

ДИАЗИРИН — КАНДИДАТ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ В МЕЖЗВЕЗДНОЙ СРЕДЕ

В. К. Херсонский, Д. А. Варшалович

В работе обсуждаются спектроскопические характеристики молекулы диазирина. Рассчитаны силы линий большого количества вращательных переходов, длины волн которых попадают в радиодиапазон. Оценены ожидаемые оптические толщины в линиях диазирина. Показано, что если обилие этой молекулы приблизительно такое же, как и родственных молекул, уже обнаруженных в межзвездной среде, линии диазирина могут быть открыты при современном уровне чувствительности спектральной аппаратуры.

The spectroscopic characteristics of the diazine molecule are discussed. The line strengths are calculated for the great number of rotational transitions, whose wavelengths get into the radio region. The expected optical depths in the diazine lines are estimated. It is shown that if the abundance of this molecule is approximately the same as the abundance of related molecules, already observed in the interstellar medium, diazine lines can be discovered at the modern sensitivity level of spectral devices.

1. В настоящее время в межзвездной среде открыто большое число органических молекул, относящихся к разным типам соединений (спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты и др.). Однако до сих пор не было обнаружено органических молекул, имеющих кольцевую структуру. Из неорганических

молекул такое соединение $\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \parallel \\ \diagdown \text{C} \end{array}$ было найдено лишь недавно [1]. Вместе с тем

циклические соединения часто содержат ненасыщенные связи, легко вступают в реакции с другими молекулами и легко полимеризуются. Поэтому они могут играть важную роль в химическом синтезе, протекающем в межзвездной среде. Вот почему поиски таких молекул представляются особенно интересными.

Цель данной работы состоит в обсуждении вращательного радиоспектра молекулы диазирина H_2CN_2 , который является весьма вероятным компонентом межзвездного газа, поскольку родственные молекулы уже обнаружены: H_2CO , H_2CNH , H_2CCH , N_2 , H^+ . В этой статье вычисляются вероятности вращательных переходов H_2CN_2 и оцениваются ожидаемые оптические толщины межзвездных молекулярных облаков во вращательных линиях этой молекулы.

2. Молекула диазирина H_2CN_2 есть производная метана, в молекуле которого два атома водорода заменены атомами азота. Ее структурная формула представлена на рисунке. Отметим, что наряду с рассматриваемой конфигурацией у этой молекулы имеются структурные изомеры [2]. Молекула диазирина представляет собой слабо асимметричный волчок. Вращательные постоянные и константы центробежного возмущения для двух изотопических разновидностей $^1\text{H}_2\text{ }^{12}\text{C}^{14}\text{N}_2$ и $^1\text{H}_2\text{ }^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, которые могут представлять астрофизический интерес, приведены в табл. 1. Эти данные позволяют рассчитать энергии вращательных уровней по формулам, приведенным, например, в [2]. Схема нижних вращательных уровней основного колебательного состояния молекулы H_2CN_2 представлена на рисунке. Каждый уровень характеризуется квантовыми числами $J^a K_a K_c$, где J — вращательный момент молекулы, K_a и K_c — асимптотические квантовые числа, представляющие проекции J на оси симметрии предельно вытянутого ($a > b=c$) и предельно сплюснутого ($a=b > c$)

