}$  – центробежные постоянные второго порядка;  $H_J$ ,  $H_{JK}$ ,  $H_{KJ}$  – центробежные постоянные третьего порядка;  $\Delta\nu_{hfs}$  – сдвиг линий, обусловленный квадрупольным расщеплением.

Постоянные  $B$ ,  $D_J$  и  $D_{JK}$  были определены в работе [3] из записи спектра поглощения в ММ диапазоне длин волн при  $J_{max} = 35$ . Частоты, вычисленные по этим константам, в самом деле хорошо описывают спектр в диапазоне квантовых чисел вплоть до  $J \leq 35$ . Однако при увеличении  $J$ , то есть при переходе в СММ диапазон длин волн, различие между измеренными значениями частот и вычисленными по данным [3] быстро растут с увеличением как  $J$ , так и  $K$ . Так, при  $J = 70$  это различие превышает 3 МГц для  $K = 0$  и 6 МГц для  $K = 65$ . Хотя центробежные константы первоначального набора  $D_J$  и  $D_{JK}$  оказываются весьма малыми, все же для адекватного описания СММ спектра понадобилось определение значений центробежных констант высших порядков  $H_J$ ,  $H_{JK}$ ,  $H_{KJ}$ .

Наш спектрометр позволяет измерять частоты изолированных сильных линий в СММ диапазоне длин волн с точностью до  $\pm 5$  кГц. Однако мы убедились, что “средние” частоты линий поглощения  $C^{35}Cl_3F$  с неразрешенной сверхтонкой структурой измерить со столь высокой точностью невозможно. В лучшем случае в наших экспериментах точность измеренных частот лежала в пределах 20÷50 кГц. Дело в том, что хотя сверхтонкая структура и не разрешена вследствие доплеровского уширения линий, она существует и проявляется в дополнительном уширении линий поглощения, нарастающем с увеличением  $K$ . Внутри доплеровского контура линии сверхтонкой структуры

образуют четыре группы, в каждой из которых линии расположены очень близко и имеют примерно одинаковую интенсивность. Компоненты квартета для различных  $K$  расположены не строго симметрично относительно “центра тяжести” интегрального контура поглощения, фиксируемого при обработке для нахождения констант, фигурирующих в выражении (1). Это особенно заметно при измерениях в ММ диапазоне длин волн. Однако в СММ диапазоне вклад  $\Delta\nu_{hf}$  незначительный и здесь достигается хорошее согласие данных эксперимента и расчета без учета  $\Delta\nu_{hf}$ . Сказанное иллюстрирует таблица 1. При обработке записей оказалось, что частоты некоторых линий (их общее число составляет менее 5% от общего числа записанных линий поглощения) отличаются от расчетных на величину более 100 кГц. Детальное рассмотрение положения и формы контура таких линий показало, что их контур частично или полностью перекрывается с контурами линий, принадлежащих другим молекулам, либо возбужденным колебательным состояниям молекулы  $C^{35}Cl_3F$ . В окончательном варианте решения обратной спектроскопической задачи по определению констант такие линии не были использованы.

Результаты представлены в таблице 2. В первой колонке дан набор молекулярных констант, найденный нами и описывающий субмиллиметровый вращательный спектр  $C^{35}Cl_3F$  в основном колебательном состоянии. Во второй колонке – значения  $B$ ,  $D_J$ ,  $D_{JK}$ , найденные авторами работы [3] из записи спектров по-

глощения  $C^{35}Cl_3F$  в ММ диапазоне. Нижняя строка дает значение среднеквадратичной точности  $\sigma$  описания спектров в диапазоне СММ волн ( $J = 45 \div 72$ ) для обоих наборов констант.

#### 4. Заключение

В результате проведенных расчетов получен новый набор молекулярных констант, описывающий вращательный спектр  $C^{35}Cl_3F$  в СММ диапазоне длин волн с экспериментальной точностью 20–50 кГц. Для этого потребовалось уточнение уже известных констант  $B$ ,  $D_J$ ,  $D_{JK}$  и определение центробежных констант высшего порядка –  $H_J$ ,  $H_{JK}$ ,  $H_{KJ}$ . В итоге точность описания СММ вращательного спектра поглощения молекул  $C^{35}Cl_3F$  повышена более чем на два порядка.

