

# 在 Fermi 和 Coriolis 共振作用下环丙烷 $\nu_9 + \nu_{10}$ 和 频的高分辨率红外光谱

朱清时

(中国科学院青海盐湖研究所)

沈之焯 沈惠华 刘蕙芳 张宝书 黄润兰 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

红外高分辨率激光光谱技术为我们提供了研究分子振动和转动相互作用精细情节的有力工具。

作者在 Nicolet-7199 傅里叶变换红外光谱仪上作出了环丙烷在  $2430 \sim 2530 \text{cm}^{-1}$  区域内分辨率为  $0.06 \text{cm}^{-1}$  的光谱, 在  $2450 \sim 2470 \text{cm}^{-1}$  区域内出现一个清晰的垂直谱带, 归属为  $\nu_9 + \nu_{10}$ 。在进一步把所有转动结构归属后, 用计算机把各子 Q 支频率值代入通常的对称陀螺垂直谱带公式进行最小二乘法拟合, 发现两个明显的反常现象:  $K^2$  项的系数  $[(C'' - C') - (B'' - B')]$  值与由基频常数估计的  $(+0.0016)$  不符, 符号相反  $(-0.0014)$ ; 与之相关地,  $R$ 、 $P_{Q_k}$  支的间距在  $K$  大时逐渐减少, 有些区域还出现畸变。LS-3 激光光谱仪上用两只在  $2462 \sim 2480 \text{cm}^{-1}$  区间工作的半导体激光器, 我们进一步把  $\nu_9 + \nu_{10}$  的部分子 Q 支在  $0.005 \text{cm}^{-1}$  分辨率上分辨开来, 这些反常现象呈现得更加清楚。每个  $Q_k$  都展开成一线序。在 FTIR 光谱中  $P_{Q_5} - P_{Q_6}$  区域出现畸变, 在激光光谱中看出,  $P_{Q_5}$  线序正在收缩为一几乎不能分辨的结构。  $K$  值较低时线序向频率增大的方向展开,  $K$  较高的  $P_{Q_k}$  中则反向。由于  $Q_k$  中线序的走向取决于  $(B' - B_0)$  的符号, 这说明  $B'$  的有效值发生了变化。此外, FTIR 光谱中  $\nu_9 + \nu_{10}$  带的  $P$ 、 $R_{Q_k}$  结构是不对称的, 高频一侧的  $P_{Q_k}$  支相对强度比低频一侧的  $R_{Q_k}$  的低; 在激光光谱中, 每个  $Q$  支分解为一组线序,  $K$  较大时线序较为规则, 然而  $K$  较小的线序则呈现出一种十分有趣的结构: 每个线序的起点附近都有一个宽而强的吸收峰, 有的还与线序分离开来。我们曾用不同方法检测样品纯度, 相信它们不是来源于杂质。

$\nu_9 + \nu_{10}(E')$  和相邻的  $\nu_5 + \nu_9(E')$ ,  $\nu_2 + \nu_{10}(E')$  之间存在着 Fermi 共振和 Coriolis 相互作用,  $\nu_9 + \nu_{10}$  的不同  $K$  的能级之间还有  $l$ -型 Coriolis 共振。分析结果表明, 上述反常现象中的一部分应归因于 Fermi 共振, 另一部分则应归因于 Coriolis 共振。