

# CF<sub>3</sub>D 非谐性常数的测定

匡黎平 谢 蕙 宋 全 匡一中  
(四川大学物理系)

## 提 要

本文报道了 CF<sub>3</sub>D 红外光谱的实验测定。利用包含基频、泛频及组合频的方程直接获得了五个 CF<sub>3</sub>D 的非谐性常数

关键词: CF<sub>3</sub>D 的非谐性常数。

## 一、引 言

CF<sub>3</sub>H 的红外光谱,文献[1~2]已有较详细的研究,但对于它的泛频及合频光谱却研究较少。近年来,采用 CF<sub>3</sub>D 体系红外多光子离解浓缩氘同位素取得了重要的进展<sup>[3~4]</sup>,这增加了对这个分子的红外光谱研究的兴趣。实验和理论证明,双频场或多频场红外多光子离解分离同位素方法比单频场方法具有更高的选择性和能量利用率<sup>[5]</sup>,而这种方法的实施要以分子的高泛频和高激发态光谱作光谱依据。分子的高泛频及合频光谱可用以确定分子振动能级的非谐性常数和力常数,这对分子光谱具有基本的重要意义。

## 二、测定和讨论

我们利用 SX-170FT-IR 分光光度计研究了 CF<sub>3</sub>D 的高泛频及合频光谱。对于对称陀螺分子,确定其非谐性常数  $x_{ij}$ ,一般是通过测定分子的基频、泛频、合频及差频,利用公式<sup>[1]</sup>

$$(n\nu_i) - n(\nu_i) = (n^2 - n)x_{ii}, \quad (1)$$

$$(n\nu_i + m\nu_j) - n(\nu_i) - m(\nu_j) = (n^2 - n)x_{ii} + (m^2 - m)x_{jj} + mnx_{ij}, \quad (2)$$

$$(n\nu_i + m\nu_j) - (n\nu_i) - (m\nu_j) = mnx_{ij}, \quad (3)$$

计算得到的。对 CF<sub>3</sub>H,由于红外光谱数据较丰富,通过上三式可以计算出有关的非谐性常数,而对 CF<sub>3</sub>D,由于光谱数据较少,在一定近似下,人们利用同位素取代公式<sup>[6]</sup>

$$x'_{ij} = \frac{\omega'_i \omega'_j}{\omega_i \omega_j} x_{ij} \doteq \frac{\nu'_i \nu'_j}{\nu_i \nu_j} x_{ij}, \quad (4)$$

计算相应的  $x_{ij}$ 。其中,  $\nu_i$ ,  $\nu_j$  和  $x_{ij}$  是 CF<sub>3</sub>H 的光谱数据。

随着光谱测试仪器性能的不断改善,精度和分辨本领的不断提高,人们得到了更多的更精确的光谱数据。Polo 等人用分光光度计和 Perkin-Elmer 120 摄谱仪测定了 CF<sub>3</sub>D 的红外光谱<sup>[7]</sup>, Kerk 等人用精度更高的改进的 Berkman IR-9 型装置测定了 CF<sub>3</sub>H 和 CF<sub>3</sub>C 的红外光谱<sup>[1]</sup>,给出了一些 CF<sub>3</sub>D 的非谐性常数。作者利用傅里叶红外分光光度计分辨本领

高的特点,对 CF<sub>3</sub>D 的基频、泛频及合频做了精确的测定,并给出了相应的一些非谐性常数。

CF<sub>3</sub>D 是属于 C<sub>3v</sub> 群的对称陀螺分子,它有六个独立的简正振动模式,其中  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  和  $\nu_3$  属于 A<sub>1</sub> 类,具有对称陀螺分子平行带 PQR 光谱特征;  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  和  $\nu_6$  属于 E 类,  $\nu_5$  具有双峰结构 [970 cm<sup>-1</sup>, 980 cm<sup>-1</sup>], 它的形成与任何对称陀螺分子的常规带无关,它是  $\nu_5$  和 2 $\nu_6$  Fermi 共振的结果。由 C<sub>3v</sub> 群可证明, CF<sub>3</sub>D 所有的基频、泛频及合频都是红外允许跃迁的,只是泛频、合频的跃迁几率比基频的小得多。

Table 1 Fundamental frequencies of CF<sub>3</sub>D (cm<sup>-1</sup>)

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
2260.8	1110.6	694.0	1208.8	{970.1 980.1}	502.4

Table 2 Overtone bands of CF<sub>3</sub>D (cm<sup>-1</sup>)

Overtone	2( $\nu_i$ )	2 $\nu_i$ calculated value	Measured value
2 $\nu_1$	4521.6	4480.4	4481.1
2 $\nu_2$	2221.2	2219.8	2221.9

Table 3 Combination bands of CF<sub>3</sub>D (cm<sup>-1</sup>)

Combination band	( $\nu_i$ ) + ( $\nu_j$ )	( $\nu_i + \nu_j$ ) Calculated value	Measured value
$\nu_1 + \nu_3$	2954.8	2958.4	2958.0
$\nu_1 + \nu_4$	3469.6	3466.8	3466.7
$\nu_2 + \nu_4$	2319.4	2318.7	2316.1