#### Благодарности

Это исследование выполнено при финансовой поддержке INTAS (грант UA-95-187).

#### Литература

1. A. A. Wolf, Q. Williams, T. L. Weatherly. *J. Chem. Phys.* 1967, **47**, pp. 5101-5109.
2. J. H. N. Loubser. *J. Chem. Phys.* 1962, **36**, pp. 2808-2809.
3. J. H. Carpenter, P. J. Seo, D. H. Whiffen. *J. Molec. Spectrosc.* 1987, **123**, pp. 187-196.
4. С. Ф. Дюбко, М. Н. Ефименко. *Письма в ЖЭТФ.* 1971, **13**, №10, с. 9-11.

Таблица 1. Измеренные ( $\nu_{Obs}$ ) и вычисленные ( $\nu_{Calc}$ ) частоты вращательных переходов молекул  $C^{35}Cl_3F$  в основном колебательном состоянии (МГц)

| $J$ | $K$ | $\nu_{Obs}$ | $\nu_{Obs-Calc}$ | $J$ | $K$ | $\nu_{Obs}$ | $\nu_{Obs-Calc}$ |
|-----|-----|-------------|------------------|-----|-----|-------------|------------------|
| 45  | 10  | 226679.8035 | 0.033            | 46  | 19  | 231611.0462 | 0.021            |
| 45  | 11  | 226680.6401 | -0.036           | 46  | 20  | 231612.7436 | -0.002           |
| 45  | 12  | 226681.6563 | -0.013           | 46  | 21  | 231614.5865 | 0.032            |
| 45  | 13  | 226682.7371 | -0.011           | 46  | 22  | 231616.5134 | 0.062            |
| 45  | 14  | 226683.9029 | -0.010           | 46  | 23  | 231618.4527 | 0.015            |
| 45  | 15  | 226685.1405 | -0.024           | 46  | 24  | 231620.4725 | -0.039           |
| 45  | 16  | 226686.4739 | -0.029           | 46  | 25  | 231622.6450 | -0.029           |
| 45  | 17  | 226687.9613 | 0.034            | 46  | 26  | 231624.9140 | -0.012           |
| 45  | 18  | 226689.4815 | 0.044            | 60  | 6   | 300412.7334 | -0.018           |
| 45  | 19  | 226691.0360 | 0.001            | 60  | 7   | 300413.4949 | 0.003            |
| 46  | 12  | 231601.4777 | 0.020            | 60  | 8   | 300414.3570 | 0.010            |
| 46  | 13  | 231602.5512 | -0.008           | 60  | 9   | 300415.3170 | 0.002            |
| 46  | 14  | 231603.7862 | 0.037            | 60  | 10  | 300416.3943 | -0.004           |
| 46  | 15  | 231605.0310 | 0.003            | 60  | 11  | 300417.5856 | -0.009           |
| 46  | 16  | 231606.3947 | 0.000            | 60  | 12  | 300418.9081 | 0.003            |
| 46  | 17  | 231607.8849 | 0.035            | 60  | 13  | 300420.3292 | -0.001           |
| 46  | 18  | 231609.3770 | -0.017           | 60  | 14  | 300421.8792 | 0.010            |