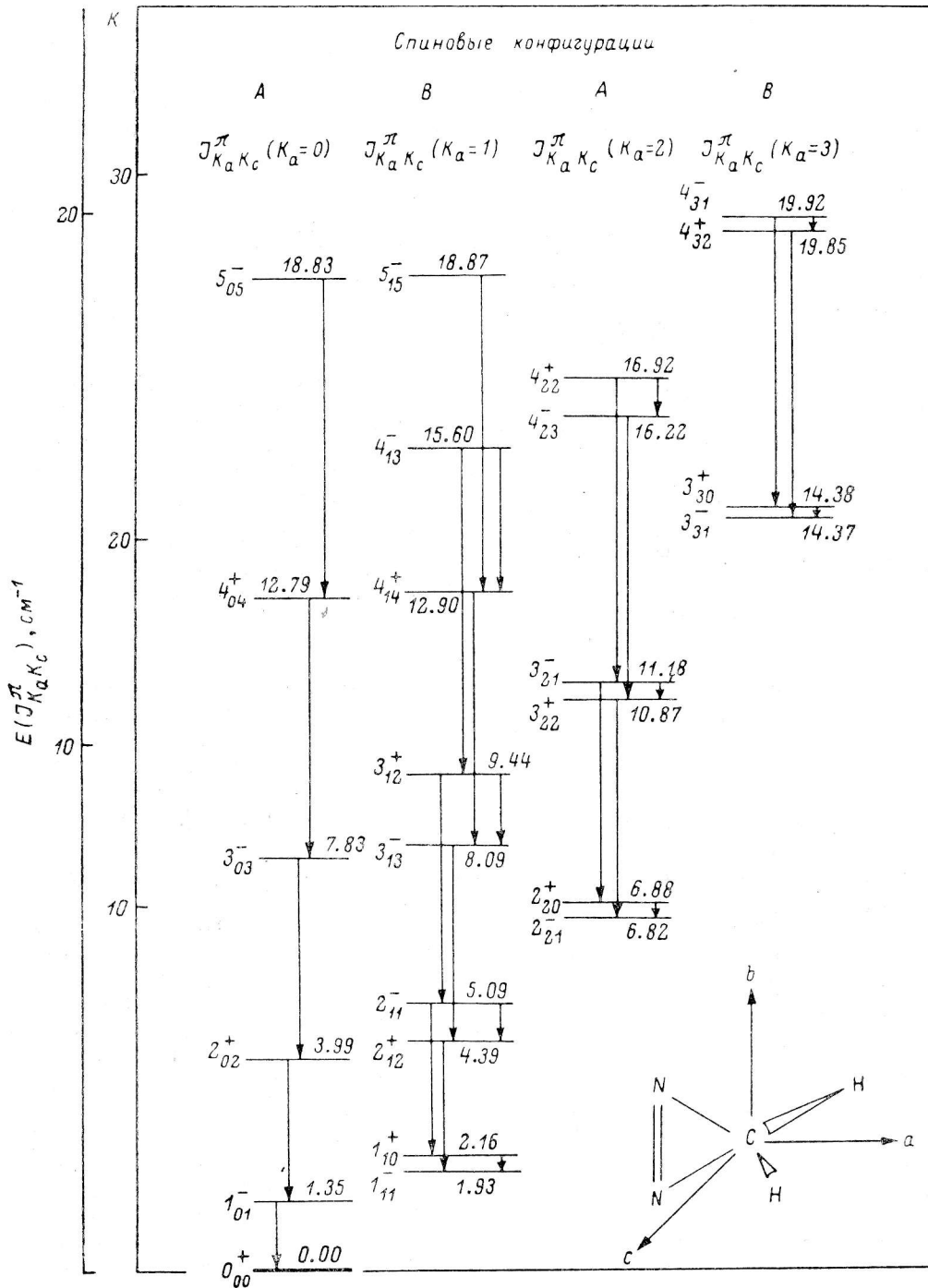


Схема нижних вращательных уровней диазирина.

В нижнем правом углу показана структура молекулы. Энергия уровней указана в обратных сантиметрах. Для сравнения приведена также шкала энергий в кельвинах. Объяснение квантовых чисел, характеризующих уровни энергии, содержится в тексте.

волчка, π — четность волновой функции относительно инверсии пространственных координат. Для каждого уровня указана энергия в обратных сантиметрах.

3. Рассматриваемые изотопические разновидности молекулы диазирина имеют в своем составе четыре ядра со спинами, не равными нулю (два протона и два ядра азота). Вследствие этого каждый вращательный уровень имеет сложную сверхтонкую структуру. Но, как показано в работе [3], величина сверхтонкого расщепления мала, меньше ожидаемой в межзвездной среде доплеровской ширины для большинства рассматриваемых линий. Однако наличие тождественных ядер существенным образом сказывается на правилах отбора для радиационных вращательных переходов. Суммарный спин пары ядер ^1H может быть равен $I(^1\text{H}, ^1\text{H})=0$ или 1, а суммарный спин пары ядер ^{14}N может принимать значения $I(^{14}\text{N}, ^{14}\text{N})=0, 1, 2$. В соответствии с этим существует шесть независимых спиновых разновидностей молекул H_2CN_2 , которые не могут

