

变换溶剂方法研究溶剂对 C=O 费米共振的影响

张留洋^{1,4}, 王志刚², 王月萌³, 里佐威^{1*}, 陆国会¹, 姜永恒¹, 高淑琴¹

1. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130061

2. 吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130012

3. 黑龙江工程学院电子工程系, 黑龙江 哈尔滨 150050

4. 哈尔滨理工大学应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080

摘 要 费米共振是振动光谱中常见的现象, 变换溶剂法是一种研究费米共振的主要方法。利用傅里叶变换红外光谱法研究了对苯醌在 13 种溶剂中的费米共振现象。研究发现溶剂的介电常数与费米共振的强度比之间存在一定的函数关系, 通过曲线拟合得到费米共振的强度比与溶剂介电常数之间关系的经验公式。并把 Kirkwood-Bauer-Magat (KBM) 方程引入到费米共振研究中, 得到费米共振的强度比与介电常数的关系, 这与实验得到的经验公式一致。作者对 Nyquist 和 Seehra 的红外光谱数据分别进行处理也得到了类似的结果。

关键词 费米共振; 溶剂效应; 变换溶剂法

中图分类号: O433.2

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0570-04

引 言

费米共振是由 Fermi 提出的^[1], 他在研究 CO₂ 的振动光谱时发现了这一现象。它是分子内或分子间的某基团的基频与另外一些基团的和频(或倍频)发生的耦合和能量转移现象, 其结果会出现两个新的能级。费米共振的发现对于振动光谱的分析有很重要的意义^[2,3], 因此, 许多学者从理论上和实验上对费米共振做了研究。在理论上^[4-8], 费米共振的发生是由于基频与泛频之间的相互作用对未发生相互作用体系的微扰。根据微扰理论可以得出费米共振的强度比 R 、频率差 S 和共振前的频率差 S_0 之间的关系

$$S_0 = \left| \frac{R-1}{R+1} \right| S \quad (1)$$

耦合系数 W 可以写为

$$W = \frac{1}{2} \sqrt{S^2 - S_0^2} \quad (2)$$

通过实验中获得 R 和 S 可以得到费米共振的 S_0 和 W , 进而了解到费米共振中基频和泛频的相互作用。在实验方面, 许多物质的费米共振现象被广泛研究, 例如 CCl₄^[8], CH₄^[10], 对苯醌^[11], 环戊酮^[12] 等分子。

由于在不同溶剂里, 分子的振动能级受到溶剂分子的作用而发生变化。于是用变换溶剂的方法研究费米共振成为一种简单有效的方法。而 C=O 双键的频率对溶剂很敏感,

C=O 双键的频率受溶剂的影响变化很大, 因此选用对苯醌作为样品, 通过对对苯醌在 13 种不同溶剂中的傅里叶变换红外光谱的观测, 研究对苯醌的费米共振现象, 结合环戊酮和对二甲胺基苯甲醛的红外光谱数据, 发现对苯醌、环戊酮和对二甲胺基苯甲醛的 C=O 的费米共振的强度比与溶剂的介电常数之间存在一定的关系。通过对实验数据的分析得出经验公式, 并从理论上进行了分析。

1 实 验

所需的样品: 环己烷、四氯化碳、苯、乙醚、三氯甲烷、四氢呋喃、二氯甲烷、吡啶、甲醇、乙醇、硝基甲烷、乙腈、二甲亚砜和对苯醌, 纯度为分析纯。仪器: Nicolet 公司的 AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率 4 cm⁻¹, 采用 32 次取平均的方法。

实验过程: 将对苯醌分别溶于 13 种溶剂中, 配成浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的溶液, 放在液体槽中进行光谱的测量。

收稿日期: 2007-11-06, 修订日期: 2008-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774057)资助