|    |    |             |        |    |    |             |        |
|----|----|-------------|--------|----|----|-------------|--------|
| 60 | 15 | 300423.5210 | -0.001 | 61 | 35 | 305392.4527 | 0.005  |
| 60 | 16 | 300425.2840 | -0.005 | 61 | 36 | 305396.5550 | -0.018 |
| 60 | 17 | 300427.1756 | 0.005  | 61 | 37 | 305400.8869 | 0.070  |
| 60 | 18 | 300429.1738 | 0.007  | 61 | 38 | 305405.1715 | -0.005 |
| 60 | 19 | 300431.2766 | 0.000  | 62 | 19 | 310252.7086 | 0.042  |
| 60 | 20 | 300433.4955 | -0.005 | 62 | 20 | 310254.9766 | 0.015  |
| 60 | 21 | 300435.8372 | -0.002 | 62 | 21 | 310257.3622 | -0.014 |
| 60 | 22 | 300438.2941 | 0.002  | 62 | 22 | 310259.8838 | -0.024 |
| 60 | 23 | 300440.8539 | -0.006 | 62 | 24 | 310265.3374 | 0.011  |
| 60 | 24 | 300443.5399 | -0.002 | 62 | 25 | 310268.2756 | 0.063  |
| 60 | 25 | 300446.3426 | 0.004  | 62 | 26 | 310271.2321 | 0.015  |
| 60 | 26 | 300449.2408 | -0.009 | 62 | 27 | 310274.4070 | 0.067  |
| 60 | 27 | 300452.3033 | 0.028  | 62 | 28 | 310277.5808 | -0.001 |
| 60 | 28 | 300455.3986 | -0.017 | 62 | 29 | 310280.9436 | 0.002  |
| 60 | 29 | 300458.6810 | 0.010  | 62 | 30 | 310284.4498 | 0.030  |
| 60 | 30 | 300462.0394 | -0.002 | 62 | 31 | 310288.0418 | 0.025  |
| 60 | 31 | 300465.5086 | -0.018 | 62 | 32 | 310291.7454 | 0.012  |
| 60 | 32 | 300469.1166 | -0.010 | 62 | 33 | 310295.5526 | -0.015 |
| 60 | 33 | 300472.8883 | 0.047  | 62 | 34 | 310299.4936 | -0.027 |
| 60 | 34 | 300476.6543 | -0.018 | 62 | 35 | 310303.6228 | 0.030  |
| 60 | 35 | 300480.6080 | -0.009 | 62 | 36 | 310307.8026 | 0.018  |
| 60 | 36 | 300484.6794 | 0.002  | 62 | 37 | 310312.0910 | -0.003 |
| 60 | 37 | 300488.8335 | -0.020 | 62 | 38 | 310316.5510 | 0.027  |
| 60 | 38 | 300493.1302 | -0.015 | 62 | 39 | 310321.1126 | 0.040  |
| 60 | 39 | 300497.5662 | 0.014  | 62 | 41 | 310330.5346 | 0.008  |
| 60 | 40 | 300502.0721 | -0.002 | 62 | 42 | 310335.5039 | 0.070  |
| 60 | 43 | 300516.3180 | -0.018 | 62 | 43 | 310340.4402 | -0.020 |
| 60 | 44 | 300521.2727 | -0.049 | 62 | 44 | 310345.6400 | 0.034  |
| 60 | 45 | 300526.3936 | -0.029 | 62 | 47 | 310361.7204 | -0.042 |
| 60 | 46 | 300531.6220 | -0.019 | 62 | 50 | 310379.0076 | 0.008  |
| 60 | 47 | 300536.9439 | -0.031 | 62 | 54 | 310403.6316 | -0.036 |
| 60 | 48 | 300542.4137 | -0.011 | 62 | 55 | 310410.1352 | -0.001 |
| 60 | 49 | 300548.0048 | 0.013  | 63 | 19 | 315162.3100 | -0.014 |
| 60 | 50 | 300553.7124 | 0.038  | 63 | 20 | 315164.6656 | 0.010  |
| 60 | 51 | 300559.5282 | 0.054  | 63 | 21 | 315167.0596 | -0.047 |
| 60 | 52 | 300565.4433 | 0.052  | 63 | 22 | 315169.6848 | 0.007  |
| 60 | 56 | 300590.2252 | -0.001 | 63 | 23 | 315172.3644 | -0.005 |
| 61 | 8  | 305325.0687 | -0.043 | 63 | 25 | 315178.1300 | 0.018  |
| 61 | 9  | 305326.0915 | -0.004 | 63 | 26 | 315181.1504 | -0.013 |
| 61 | 10 | 305327.1841 | -0.011 | 63 | 28 | 315187.6116 | -0.015 |
| 61 | 11 | 305328.4046 | -0.007 | 63 | 29 | 315191.0604 | 0.021  |
| 61 | 12 | 305329.7347 | -0.009 | 63 | 30 | 315194.5224 | -0.049 |
| 61 | 13 | 305331.1727 | -0.018 | 63 | 31 | 315198.2448 | 0.020  |
| 61 | 14 | 305332.7544 | 0.000  | 63 | 32 | 315202.0040 | 0.006  |
| 61 | 15 | 305334.4272 | -0.007 | 63 | 33 | 315205.8852 | -0.007 |
| 61 | 16 | 305336.2283 | -0.002 | 63 | 34 | 315209.9664 | 0.059  |
| 61 | 17 | 305338.1370 | -0.005 | 63 | 36 | 315218.2996 | 0.001  |
| 61 | 18 | 305340.1716 | 0.002  | 63 | 37 | 315222.7402 | 0.064  |
| 61 | 20 | 305344.5771 | 0.004  | 63 | 38 | 315227.1364 | -0.038 |
| 61 | 21 | 305346.9393 | -0.010 | 63 | 43 | 315251.4320 | -0.051 |
| 61 | 22 | 305349.4415 | -0.001 | 63 | 45 | 315262.0572 | 0.001  |
| 61 | 23 | 305352.0521 | 0.001  | 64 | 13 | 320059.5985 | -0.027 |
| 61 | 24 | 305354.7737 | -0.002 | 64 | 14 | 320061.2485 | -0.015 |
| 61 | 25 | 305357.6561 | 0.038  | 64 | 15 | 320062.9996 | -0.023 |
| 61 | 26 | 305360.5772 | 0.002  | 64 | 17 | 320066.9087 | 0.003  |
| 61 | 28 | 305366.8283 | -0.013 | 64 | 18 | 320069.0444 | 0.014  |
| 61 | 29 | 305370.1194 | -0.029 | 64 | 19 | 320071.2964 | 0.021  |
| 61 | 31 | 305377.1410 | 0.027  | 64 | 20 | 320073.6686 | 0.026  |
| 61 | 32 | 305380.7876 | 0.015  | 64 | 21 | 320076.1519 | 0.020  |
| 61 | 33 | 305384.5612 | 0.014  | 64 | 22 | 320078.7444 | 0.002  |