ТАБЛИЦА 1

Вращательные постоянные и постоянные центробежного возмущения молекулы H_2CN_2 в основном колебательном состоянии

Постоянная	$^1\text{H}_2\text{ }^{12}\text{C}^{14}\text{N}_2$	$^1\text{H}_2\text{ }^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$
A , МГц	40951.3526 (11)	39798.966 (79)
B , МГц	23667.98345 (46)	23416.7922 (91)
C , МГц	16726.11565 (36)	16406.788 (11)
ΔJ , кГц	31.5651 (22)	30.29 (33)
ΔJ_K , кГц	107.940 (12)	102.6 (41)
Δ_K , кГц	-23.457 (50)	-23.3 (119)
δ_J , кГц	9.4407 (12)	9.33 (25)
δ_K , кГц	77.179 (43)	75.7 (37)
H_{JK} , Гц	-0.56 (12)	-0.54 (16)
H_{KJ} , Гц	2.77 (16)	2.5 (3)

ТАБЛИЦА 2

Спиновые конфигурации молекулы $\text{H}_2\text{C}^{14}\text{N}_2$

$I(^1\text{H}, ^1\text{H})$	$I(^{14}\text{N}, ^{14}\text{N})$	Обозначение	Статистический вес
0	0	A_{00}	1
0	1	B_{01}	3
0	2	A_{02}	5
1	0	B_{10}	1
1	1	A_{11}	9
1	2	B_{12}	15

переходить друг в друга ни при радиационных, ни при столкновительных переходах (за исключением спин-обменных реакций). Каждой из этих спиновых разновидностей присвоены обозначения, приведенные в табл. 2. Спиновые

волновые функции молекул, относящихся к модификациям A , при перестановке тождественных ядер ^1H и ^{14}N меняют знак, а молекул конфигураций B не меняют знака. Однако полная волновая функция молекулы в соответствии с законами квантовой статистики должна быть антисимметрична относительно перестановки ядер ^1H и симметрична относительно перестановки ядер ^{14}N . Поэтому молекулы конфигураций A не имеют вращательных уровней, соответствующих нечетным значениям K_a , и наоборот, молекулы конфигураций B не имеют вращательных уровней с четными значениями K_a .

Классификация спиновых состояний изотопзамещенной молекулы $^1\text{H}_2\text{ }^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ значительно проще, так как имеется лишь одна пара тождественных ядер ^1H . Поэтому существует лишь две спиновые конфигурации этой молекулы, соответствующие $I(^1\text{H}, ^1\text{H})=0$ и 1 со статистическими весами 1 и 3.

4. Вероятность разрешенных в электрическом дипольном приближении радиационных переходов между вращательными уровнями молекулы выражается через силу линии вращательного перехода:

$$A(J'\pi'K'_aK'_c \rightarrow J\pi K_aK_c) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \frac{S(J'K'_aK'_c - JK_aK_c)}{2J' + 1} \quad (1)$$

Сила линии определяется квадратами компонент дипольного момента молекулы на главные оси инерции μ_a, μ_b, μ_c . Молекула H_2CN_2 в силу симметрии имеет лишь одну отличную от нуля компоненту дипольного момента вдоль оси a — оси симметрии второго порядка. Поэтому в ее вращательном спектре возможны лишь переходы a -типа, для которых $\Delta J = 0, \pm 1$; $\pi'\pi = (-1)^{K'_c + K_c} = -1$ и $\Delta K_a = 0, \pm 2$ и сила линии равна

$$S(J'K'_aK'_c - JK_aK_c) = (2J + 1)\mu_a^2 F_0^2 \quad (2)$$

Т А Б Л И Ц А 3
Спектроскопические характеристики переходов в $\text{H}_2\text{C}^{14}\text{N}_2$

