

## بررسی طیف چرخشی ملکول $CF_3CCD$ در حالت پایه ارتعاشی - الکترونی

اردشیر ابراهیمی\*

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

کریم زارع

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران

مسعود معتمدی

گروه شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

علی اکبر حاصل کریمی

گروه شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده:

طیف چرخشی موج میلیمتری ملکول  $CF_3CCD$  در حالت پایه ارتعاشی - الکترونی اندازه گیری شد. از بررسی طیف ها در حالت پایه پارامترهای چرخشی مانند  $D_J = 0.22759 \text{ kHz}$ ،  $D_{JK} = 6.1748 \text{ kHz}$ ،  $B = 2696.06753 \text{ MHz}$  تعیین گردیدند. برای اولین بار در این حالت پارامترهای  $H_{kJ} = -24/3 \text{ mHz}$  و  $H_{JK} = 16/1 \text{ mHz}$  به دست آمدند. اهمیت پارامترهای مختلف در انرژی چرخشی ملکول  $CF_3CCD$  مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر هر پارامتر در  $J$  و  $k$ های مختلف بررسی شد.

واژه های کلیدی: ملکول  $CF_3CCD$ ، طیف چرخشی، حالت پایه ارتعاشی - الکترونی

مقدمه:

$CF_3CCD$  ملکولی چرخنده متقارن دوکی شکل و دارای دو ممان اینرسی برابر ( $I_a \neq I_b = I_c$ ) است. طیف این ملکول قبلا توسط افراد دیگری مطالعه شده است<sup>[۳-۱]</sup>. ممان دوقطبی این ملکول  $D = 2.324$  است به طوری که این عامل سبب می شود پیک ها در طیف چرخشی پرشدت باشند<sup>[۵،۴]</sup>. حالت ارتعاشی  $\nu_1$  این ملکول در  $163 \text{ cm}^{-1}$  قرار دارد.

\* عهده دار مکاتبات

طیف چرخشی ملکول CF<sub>3</sub>CCD در حالت پایه:

در ملکول های چرخنده متقارن همانند CF<sub>3</sub>CCD انرژی چرخشی در حالت پایه وابسته به اعداد کوانتومی  $J$  و  $k$  است و توسط معادله (۱) به دست می آید<sup>[۶،۷]</sup>. فرکانس انتقال های چرخشی در حالت پایه بعد از رعایت قانون انتخابی  $\Delta J = \pm 1$  و  $\Delta k = 0$  به شکل معادله (۲) است:

(۱)

$$E_{(J,k)} = BJ(J+1) + (A-B)k^2 - DJ^2(J+1)^2 - D_{JK}J(J+1)k^2 - D_k k^4 + H_J J^2(J+1)^2 + H_{JK} J^2(J+1)^2 k^2 + H_{KJ}(J+1)k^4 + H_k k^6$$

(۲)

$$v = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^2 - D_{JK}(J+1)k^2 + H_J(J+1)^2[(J+2)^2 - J^2] + 4H_{JK}(J+1)^2 k^2 + 2H_{KJ}(J+1)k^4$$

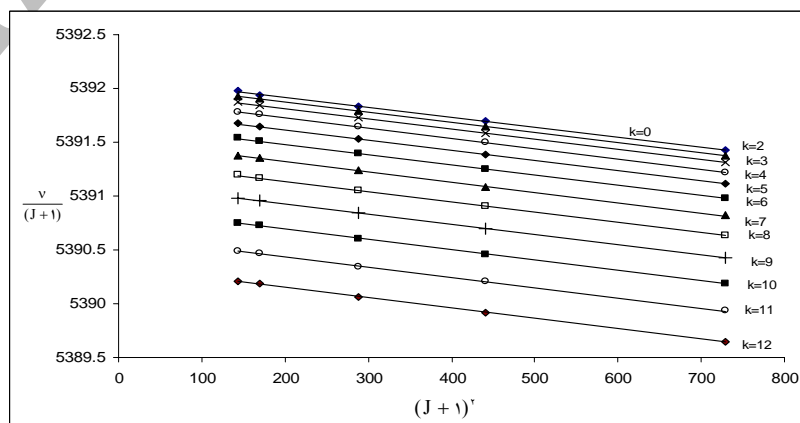
که در آن  $B$  ثابت چرخشی و  $DJ$ ،  $DJK$  و  $Dk$  ثابت های انحراف گریز از مرکز درجه چهار و  $HJ$ ،  $Hk$  و  $HJK$  ثابت های انحراف گریز از مرکز مرتبه شش هستند<sup>[۸-۱۱]</sup>.