|    |    |             |        |    |    |             |        |
|----|----|-------------|--------|----|----|-------------|--------|
| 64 | 23 | 320081.4791 | 0.005  | 65 | 56 | 325151.2695 | 0.052  |
| 64 | 24 | 320084.3358 | 0.007  | 67 | 13 | 334781.6076 | -0.003 |
| 64 | 25 | 320087.3244 | 0.019  | 67 | 14 | 334783.3405 | 0.018  |
| 64 | 26 | 320090.4117 | 0.009  | 67 | 15 | 334785.1575 | -0.004 |
| 64 | 29 | 320100.4062 | -0.024 | 67 | 16 | 334787.1215 | -0.005 |
| 64 | 31 | 320107.7540 | 0.029  | 67 | 17 | 334789.2196 | 0.000  |
| 64 | 32 | 320111.5146 | -0.042 | 67 | 18 | 334791.4156 | -0.023 |
| 64 | 37 | 320132.5533 | 0.002  | 67 | 19 | 334793.8180 | 0.032  |
| 64 | 38 | 320137.0796 | -0.038 | 67 | 20 | 334796.2657 | 0.006  |
| 64 | 39 | 320141.8276 | 0.020  | 67 | 21 | 334798.8749 | 0.014  |
| 64 | 40 | 320146.6578 | 0.037  | 67 | 22 | 334801.5891 | 0.000  |
| 64 | 41 | 320151.5775 | 0.021  | 67 | 23 | 334804.4698 | 0.025  |
| 64 | 44 | 320167.0689 | -0.035 | 67 | 24 | 334807.4257 | -0.002 |
| 64 | 46 | 320178.0792 | -0.007 | 67 | 25 | 334810.5385 | 0.000  |
| 64 | 48 | 320189.5290 | -0.034 | 67 | 26 | 334813.8034 | 0.027  |
| 65 | 7  | 324960.2975 | -0.001 | 67 | 28 | 334820.7003 | 0.066  |
| 65 | 8  | 324961.2221 | 0.000  | 67 | 29 | 334824.2893 | 0.034  |
| 65 | 9  | 324962.2572 | -0.011 | 70 | 6  | 349488.0438 | -0.017 |
| 65 | 10 | 324963.4281 | -0.010 | 70 | 7  | 349488.9509 | 0.031  |
| 65 | 11 | 324964.7269 | -0.003 | 70 | 8  | 349489.8778 | -0.034 |
| 65 | 12 | 324966.1435 | -0.003 | 70 | 9  | 349491.0263 | -0.009 |
| 65 | 13 | 324967.6874 | 0.002  | 70 | 10 | 349492.2730 | -0.018 |
| 65 | 14 | 324969.3531 | 0.005  | 70 | 11 | 349493.6665 | -0.013 |
| 65 | 15 | 324971.1374 | 0.004  | 70 | 12 | 349495.1839 | -0.016 |
| 65 | 16 | 324973.0488 | 0.006  | 70 | 13 | 349496.8410 | -0.012 |
| 65 | 17 | 324975.1014 | 0.026  | 70 | 14 | 349498.6209 | -0.017 |
| 65 | 18 | 324977.2169 | -0.014 | 70 | 15 | 349500.5523 | -0.004 |
| 65 | 19 | 324979.5033 | -0.007 | 70 | 16 | 349502.5861 | -0.020 |
| 65 | 20 | 324981.9168 | 0.004  | 70 | 17 | 349504.7544 | -0.034 |
| 65 | 21 | 324984.4422 | 0.003  | 70 | 18 | 349507.1010 | -0.003 |
| 65 | 22 | 324987.1462 | 0.057  | 70 | 19 | 349509.5446 | -0.007 |
| 65 | 23 | 324989.8505 | -0.012 | 70 | 20 | 349512.1139 | -0.018 |
| 65 | 24 | 324992.7628 | 0.003  | 70 | 22 | 349517.6801 | -0.011 |
| 65 | 25 | 324995.7831 | 0.002  | 70 | 23 | 349520.6753 | 0.006  |
| 65 | 26 | 324998.9154 | -0.010 | 70 | 24 | 349523.8055 | 0.025  |
| 65 | 28 | 325005.6128 | 0.026  | 70 | 25 | 349526.9871 | -0.038 |
| 65 | 29 | 325009.1336 | 0.030  | 70 | 26 | 349530.3772 | -0.025 |
| 65 | 30 | 325012.7102 | -0.034 | 70 | 27 | 349533.9308 | 0.018  |
| 65 | 31 | 325016.4817 | -0.027 | 70 | 28 | 349537.5824 | 0.027  |
| 65 | 32 | 325020.3571 | -0.041 | 70 | 29 | 349541.3063 | -0.026 |
| 65 | 33 | 325024.3782 | -0.033 | 70 | 30 | 349545.2123 | -0.030 |
| 65 | 34 | 325028.5170 | -0.032 | 70 | 31 | 349549.3443 | 0.059  |
| 65 | 35 | 325032.7960 | -0.015 | 70 | 32 | 349553.4262 | -0.035 |
| 65 | 36 | 325037.1453 | -0.052 | 70 | 34 | 349562.2541 | 0.039  |
| 65 | 37 | 325041.7764 | 0.068  | 70 | 35 | 349566.7389 | -0.053 |
| 65 | 38 | 325046.3429 | -0.001 | 70 | 36 | 349571.4885 | -0.014 |
| 65 | 40 | 325056.0048 | 0.015  | 70 | 37 | 349576.3392 | -0.008 |
| 65 | 41 | 325061.0035 | 0.004  | 70 | 38 | 349581.3645 | 0.039  |
| 65 | 42 | 325066.0618 | -0.073 | 70 | 39 | 349586.4008 | -0.037 |
| 65 | 44 | 325076.7823 | 0.001  | 70 | 40 | 349591.7019 | 0.018  |
| 65 | 45 | 325082.3367 | 0.044  | 70 | 41 | 349597.0654 | 0.001  |
| 65 | 47 | 325093.6228 | -0.068 | 70 | 42 | 349602.6212 | 0.042  |
| 65 | 48 | 325099.6245 | 0.046  | 70 | 43 | 349608.2051 | -0.024 |
| 65 | 49 | 325105.6010 | 0.009  | 70 | 44 | 349614.0107 | -0.002 |
| 65 | 50 | 325111.7226 | -0.009 | 70 | 45 | 349619.9433 | 0.012  |
| 65 | 51 | 325117.9441 | -0.052 | 70 | 46 | 349625.9904 | 0.006  |
| 65 | 52 | 325124.4061 | 0.018  | 70 | 47 | 349632.1816 | 0.009  |
| 65 | 53 | 325130.9545 | 0.049  | 70 | 48 | 349638.4800 | -0.015 |
| 65 | 54 | 325137.5493 | 0.000  | 70 | 49 | 349644.9392 | -0.014 |
| 65 | 55 | 325144.2502 | -0.070 | 70 | 50 | 349651.5644 | 0.018  |