作者简介: 张留洋, 1981 年生, 哈尔滨理工大学应用科学学院讲师

e-mail: johmien@163.com

* 通讯联系人 e-mail: qyq0500@yahoo.com.cn

2 结果与讨论

2.1 对苯醌的 C=O 在不同溶剂中的红外光谱数据

表 1 为对苯醌的 C=O 在不同溶剂中的红外光谱数据, 根据表 1 中的 R 与 ε 数值作图并用 origin 软件拟合的结果如图 1 所示, 拟合曲线的函数为:

$$R = 0.40 + 0.66 / (\varepsilon - 1.93) \quad (3)$$

Table 1 Fermi resonance data of p-benzoquinone in various solvents*

Solvent	ε	F^-	F^+	R	S_0	F_0^-	F_0^+
Cyclohexane	2.023	1 655.31	1 672.82	7.955	13.60	1 657.26	1 670.86
Carbon tetrachloride	2.228	1 656.09	1 671.08	1.791	4.12	1 661.54	1 665.66
Benzene	2.247	1 656.07	1 670.29	1.244	1.55	1 662.41	1 663.95
Diethyl ether	4.335	1 657.20	1 671.24	0.932	0.50	1 663.87	1 664.37
Chloroform	4.9	1 656.88	1 672.31	0.622	3.60	1 662.80	1 666.40
Tetrahydrofuran	7.58	1 657.86	1 671.12	0.612	3.19	1 662.89	1 666.08
Ethylene dichloride	10.36	1 656.76	1 672.00	0.644	3.30	1 662.73	1 666.03
Pyridine	13.3	1 656.42	1 669.99	0.872	0.93	1 662.74	1 663.67
Ethyl alcohol	24.55	1 658.15	1 671.37	0.499	4.42	1 662.55	1 666.97
Methyl alcohol	32.63	1 657.95	1 671.82	0.352	6.65	1 661.56	1 668.21
Nitromethane	36.64	1 659.04	1 673.47	0.566	4.03	1 664.24	1 668.27
Acetonitrile	38.2	1 658.95	1 672.75	0.781	1.70	1 665.00	1 666.70
Dimethyl sulfoxide	46.7	1 656.06	1 673.22	0.328	8.69	1 660.30	1 668.98

* F^- , F^+ 为费米共振产生的两个能级的本征态, S 为 F^- 和 F^+ 的频率差, F_0^- , F_0^+ 为费米共振前的两个能级的本征态, S_0 为 F_0^- 和 F_0^+ 的频率差. $R = \text{Intensity}(F^+) / \text{Intensity}(F_0^-)$

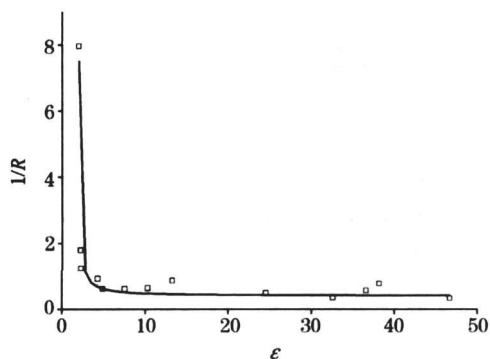


Fig 1 The relation between dielectric constant ε and the intensity ratio R of C=O of p-benzoquinone, and the fitting curve

KBM 方程

$$\frac{V_{\text{vapor}} - V_{\text{solution}}}{V_{\text{vapor}}} = C \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) \quad (4)$$

V_{vapor} 代表物质在气态时的频率, V_{solution} 代表物质在溶液中的频率, ε 代表溶剂的介电常数, 常数 C 是依赖于溶剂的一个常数。

在发生费米共振以前, 溶质在溶剂中的基频和泛频写为

$$\frac{V_{\text{vapor}}(F_0^+) - V_{\text{solution}}(F_0^+)}{V_{\text{vapor}}(F_0^+)} = C \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) \quad (5)$$

$$\frac{V_{\text{vapor}}(F_0^-) - V_{\text{solution}}(F_0^-)}{V_{\text{vapor}}(F_0^-)} = C \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) \quad (6)$$

从图 1 可以看到, 介电常数与费米共振的强度比之间存在着一定的关系, 通过用 origin 软件的非线性拟合, 得到了 (3) 式的函数关系, 得到费米共振的强度比和溶剂的介电常数存在反函数的关系。根据 KBM 方程, 溶质在溶剂中的频率, 是和介电常数是有关的; 而费米共振的强度比和费米共振后的两频率有着密切的关系, 因此, 我们决定引入 KBM 方程来处理费米共振中的强度比和介电常数的关系。