برای به دست آوردن مقدار دقیق پارامترها و استفاده از برنامه های کامپیوتری به مقادیر اولیه ای از هر پارامتر نیاز داریم. معادله (۲) پس از صرف نظر از ثابت های  $DJK$  و بالاتر به معادله (۳) تبدیل می شود<sup>[۱۰، ۱۲]</sup>.

(۳)

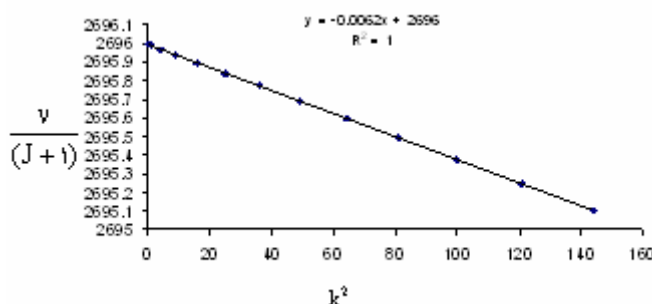
$$v = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^2$$

نمودار  $\frac{v}{(J+1)}$  برحسب  $(J+1)^2$  خط راستی را به دست می دهد که شیب و عرض از مبدا آن به ترتیب  $-4D_J$  و  $2B$  است. این نمودار برای  $k$  های ۰ تا ۱۲ برای  $J$  های ۱۲، ۱۳، ۱۷، ۲۱ و ۲۷ در شکل (۱) نشان داده شده است. این نمودار یک دسته خطوط موازی را نشان می دهد که فاصله بین آنها در  $k$  های بالاتر زیاد می شود. از مقادیر  $B$  و  $DJ$  به دست آمده در هر  $k$  می توان میانگین گرفت و آنها را به عنوان مقادیر اولیه در نظر گرفت. میانگین مقادیر اولیه  $B$  و  $DJ$  برای این ملکول در حالت پایه به ترتیب برابر  $2695/8$  MHz و  $0/238$  kHz است.



شکل ۱- نمودار  $\frac{v}{(J+1)}$  برحسب  $(J+1)^2$  در  $k$  های مختلف برای ملکول CF<sub>3</sub>CCD در حالت پایه

در معادله (۳) تنها از دو پارامتر  $B$  و  $DJ$  در محاسبه انرژی استفاده شده است ولی شکل (۱) نشان می دهد که خطوط رسم شده در  $k$  های مختلف با هم تفاوت می کنند. این شکافتگی ناشی از پارامتر  $DJk$  است که سبب می شود انرژی  $k$  ها متفاوت باشند، همان طور که این شکل نشان می دهد جدایی بین خطوط در  $k$  های بالاتر بیشتر است. اگر انرژی تنها وابسته به  $J$  بود در شکل (۱) تنها یک خط وجود داشت ولی چون هر  $k$  انرژی متفاوتی دارد چندین خط مشاهده می شود که این جدایی بین خطوط ناشی از پارامتر  $DJk$  است. با در نظر گرفتن معادله (۴) و با رسم  $\frac{v}{(J+1)}$  بر حسب  $k^2$  در  $J$  های ثابت، خط راستی با شیب  $-DJk$  به دست می آید، از مقادیر  $DJk$  به دست آمده در هر  $J$  می توان میانگین گرفته و آنرا به عنوان مقدار اولیه  $DJk$  در نظر گرفت. این نمودار برای  $J=12$  در شکل (۲) نشان داده شده است. میانگین مقادیر  $DJk$  برای این ملکول در حالت ارتعاشی پایه برابر  $6/18 \text{ kHz}$  به دست می آید.