|    |    |             |        |    |    |             |        |
|----|----|-------------|--------|----|----|-------------|--------|
| 70 | 51 | 349658.2819 | 0.007  | 72 | 14 | 359304.9769 | 0.019  |
| 70 | 52 | 349665.1100 | -0.029 | 72 | 16 | 359309.0285 | -0.006 |
| 70 | 53 | 349672.1327 | -0.005 | 72 | 17 | 359311.2778 | 0.001  |
| 70 | 54 | 349679.2530 | -0.020 | 72 | 18 | 359313.6697 | 0.014  |
| 70 | 55 | 349686.4946 | -0.050 | 72 | 19 | 359316.1261 | -0.045 |
| 70 | 56 | 349693.9302 | -0.021 | 72 | 21 | 359321.5578 | -0.052 |
| 70 | 57 | 349701.5521 | 0.058  | 72 | 22 | 359324.5716 | 0.038  |
| 70 | 58 | 349709.2347 | 0.061  | 72 | 23 | 359327.6196 | 0.026  |
| 70 | 59 | 349716.9251 | -0.064 | 72 | 25 | 359334.1616 | 0.038  |
| 70 | 60 | 349724.9009 | -0.041 | 72 | 26 | 359337.5852 | -0.008 |
| 70 | 62 | 349741.2732 | 0.017  | 72 | 29 | 359348.8049 | -0.018 |
| 70 | 63 | 349749.6698 | 0.051  | 72 | 30 | 359352.8587 | 0.019  |
| 70 | 65 | 349766.7726 | 0.016  | 72 | 31 | 359357.0052 | 0.011  |
| 72 | 11 | 359299.9063 | 0.043  | 72 | 32 | 359361.3133 | 0.028  |
| 72 | 12 | 359301.4450 | 0.020  | 72 | 33 | 359365.6765 | -0.036 |
| 72 | 13 | 359303.1412 | 0.017  | 72 | 34 | 359370.2537 | -0.024 |