$V_{\text{vapor}}(F_0^+)$ 为溶质在气态时的 F_0^+ 能级的振动频率, $V_{\text{vapor}}(F_0^-)$ 为溶质在气态时的 F_0^- 能级的振动频率。

而

$$S_0 = V_{\text{solution}}(F_0^+) - V_{\text{solution}}(F_0^-) \quad (7)$$

结合 (7) 式和 (1) 式得到

$$\frac{V_{\text{vapor}}(F_0^+) - V_{\text{vapor}}(F_0^-)}{S} \left[1 - C \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right] = \left| \frac{R - 1}{R + 1} \right| \quad (8)$$

(8) 式经过化简, 最终可以得到 $R = a + b/(\varepsilon + c)$ 的形式。而我们得到的经验公式也是这样的形式, 因此可以说图 1 中拟合的曲线是符合 (8) 式的。为了进一步确认我们的结果, 我们引用了 Nyquist 和 Seehra 的实验数据^[12,13]。

2.2 环戊酮 C=O 在不同溶剂中的红外光谱数据

根据 Nyquist 的实验数据^[12] (见表 2)。

根据表 2 数据用介电常数 ε 和 $1/R$ 作图 (图 2)。

拟合的函数为

$$1/R = 0.37 + 3.60 / (\varepsilon - 1.50)$$

这里得到的结果和 (1) 式得到的结果很相似, 只是系数不同, 由于在原文献中, 强度比 $R = I(\text{low frequency}) / I(\text{high frequency})$, 这里为了和上文统一, 取高频谱线与低频谱线的强度比为纵轴, 因此, 这里作图的时候选取 $1/R$ 作为纵轴。

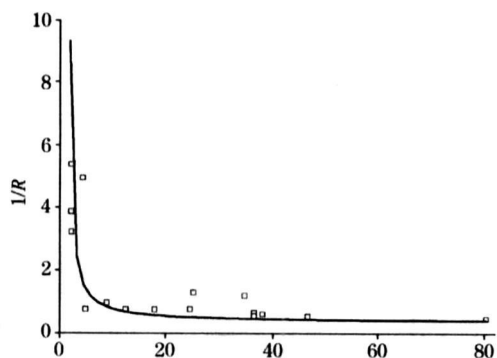
2.3 对二甲氨基苯甲醛 C=O 在不同溶剂中的强度比

根据 Seehra^[13] 的对二甲氨基苯甲醛的 C=O 在不同溶剂里面的红外数据, 这里只列出强度比 R 。

Table 2 Fermi resonance data of cyclopentanone in various solutions

Solvent	$\nu_{\text{C=O}}$ and combination tone/ cm^{-1}	R^*	Corrected for Fermi resonance
Neat liquid	1 746, ~ 1 730	0.730	1 739.2, 1 736.0
Hexane	1 753, ~ 1 725	0.093	1 750.6, 1 727.4
Methyl tert-butyl ether	1 749, ~ 1 728	0.217	1 745.3, 1 730.5
Diethyl ether	1 748, ~ 1 727	0.200	1 744.5, 1 730.5
Carbon tetrachloride	1 747, ~ 1 727	0.256	1 742.9, 1 731.1
Benzene	1 745, ~ 1 727	0.307	1 740.8, 1 731.2
Carbon disulfide	1 745, ~ 1 724	0.184	1 741.7, 1 727.3
Benzonitrile	1 743, 1 729	0.763	1 736.9, 1 735.1
Nitrobenzene	1 742, 1 729	0.825	1 736.1, 1 734.6
Acetonitrile	1 743, 1 730	1.603	1 736.3, 1 736.7
Dichloromethylene	1 742, 1 728	1.019	1 734.9, 1 735.1
Nitromethane	~ 1 742, 1 730	1.491	1 734.8, 1 737.2
Dimethyl sulfoxide	~ 1 740, 1 727	1.813	1 731.6, 1 735.4
Chloroform (0.1%)	1 742, 1 726	1.300	1 733.0, 1 735.0
Tert-butyl alcohol	1 744, 1 728	1.313	1 734.9, 1 737.1
Isopropyl alcohol	1 746, 1 728	1.305	1 735.8, 1 738.2
Ethyl alcohol	1 746, 1 728	1.323	1 735.2, 1 737.7
Methyl alcohol	1 745, 1 727	1.772	1 733.5, 1 738.5
Water	1 742, 1 721	2.107	1 727.8, 1 734.7