شکل ۲- نمودار  $\frac{v}{(J+1)}$  بر حسب  $k^2$  برای ملکول CF<sub>3</sub>CCD در حالت پایه در  $J=12$

$$v = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^2 - D_{Jk}(J+1)k^2 \quad ( )$$

### نتایج:

فرکانس های به دست آمده در  $J$  های ۱۲، ۱۳، ۱۷ و ۲۷ توسط برنامه Symf با روش حداقل مربعات و با استفاده از مقادیر اولیه پارامترها که از طریق رسم نمودار به دست آمدند، در معادله (۲) برازش شدند. وزن آماری داده شده به فرکانس های مشاهده شده برابر  $W = \frac{1}{\sigma^2} = \frac{1}{(0/1)^2}$  است که در آن ۰/۱ برابر مقدار نایقینی فرکانس مشاهده شده است<sup>[۱۸-۱۲]</sup>. تعدادی از فرکانس ها نایقینی ۰/۲ MHz دارند که به خاطر پهنای پیک های مربوطه است. برازش فرکانس ها همراه با مقادیر O-C در جدول (۱) و مقادیر پارامترها همراه با مقدار نایقینی هرکدام در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۱: برازش فرکانس های ملکول CF<sub>۳</sub>CCD در حالت پایه

	J'	K	Observed	Calc	Obs-Calc	Error
1.	12	0	70095.7500	70095.7559	-0.0059	0.1000
2.	12	1	70095.5850	70095.5955	-0.0105	0.1000
3.	12	2	70095.0980	70095.1143	-0.0163	0.1000
4.	12	3	70094.3170	70094.3122	0.0048	0.1000
5.	12	4	70093.1850	70093.1893	-0.0043	0.1000
6.	12	5	70091.7370	70091.7454	-0.0084	0.1000
7.	12	6	70089.9820	70089.9806	0.0014	0.1000
8.	12	7	70087.8900	70087.8946	-0.0046	0.1000
9.	12	8	70085.5130	70085.4875	0.0255	0.1000
10.	12	9	70082.7900	70082.7590	0.0310	0.1000
11.	12	10	70079.7450	70079.7092	0.0358	0.1000
12.	12	11	70076.3620	70076.3378	0.0242	0.1000
13.	12	12	70072.6570	70072.6446	0.0124	0.1000
14.	13	0	75487.1900	75487.3930	-0.2030	--excluded
15.	13	1	75487.1900	75487.2203	-0.0303	0.2000
16.	13	2	75486.6550	75486.7022	-0.0472	0.1000
17.	13	3	75485.7880	75485.8385	-0.0505	0.1000
18.	13	4	75484.5890	75484.6294	-0.0404	0.1000
19.	13	5	75483.0580	75483.0747	-0.0167	0.1000
20.	13	6	75481.1710	75481.1743	-0.0033	0.1000
21.	13	7	75478.9440	75478.9282	0.0158	0.1000
22.	13	8	75476.3600	75476.3363	0.0237	0.1000
23.	13	9	75473.4280	75473.3984	0.0296	0.1000
24.	13	10	75470.1390	75470.1144	0.0246	0.1000
25.	13	11	75466.4940	75466.4841	0.0099	0.1000
26.	13	12	75462.6140	75462.5074	0.1066	0.1000
27.	13	13	75458.1430	75458.1842	-0.0412	0.1000
28.	17	0	97052.9100	97053.1221	-0.2121	--excluded
29.	17	1	97052.9100	97052.9002	0.0098	0.2000
30.	17	2	97052.2000	97052.2344	-0.0344	0.1000
31.	17	3	97051.1000	97051.1248	-0.0248	0.1000
32.	17	4	97049.5600	97049.5712	-0.0112	0.1000
33.	17	5	97047.5700	97047.5736	-0.0036	0.1000
34.	17	6	97045.1200	97045.1320	-0.0120	0.1000
35.	17	7	97042.2300	97042.2461	-0.0161	0.1000
36.	17	8	97038.9200	97038.9158	0.0042	0.1000
37.	17	9	97035.1400	97035.1410	-0.0010	0.1000
38.	17	10	97030.9000	97030.9216	-0.0216	0.1000
39.	17	11	97026.2700	97026.2573	0.0127	0.1000
40.	17	12	97021.1800	97021.1478	0.0322	0.1000
41.	17	13	97015.5900	97015.5930	-0.0030	0.1000
42.	17	14	97009.4900	97009.5926	-0.1026	0.2000
43.	17	15	97003.2700	97003.1463	0.1237	0.2000
44.	17	16	96996.2700	96996.2538	0.0162	0.1000
45.	17	17	96988.9000	96988.9148	-0.0148	0.1000
46.	21	0	118617.2840	118617.2781	0.0059	0.1000
47.	21	1	118617.0630	118617.0071	0.0559	0.1000
48.	21	2	118616.2180	118616.1941	0.0239	0.1000
49.	21	3	118614.8660	118614.8390	0.0270	0.1000
50.	21	4	118612.9940	118612.9417	0.0523	0.1000
51.	21	5	118610.5370	118610.5023	0.0347	0.1000
52.	21	6	118607.5080	118607.5205	-0.0125	0.1000
53.	21	7	118603.9460	118603.9963	-0.0503	0.1000
54.	21	8	118599.8770	118599.9294	-0.0524	0.1000
55.	21	9	118595.3140	118595.3196	-0.0056	0.1000
56.	21	10	118590.1790	118590.1669	0.0121	0.1000
57.	21	11	118584.5110	118584.4708	0.0402	0.1000
58.	21	12	118578.2580	118578.2311	0.0269	0.1000
59.	21	13	118571.4330	118571.4476	-0.0146	0.1000
60.	21	14	118564.0750	118564.1200	-0.0450	0.1000
61.	21	15	118556.1970	118556.2477	-0.0507	0.1000
62.	21	16	118547.7730	118547.8306	-0.0576	0.1000
63.	21	17	118538.8550	118538.8682	-0.0132	0.1000
64.	21	18	118529.3910	118529.3600	0.0310	0.1000
65.	21	19	118519.3160	118519.3057	0.0103	0.1000
66.	21	20	118508.6690	118508.7048	-0.0358	0.1000
67.	21	21	118497.5540	118497.5566	-0.0026	0.1000
68.	27	0	150959.8800	150959.7977	0.0823	0.1000
69.	27	1	150958.9240	150959.4534	-0.5294	--excluded
70.	27	2	150958.5190	150958.4202	0.0988	0.1000