Переход $i \rightarrow k$ $J'K_a'K_c' - JK_aK_c$	λ_{ik} , см	S_{ik} , Деб ²	$A_{i \rightarrow k}$, с ⁻¹
Спиновые конфигурации A			
101—000	7.428 (-1)	2.53 (0)	6.45 (-7)
202—101	3.794 (-1)	4.96 (0)	5.70 (-6)
221—202	3.541 (-1)	1.66 (0)	2.35 (-7)
220—101	1.813 (-1)	9.98 (-2)	1.05 (-6)
220—221	1.758 (+1)	8.26 (0)	9.54 (-11)
303—202	2.611 (-1)	7.27 (0)	1.83 (-5)
303—220	1.052 (0)	4.20 (-2)	1.62 (-9)
322—221	2.475 (-1)	4.21 (0)	1.25 (-5)
322—303	3.298 (-1)	4.74 (-1)	5.92 (-7)
321—202	1.403 (0)	2.46 (-1)	4.00 (-6)
321—220	2.355 (-1)	4.24 (0)	1.46 (-5)
321—322	3.775 (0)	5.43 (0)	4.52 (-9)
404—303	2.020 (-1)	9.61 (0)	4.06 (-5)
404—321	6.051 (-1)	7.06 (-2)	1.11 (-8)
423—322	1.873 (-1)	7.54 (0)	4.01 (-5)
423—404	2.921 (-1)	7.78 (-1)	1.09 (-6)
422—303	1.102 (-1)	2.97 (-1)	7.80 (-6)
422—321	1.731 (-1)	7.67 (0)	5.16 (-5)
422—423	1.429 (0)	3.82 (0)	4.57 (-8)
505—404	1.655 (-1)	1.21 (1)	7.58 (-5)
505—422	5.210 (-1)	5.83 (-2)	1.18 (-2)

Спиновые конфигурации B			
110—111	4.322 (0)	3.79 (0)	4.91 (-9)
212—111	4.062 (-1)	3.79 (0)	3.55 (-6)
211—110	3.420 (-1)	3.79 (0)	5.95 (-6)
211—212	1.440 (0)	2.11 (0)	4.42 (-8)
313—212	2.732 (-1)	6.71 (0)	1.47 (-5)
312—211	2.301 (-1)	6.69 (0)	2.46 (-5)
312—313	7.215 (-1)	1.51 (0)	1.78 (-7)
414—313	2.070 (-1)	9.39 (0)	3.69 (-5)
331—212	1.005 (-1)	3.44 (-2)	1.52 (-6)
331—312	2.035 (-1)	6.04 (-2)	3.21 (-7)
330—211	1.079 (-1)	5.63 (-2)	2.01 (-6)
330—313	1.586 (-1)	2.20 (-2)	2.47 (-7)
330—331	~1.103 (2)	1.32 (1)	4.39 (-13)
413—312	1.753 (-1)	9.27 (0)	6.00 (-5)
413—330	1.278 (0)	1.89 (-2)	3.15 (-10)
413—414	4.439 (-1)	1.26 (0)	5.00 (-7)
432—313	8.496 (-2)	6.83 (-2)	3.88 (-6)
432—331	1.826 (-1)	4.45 (0)	2.55 (-5)
432—413	2.134 (-1)	2.36 (-1)	8.48 (-7)
432—515	1.042 (0)	8.82 (-3)	2.72 (-10)
431—312	9.566 (-2)	1.74 (-1)	6.91 (-6)
431—330	1.808 (-1)	4.49 (0)	2.62 (-5)
431—414	1.429 (-1)	4.42 (-2)	5.29 (-7)
431—432	1.637 (1)	9.84 (0)	7.83 (-11)

Т А Б Л И Ц А 4
Спектроскопические характеристики переходов в $\text{H}_2\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$

Переход $i \rightarrow k$ $J'K_a'K_c' - JK_aK_c$	λ_{ik} , см	S_{ik} , Деб ²	$A_{i \rightarrow k}$, с ⁻¹
101—000	7.534 (-1)	2.53 (0)	6.18 (-7)
111—000	5.337 (-1)	2.50 (-3)	1.72 (-9)
110—101	1.283 (0)	3.75 (-3)	1.86 (-10)
110—111	4.280 (0)	3.79 (0)	5.06 (-9)
202—101	3.854 (-1)	4.95 (0)	5.42 (-6)
202—111	4.130 (-1)	3.79 (0)	3.38 (-6)
212—101	3.370 (-1)	3.75 (-3)	6.15 (-9)
212—111	4.130 (-1)	3.79 (0)	3.38 (-6)
211—110	3.462 (-1)	3.79 (0)	5.74 (-6)
211—202	9.314 (-1)	5.11 (-3)	3.97 (-10)
211—212	1.427 (0)	2.41 (0)	4.55 (-8)