Таблица 2. Спектроскопические константы для основного колебательного состояния молекулы C<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>F

| Параметры      | Наши данные     | Carpenter et al. [3] |
|----------------|-----------------|----------------------|
| $B$ , МГц      | 2465.81987 (19) | 2465.82246(38)       |
| $D_J$ , кГц    | 0.462761 (49)   | 0.46382(20)          |
| $D_{JK}$ , кГц | -0.471272 (93)  | -0.46356(122)        |
| $H_J$ , мГц    | 0.1634(42)      | -                    |
| $H_{JK}$ , мГц | -0.585 (11)     | -                    |
| $H_{KJ}$ , мГц | 0.738 (11)      | -                    |
| $\sigma$ , МГц | 0.0271          | 2.6926               |

**Spectroscopy of Freons: Submillimeter-wave  
Rotational Spectrum of C<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>F Molecule  
(Freon -11) in the Ground Vibrational State.**

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

In the frequency range between 226 and 360 GHz the frequencies of the 306 absorption lines of the C<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>F molecule in the ground vibrational state were measured. These lines belong to the

rotational transitions with quantum numbers  $J=45\div 72$  and  $K=6\div 65$ . The measurements were carried out on a frequency synthesizer using a BWO as a source of submillimeter-wave radiation. As a result we have obtained the following set of rotational parameters for the ground state rotational spectrum of the C<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>F molecule:  $B=2465.81987$  (19) MHz,  $D_J=0.462761$  (49) kHz,  $D_{JK}=-0.471272$  (93) kHz,  $H_J=0.1634$  (42) mHz,  $H_{JK}=-0.585$  (11) mHz,  $H_{KJ}=0.738$  (11) mHz.