## ادامه جدول ۱

71.	27	3	150956.7210	150956.6983	0.0227	0.1000
72.	27	4	150954.2590	150954.2874	-0.0284	0.1000
73.	27	5	150951.1480	150951.1876	-0.0396	0.1000
74.	27	6	150947.3740	150947.3985	-0.0245	0.1000
75.	27	7	150942.9020	150942.9202	-0.0182	0.1000
76.	27	8	150937.7350	150937.7523	-0.0173	0.1000
77.	27	9	150931.8540	150931.8946	-0.0406	0.1000
78.	27	10	150925.2300	150925.3468	-0.1168	0.1000
79.	27	11	150918.1300	150918.1087	0.0213	0.1000
80.	27	12	150910.1300	150910.1798	-0.0498	0.1000
81.	27	13	150901.5600	150901.5598	0.0002	0.1000
82.	27	14	150892.2100	150892.2484	-0.0384	0.1000
83.	27	15	150882.2500	150882.2449	0.0051	0.1000
84.	27	16	150871.5700	150871.5491	0.0209	0.1000
85.	27	17	150860.2000	150860.1603	0.0397	0.1000
86.	27	18	150848.2000	150848.0780	0.1220	0.1000
87.	27	19	150835.3100	150835.3017	0.0083	0.1000
88.	27	20	150821.8000	150821.8307	-0.0307	0.1000
89.	27	22	150793.0000	150792.8023	0.1977	0.2000
90.	27	24	150760.9400	150760.9871	-0.0471	0.1000
Sigma =			0.047408	87 Transitions in fit		
Sigma.w =			0.405504	82 Degrees of freedom		

نتایج حاصل از جدول های (۱) و (۲) نشان می دهد که فرکانس های مشاهده شده با استفاده از پارامترهای ورودی به خوبی برازش شده اند. مقادیر O-C (تفاضل مقادیر مشاهده شده و محاسبه شده) و انحراف استاندارد به خوبی این مطلب را تأیید می کند.

در این بررسی  $DJk$ ،  $DJ$ ،  $B$  و ثابت های درجه شش به خوبی تعیین شدند. همان طور که جدول (۲) نشان می دهد  $H_{Jk} > H_{kj}$  و  $H_{kj} < 0$  است که به نظر می آید این رفتار مخصوص ملکول های چرخنده متقارن دوکی شکل است. حضور پارامتر  $HJ$  در برازش فرکانس ها باعث بهبود مجموع مربع خطاها نشد و بخاطر مقدار فوق العاده کم به دست آمده، مقدار صفر برای آن در نظر گرفته شد.