Таблица 4 (продолжение)

Переход $i \rightarrow k$ $J'K'_aK'_c - JK_aK_c$	λ_{ik} , см	S_{ik} , Деб ²	$A_{i \rightarrow k}$, с ⁻¹
221—110	2.209 (-1)	3.75 (-3)	2.18 (-8)
221—202	3.687 (-1)	1.84 (-1)	2.30 (-7)
221—212	4.275 (-1)	2.08 (-3)	1.67 (-9)
220—101	1.863 (-1)	1.10 (-1)	1.07 (-6)
220—111	2.075 (-1)	3.06 (-3)	2.15 (-8)
220—211	5.887 (-1)	3.23 (-3)	9.93 (-10)
220—221	1.656 (1)	8.24 (0)	1.14 (-10)
303—202	2.657 (-1)	7.25 (0)	1.73 (-5)
303—212	2.950 (-1)	4.47 (-3)	7.80 (-9)
303—220	1.009 (0)	4.43 (-2)	1.93 (-9)
313—202	2.519 (-1)	5.42 (-3)	1.52 (-8)
313—212	2.780 (-1)	6.70 (0)	1.40 (-5)
313—220	8.345 (-1)	2.42 (-4)	1.87 (-11)
312—211	2.331 (-1)	6.68 (0)	2.36 (-5)
312—221	3.773 (-1)	7.83 (-4)	6.53 (-10)
312—303	6.253 (-1)	5.27 (-3)	9.65 (-10)
312—313	7.184 (-1)	1.52 (0)	1.83 (-7)
322—211	1.779 (-1)	4.17 (-3)	3.32 (-8)
322—221	2.510 (-1)	4.21 (0)	1.19 (-5)
322—303	3.412 (-1)	5.13 (-1)	5.79 (-7)
322—313	3.672 (-1)	3.22 (-3)	2.91 (-9)
321—202	1.434 (-1)	2.64 (-1)	4.02 (-6)
321—212	1.515 (-1)	2.20 (-3)	2.84 (-8)
321—220	2.387 (-1)	4.24 (0)	1.41 (-5)
321—312	6.206 (-1)	6.49 (-3)	1.22 (-9)
321—322	3.579 (0)	5.39 (0)	5.27 (-9)
331—202	9.957 (-2)	3.83 (-5)	1.74 (-9)
331—212	1.034 (-1)	3.77 (-2)	1.53 (-6)
331—220	1.376 (-1)	5.97 (-3)	1.03 (-7)
331—312	2.137 (-1)	6.86 (-2)	3.15 (-7)
331—322	2.985 (-1)	2.62 (-3)	4.40 (-9)
330—211	1.114 (-1)	6.33 (-2)	2.06 (-6)
330—221	1.362 (-1)	5.88 (-3)	1.04 (-7)
330—303	1.590 (-1)	4.62 (-5)	5.15 (-10)
330—313	1.644 (-1)	2.36 (-2)	2.38 (-7)
330—321	3.247 (-1)	2.78 (-3)	3.64 (-9)

где

$$F_{\sigma} = \sum_{K=-J}^J g_{\tau K}^J g_{\tau' K+\sigma}^{J'} C_{JK_1\sigma}^{J'K+\sigma} \quad (\tau = K_a - K_c). \quad (3)$$

В этой формуле $C_{JK_1\sigma}^{J'K'}$ — коэффициент Клебша—Гордана [5], а $g_{\tau K}^J$ — коэффициенты разложения вращательных волновых функций асимметричного волчка по волновым функциям симметричного волчка. В данном расчете коэффициенты $g_{\tau K}^J$ вычислялись как компоненты собственных векторов в задаче о диагонализации оператора энергии асимметричного волчка (ось a выбрана в качестве оси квантования). В табл. 3 приведены длины волн λ_{ik} , силы линий S_{ik} и вероятности переходов A_{ik} между нижними вращательными уровнями молекулы H_2CN_2 . Результаты расчетов для спиновых конфигураций A и B представлены отдельно. Относительная погрешность значений λ_{ik} , приведенных в таблице, не превышает $5 \cdot 10^{-4}$.

