

Table S1:**Calculated IR band positions (cm⁻¹) and intensities (km·mol⁻¹) of CF₃C(O)OOC(O)CF₃**

HF/6-31G *		B3LYP/6-31G *		B3PW91/6-31G *		Assignm. accord. to C ₂ symmetry	
ν_i	I	ν_i	I	ν_i	I		
2150	224	1934	161	1953	161	ν_1	A
2114	267	1903	106	1922	211	ν_{20}	B
1515	35	1308	28	1324	28	ν_2	A
1509	107	1311	106	1327	101	ν_{21}	B
1449	404	1263	339	1280	319	ν_3	A
1445	332	1268	218	1286	255	ν_{22}	B
1399	309	1231	304	1248	276	ν_{23}	B
1398	233	1231	149	1248	178	ν_4	A
1333	0.2	1102	36	1119	35	ν_5	A
1203	1005	1071	740	1088	728	ν_{24}	B
1124	29	922	5	946	6	ν_6	A
983	16	887	14	898	15	ν_{25}	B
979	2	874	3	884	2	ν_7	A
861	21	757	10	764	10	ν_8	A
847	26	750	58	758	58	ν_{26}	B
828	77	743	16	748	16	ν_{27}	B
808	0.02	725	0.03	733	0.0001	ν_9	A
647	3	580	1.5	584	1.4	ν_{28}	B
624	5	561	3	565	3	ν_{10}	A
569	11	514	6	518	6	ν_{11}	A
567	13	511	7	515	7	ν_{29}	B
496	24	443	12	445	13	ν_{30}	B
457	2	408	1	410	1	ν_{12}	A
454	3	405	2	407	2	ν_{31}	B
397	0.06	344	0.09	346	0.05	ν_{13}	A
389	11	345	7	346	8	ν_{32}	B
341	4	307	3	309	3	ν_{14}	A
280	14	252	10	250	9	ν_{33}	B
249	4	217	2	217	2	ν_{15}	A
209	0.2	189	0.2	188	0.2	ν_{34}	B
162	0.3	150	0.3	145	0.2	ν_{16}	A
88	0.5	74	0.2	72	0.3	ν_{17}	A
50	0.004	48	0.004	48	0.005	ν_{18}	A
49	0.3	45	0.2	45	0.2	ν_{35}	B
36	0.7	22	0.6	12	0.5	ν_{36}	B
21	0.005	16	0.002	12	0.01	ν_{19}	A

Table S2. UV Absorption Cross Section of Gaseous $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CF}_3$

nm	10^{-20} cm^2	nm	10^{-20} cm^2	nm	10^{-20} cm^2	nm	10^{-20} cm^2
190	182	230	76	270	8.4	310	0.67
195	161	235	63	275	6.2	315	0.50
200	145	240	50	280	4.5	320	0.36
205	132	245	38	285	3.3	325	0.28
210	122	250	28	290	2.4	330	0.20
215	111	255	21	295	1.8	335	0.16
220	101	260	12	300	1.3	340	0.13
225	89	265	11	305	0.91	345	0.09

Table S3:

Interatomic Distances, Experimental and Calculated Vibrational Amplitudes of
CF₃C(O)OOC(O)CF₃.^a

	Dist.	Expt.	Calc. ^b		Dist.	Expt.	Calc. ^b
C=O	1.19	0.036	0.036	O1 ⁻⁻⁻ F5	3.91	0.147	0.147
C-F	1.33	0.044(3) <i>l1</i>	0.043	O1 ⁻⁻⁻ F6	4.06	0.151	0.151
O-C	1.36	0.046	0.046	C2 ⁻⁻⁻ O4	4.17	0.230	0.230
O-O	1.43	0.045	0.045	O3 ⁻⁻⁻ F5	4.19	0.345	0.345
C-C	1.55	0.050	0.050	C1 ⁻⁻⁻ C4	4.24	0.126	0.126
F1 ⁻⁻⁻ F2	2.16	0.056(3) <i>l2</i>	0.056	C1 ⁻⁻⁻ F5	4.41	0.213	0.213
O1 ⁻⁻⁻ C3	2.25	0.062	0.062	O1 ⁻⁻⁻ F4	4.58	0.097(20) <i>l5</i>	0.076
O1 ⁻⁻⁻ C2	2.30	0.067	0.067	O3 ⁻⁻⁻ F4	4.75	0.304	0.304
O1 ⁻⁻⁻ O3	2.32	0.051	0.051	C1 ⁻⁻⁻ F6	5.03	0.208(50) <i>l6</i>	0.180
C1 ⁻⁻⁻ F1	2.36	0.069	0.069	C1 ⁻⁻⁻ F4	5.04	0.208(50) <i>l6</i>	0.171
C2 ⁻⁻⁻ O3	2.44	0.061	0.069	O3 ⁻⁻⁻ F6	5.20	0.279	0.279
O1 ⁻⁻⁻ F2	2.49	0.189	0.189	C2 ⁻⁻⁻ C4	5.69	0.112	0.112
O1 ⁻⁻⁻ O4	2.61	0.092	0.092	C2 ⁻⁻⁻ F5	5.91	0.182(64) <i>l7</i>	0.200
O3 ⁻⁻⁻ F1	2.73	0.102	0.102	C2 ⁻⁻⁻ F6	6.33	0.182(64) <i>l7</i>	0.153
C1 ⁻⁻⁻ C3	2.86	0.116	0.116	F2 ⁻⁻⁻ F6	6.33	0.234	0.234
O1 ⁻⁻⁻ F3	2.90	0.199	0.199	F2 ⁻⁻⁻ F5	6.37	0.211	0.211
C1 ⁻⁻⁻ O4	2.97	0.187	0.187	C2 ⁻⁻⁻ F4	6.50	0.182(64) <i>l7</i>	0.173
O3 ⁻⁻⁻ O4	3.06	0.275	0.275	F1 ⁻⁻⁻ F5	6.73	0.292	0.292
O3 ⁻⁻⁻ F3	3.17	0.189(67) <i>l3</i>	0.175	F3 ⁻⁻⁻ F6	6.89	0.263	0.263
O3 ⁻⁻⁻ F2	3.42	0.189(67) <i>l3</i>	0.166	F1 ⁻⁻⁻ F4	7.12	0.267	0.267
O1 ⁻⁻⁻ F1	3.43	0.079(17) <i>l4</i>	0.064	F1 ⁻⁻⁻ F6	7.28	0.175	0.175
O1 ⁻⁻⁻ C4	3.58	0.079(17) <i>l4</i>	0.067				

^a Distances and amplitudes in Å, error limits are 3σ values. Amplitudes without error limits were not refined. For atom numbering see Figure 5. ^b HF/6-31G*