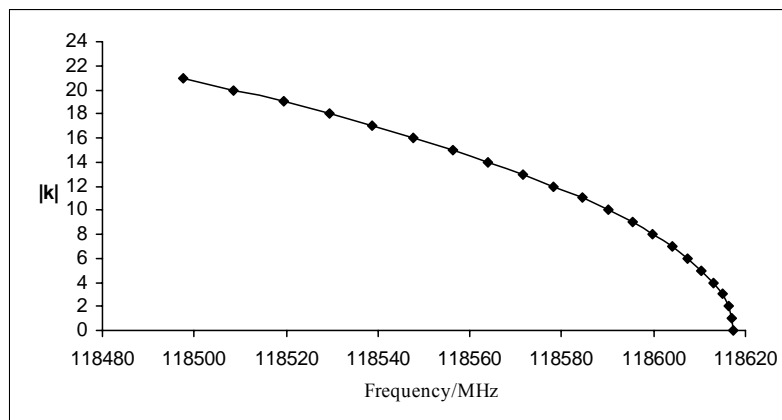
جدول ۲: ثابت های چرخشی به دست آمده در حالت پایه ارتعاشی - الکترونی ملکول  $CF_3$  CCD

پارامتر	حالت پایه [۲]	حالت پایه (کار حاضر)
A/MHz	۵۷۳۷/۶*	۵۷۳۷/۶*
B/MHz	۲۶۹۶/۰۷۳	۲۶۹۶/۰۶۷۵۳(۳۹)
Dj/kHz	۰/۲(۶)	۰/۲۲۷۵۹(۳۴)
DJk/kHz	۶/۲	۶/۱۷۴۸(۳۰)
D <sub>k</sub> /kHz	-	۰/۰*
H <sub>j</sub> /mHz	-	۰/۰*
HJ <sub>k</sub> /mHz	-	۱۶/۱(۲۳)
H <sub>kj</sub> /mHz	-	-۲۴/۳(۵۱)

نمودار فترت ملکول  $CF_3$  CCD در حالت پایه:

اگر مقادیر  $k$  را برحسب فرکانس آنها رسم کنیم نمودار فترت برای این حالت به دست می آید، این نمودار برای  $J = ۲۱$  رسم و در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود در یک  $J$

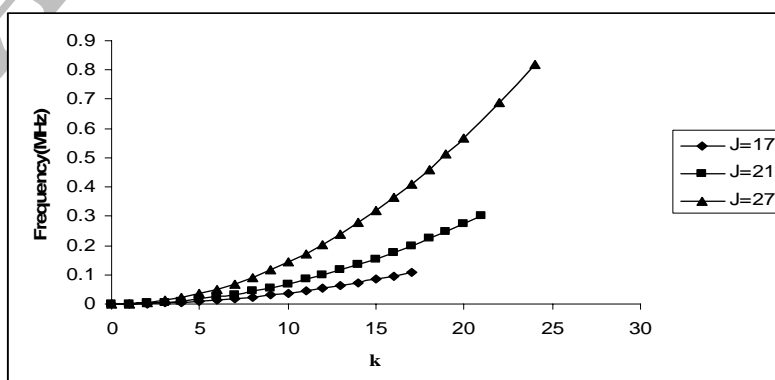
مشخص با افزایش  $k$  فرکانس کاهش می یابد و شکافتگی با افزایش  $k$  زیادتر می شود که ناشی از وجود پارامتر  $DJk$  است.



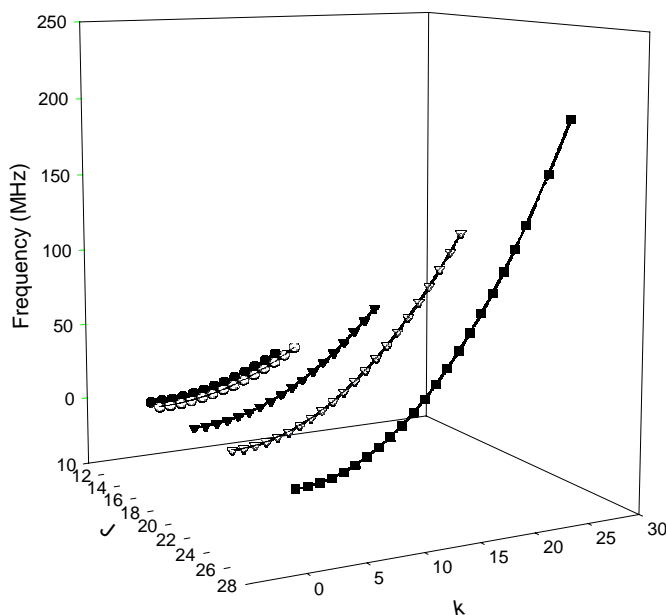
شکل ۳- نمودار فرترت مولکول  $CF_3CCD$  برای حالت پایه در  $J = 21$