В изотопзамещенной молекуле $^1\text{H}_2^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ симметрия молекулы по азоту нарушена. Поэтому кроме компоненты μ_a имеется отличная от нуля компонента дипольного момента вдоль оси b , $\mu_b = 0.05$ Деб. Поэтому наряду с переходами a -типа возможны переходы b -типа, для которых $\Delta J = 0, \pm 1$; $\pi' \pi = (-1)^{K'_c + K_c} = -1$; $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3$, а сила линии равна

$$S(J'K'_aK'_c - JK_aK_c) = 2(2J+1)\mu_b^2 F_1^2, \quad (4)$$

где F_1 определяется формулой (3) при $\sigma=1$. В табл. 4 приведены длины волн, силы линий и вероятности переходов молекулы $^1\text{H}_2^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$.

5. Чтобы выяснить возможности радиоастрономических наблюдений молекулы H_2CN_2 , необходимо оценить ожидаемую оптическую толщину типичного межзвездного молекулярного облака во вращательных линиях диазирина в центре линии:

$$\tau(JK_aK_c \rightarrow J'K'_aK'_c) = \frac{8\pi^{5/2}}{3hv_T} \frac{S(J'K'_aK'_c - JK_aK_c)}{2J+1} \cdot N \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT_{\text{ex}}}\right) \right], \quad (5)$$

где N — ожидаемое число молекул диазирина на нижнем сигнальном уровне на луче зрения, T_{ex} — температура возбуждения сигнальных уровней, v_T — скорость молекул, характеризующая ширину доплеровского профиля. Ниже для оценки τ мы примем $T_{\text{ex}}=20$ К, $v_T=1$ км/с и $N=10^{13}$ см $^{-2}$, что соответствует среднему межзвездному обилию родственных молекул, уже обнаруженных в межзвездной среде.

ТАБЛИЦА 5
Ожидаемые оптические толщины в линиях диазирина

Переход $i \leftarrow k$ $J'K'_aK'_c \leftarrow JK_aK_c$	ν_{ik} , ГГц	S_{ik} , Деб 2	$\tau_{k \rightarrow i}$
101 \leftarrow 000	40.39402	2.53	0.17
202 \leftarrow 101	79.08	4.95	0.22
303 \leftarrow 202	114.9	7.25	0.28
404 \leftarrow 303	148.5	9.61	0.34
505 \leftarrow 404	181.3	12.05	0.41
211 \leftarrow 110	87.73	3.79	0.19
212 \leftarrow 111	73.85	3.79	0.16
312 \leftarrow 211	130.4	6.68	0.29
313 \leftarrow 212	109.8	6.70	0.25
413 \leftarrow 312	171.1	9.27	0.38
414 \leftarrow 313	144.9	9.39	0.36
110 \leftarrow 111	6.942	3.79	0.015
211 \leftarrow 212	20.82434	2.11	0.015
312 \leftarrow 313	41.38	1.52	0.015
413 \leftarrow 414	67.59	1.26	0.016
220 \leftarrow 221	1.706	8.24	0.0047
321 \leftarrow 322	7.94433	5.39	0.010
422 \leftarrow 423	20.99262	3.82	0.015

Результаты этих оценок приведены в табл. 5. Как видно, величины τ могут достигать достаточно больших значений, а ожидаемые линии вполне измеримы при современном уровне чувствительности приемной аппаратуры.

Литература

1. Thaddeus P., Cummins S. E., Linke R. A. Detection of the SiC_2 toward IRC+10216: The first radical molecular ring in an astronomical source. — *Astrophys. J.*, 1984, 279, L45–L48.
2. Vogt J., Winniewisser M. The rotational α -type spectra of ^{15}N -labelled diazidine, H_2CN_2 . — *J. Mol. Spectroscopy*, 1984, 103, p. 95–104.
3. Pochan J. M., Flygare W. H. Nitrogen-14 nuclear quadrupole coupling and the nitrogen localized electron distribution in diazidine. — *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, p. 2249–2253.
4. Pierce L., Dobyns V. Molecular structure, dipole moment, and quadrupole coupling constants of diazidine. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, p. 2651–2652.
5. Варшавич Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. — *Л.: Наука*, 1975. 439 с.

Поступила в редакцию 11.02.85