表 1、表 2 和表 3 分别给出本次测定的 CF<sub>3</sub>D 的基频、二次泛频及合频值。

表 1 中的基频和文献[1]中的值吻合得很好,而文献[1]中缺 CF<sub>3</sub>D 的二次泛频值,对于表 3 中的  $\nu_2 + \nu_4$ , 文献[2]所给值为 2315 cm<sup>-1</sup>。表 2 中的 2( $\nu_i$ )和表 3 中的 ( $\nu_i$ ) + ( $\nu_j$ ) 是利用表 1 中的值分别乘 2 和简单相加得到的,而第三栏的 2 $\nu_i$  和  $\nu_i + \nu_j$  的计算值是利用文献[1]中所给 CF<sub>3</sub>D 相应的非谐性常数由公式(1), (2)和(3)计算得到的。由表 2 可看出 2 $\nu_1$  和 2 $\nu_2$  的测定值与文献[1]的计算值较为一致。文献[1]中非谐性常数都是由 CF<sub>3</sub>H 的有关数据利用同位素取代公式(4)得到的。用本次测定的 CF<sub>3</sub>D 基频,按(4)式计算的  $x_{11}$ ,  $x_{22}$ ,  $x_{13}$ ,  $x_{14}$  和  $x_{24}$  与文献[1]中的相比较,其平均偏差不超过 0.18 cm<sup>-1</sup>,用 CF<sub>3</sub>D 差带光谱数据,按照文献[1]中 CF<sub>3</sub>D 相应的组合方式,由(1)、(2)和(3)式直接计算  $x_{15}$ ,  $x_{16}$  和  $x_{26}$  的值与文献[1]相比,其平均偏差不超过 0.14 cm<sup>-1</sup>。这表明傅里叶红外分光光度计测得的光谱数据重复性好,精度高,分辨率高,光谱数据丰富。关于差带以及由差带和基频计算其它非谐性常数的详细研究正在进行中。

同位素取代公式(4)只是一个近似的关系,它只与同位素的基频有关。用 CF<sub>3</sub>D 的光谱数据直接计算非谐性常数能避免这种近似带来的误差,得到更精确的值。表 4 是由表 1, 表 2 和表 3 所列出的本次测值由(1), (2)和(3)式计算得到的非谐性常数,同时列出了资料[1]中用同位素取代公式(4)计算的相应值。

Table 4 Anharmonicity constants of  $\text{CF}_3\text{D}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

$x_{ij}$	Measured value	Used combination band	Calculated value $x_{ij}$ of ref. [1]
$x_{11}$	-20.3	$(2\nu_1) - 2(\nu_1)$	-20.6
$x_{22}$	0.4	$(2\nu_2) - 2(\nu_2)$	-0.7
$x_{13}$	3.2	$(\nu_1 + \nu_3) - \nu_1 - \nu_3$	3.6
$x_{14}$	-2.7	$(\nu_1 + \nu_4) - \nu_1 - \nu_4$	-2.8
$x_{24}$	-3.3	$(\nu_2 + \nu_4) - \nu_2 - \nu_4$	-0.7

### 三、结 论

我们利用傅里叶红外分光光度计测定了  $\text{CF}_3\text{D}$  的基频、两个二次泛频和三个组合频, 其中  $2\nu_1$ 、 $2\nu_2$ 、 $\nu_1 + \nu_3$  和  $\nu_1 + \nu_4$  是前人未曾报道的。利用测得的这些数据, 按(1), (2)和(3)式直接计算了  $\text{CF}_3\text{D}$  的非谐性常数  $x_{11}$ ,  $x_{22}$ ,  $x_{13}$ ,  $x_{14}$  和  $x_{24}$ , 避免了用同位素取代法计算时所带来的误差, 为激光双频场以及多频场离解  $\text{CF}_3\text{D}$  分离氙提供了光谱依据。

### 参 考 文 献

- [1] R. W. Kirk, P. M. Wilt; *J. Mole. Spect.*, 1975, **58**, 102~110.
- [2] N. J. Fyke, P. Lockett; *J. Mole. Spect.*, 1975, **58**, 87~101.
- [3] I. P. Herman, J. B. Marling; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **72**, No. 1 (Jan), 1.
- [4] J. B. Marling, I. P. Herman; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **72**, No. 10 (May), 5603.
- [5] 潘大任, 谭吉春; 《激光》, 1982, **9**, No. 3, 152~156.
- [6] G. Herzberg; *Molecular spectra and Molecular structure II*, 227~238.
- [7] R. Polo, M. Kent Wilson; *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, No. 7 (Jul), 1129~1131.

## Experimental measurements of anharmonicity constants of $\text{CF}_3\text{D}$

KUANG LIPING, XIE HUI, SONG QUAN AND KUANG YIZHONG

(Department of Physics, Sichuan University, Chengdu)

(Received 6 August 1986)

### Abstract

Experimental measurements of the infrared spectra of  $\text{CF}_3\text{D}$  are reported. Five anharmonicity constants of  $\text{CF}_3\text{D}$  are obtained directly from the equations which include fundamental frequencies, overtone and combination bands.

**Key Words:** anharmonicity constants of  $\text{CF}_3\text{D}$ .