#### اهمیت پارامترهای مختلف در انرژی چرخشی ملکول $CF_3CCD$ :

پارامتر  $B$  دارای بیشترین تأثیر در برآزش و  $DJ$  تأثیر کمتری دارد. پارامترهای درجه شش  $(HkJ, HJK)$  دارای مقادیر کوچکی هستند و اهمیت آنها در  $J$  ها و  $k$  های زیاد مشخص می شود که این مطلب را در شکل (۴) می توان دید. این نمودار سهم پارامتر  $HJK$  را در  $J$  های ۱۷، ۲۱ و ۲۷ برحسب مقادیر مختلف  $k$  نشان می دهد، همان طور که مشاهده می شود هر چه مقادیر  $k$  افزایش می یابد سهم  $HJK$  نیز در انرژی زیاد می شود و این پارامتر در  $J$  و  $k$  های کوچک اثر کمتری دارد و همان طور که ملاحظه می شود، این افزایش غیر خطی است. تأثیر  $DJk$  در  $J$  های مختلف در شکل (۵) نشان داده شده است. هر چه  $k$  افزایش می یابد اهمیت این پارامتر در محاسبه انرژی زیادتر می شود و اهمیت  $DJk$  در  $k$  های بالا به سرعت افزایش می یابد. بررسی ها نشان می دهد که با سبک تر شدن ملکول ها فاصله بین انرژی ها کمتر می شود و مشاهده این فواصل سخت تر می شود و تعیین ثابت ها مشکل تر می شود.



شکل ۴- سهم پارامتر  $HJK$  در انرژی در  $J$  ها و  $k$  های مختلف



شکل 5- سهم پارامتر  $D_{JK}$  در انرژی در  $J$  ها و  $k$  های مختلف

## References:

- 1- Trambarulo, R. and Gordy, W., *J.Chem.Phys.*, **18**, 1613 (1950).
- 2- Wallace, E., Trambarulo, R., Sheridan, J. and Gordy, W., *Physical Review*, **82**, 58 (1951).
- 3- Shoolery, J. N., Shulman, R. G. and William, J., *Chemical Physics.*, **19**, 1364 (1951).
- 4- Kasten, W. and Dreizler, H., *Z Naturforsch*, **39a**, 1003 (1984).
- 5- Masoud Motamedi, John H. Carpenter, John G. Smith. *J. Mol.Spectrosc.*, **221**, 23, (2003).
- 6- Carpenter, J. H., A Fraser, K., Seo, P. J. and Smith, J. G., *J. Mol. Spectrosc.*, **154**, 207 (1992).
- 7- Harder, H. and Gerke, C., *J. Mol.Spectrosc*, **167**, 24 (1994).
- 8- Berney, C. V., Cousins, L. R. and Miller, F. A., *Spectrochim Acta part A.*, **19**, 2019 (1963).
- 9- Kroto, H. W., *Molecular rotational spectra*, Dover (1992).
- 10- Hollas, J. M., *High resolution spectroscopy*, John wiley& sons, 2 Ed (1998).
- 11- Hirota, E., *J. Mol.Spectrosc.*, **37**, 20 (1971).
- 12- Smith, J. G., *J. Mol.Spectrosc.*, **128**, 288 (1981).
- 13- Wotzel, U., Mader, H., Harder, H., Pracna, P. and Sarka, K., *J. Mol. Struct.*, **780**, 206 (2006).
- 14- Careless, A. J. and Kroto, H. W., *J. Mol .Spectrosc.*, **57**, 198 (1975).

- 15- Friedrich, A., Gerke, C., Harder, H. and Maeder, H., *Mol. Physics.* **91**, 697 (1997).
- 16- Smith, J. G., *J. Mol.Spectrosc.* **88**, 126 (1988).
- 17- Carpenter, J. H., Motamedi, M. and Smith, J. G. *J. Mol.Spectrosc.* **175**, 133 (1996).
- 18- Motamedi, M. and haseli, A., *J. Mol.Spectrosc.* **236**, 91 (2006)

Archive of SID