* 表中的强度比 $R = I(\text{low frequency}) / I(\text{high frequency})$

**Fig 2** The relation between dielectric constant and the intensity ratio of C=O of cyclopentanone, and the fitting curve

根据表 3 数据, 强度比随介电常数的变化图, 及拟合曲线见图 3。

拟合的函数为:

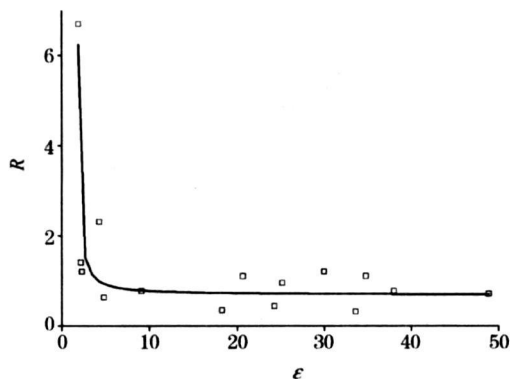
$$R = 0.68 + 0.78 / (\epsilon - 1.76)$$

由图 3 中得到的拟合函数, 与上面的结果符合的很好。只是由于物质的差异, 造成系数的不同。

Table 3 The intensity ratio of 4-dimethylamino-benzaldehyde in various solutions

Solvent	R^*	Dielectric constant
Hexane	0.15	1.9
Diethyl ether	0.43	4.3
Benzene	0.82	2.3
Carbon tetrachloride	0.71	2.2
Hexamethylphosphoramide	0.86	30.0
Acetone	0.92	20.7
Nitrobenzene	1.00	34.8
Benzonitrile	0.95	25.2
Acetonitrile	0.79	38.0
Dimethyl sulfoxide	0.73	48.9
Dichloromethane	0.77	9.1
Chloroform	0.64	4.8
Propan-2-ol	0.35	18.3
Ethanol	0.33	24.3
Methanol	0.32	33.6
Water	0.11	80.4

* $R = I(\text{high frequency}) / I(\text{low frequency})$

**Fig 3** The relation between dielectric constant and the intensity ratio of C=O of 4-dimethylamino-benzaldehyde, and the fitting curve

根据以上分析和讨论, 可以得出, 对苯醌、环戊酮和对二甲氨基苯甲醛的 C=O 的费米共振的强度比与溶剂的介电常数之间存在着 $R = a + b / (\epsilon + c)$ 的函数关系。

3 结 论

费米共振是分子结构、分子成份研究中不可忽略的重要现象。不同溶剂中分子的费米共振的各个特性参数不同。我们通过曲线拟合得到了经验公式, 并把 KBM 方程引入到费米共振理论给出了光谱带强度比与溶剂介电常数的关系, 这个结果与经验公式相符。该研究能够加深对费米共振机理的认识。

参 考 文 献

- [1] Fermi E Z. Phys., 1931, 71: 250.
- [2] LU O Man, GU AN Ping, LIU Wen-hui, et al(罗 曼, 关 平, 刘文汇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2030.
- [3] LIN Hai-bo, XU Xia-xuan, WANG Bin, et al(林海波, 徐晓轩, 王 斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 646.
- [4] Matsu H, Grant E R. J. Chem. Phys., 1996, 104: 42.
- [5] Lummila J, Lukka T, Halonen L, et al. J. Chem. Phys., 1996, 104: 488.
- [6] Chafikel Idrissi M, Larzilliere M, Carre M. J. Chem. Phys., 1994, 100: 204.
- [7] Sowa M G, Henry B R, Mizugai Y. J. Phys. Chem., 1993, 97: 809.
- [8] GAO Shu-qin, HE Jia-ning, LI Rong-fu, et al(高淑琴, 贺家宁, 李荣福, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 2042.
- [9] Halonen L, Carrington Jr. J. Chem. Phys., 1988, 88: 4171.
- [10] Halonen L. J. Chem. Phys., 1997, 106: 831.
- [11] Becker E D, Ziffer H, Charney E. Spectrochim. Acta, 1963, 19: 1871.
- [12] Nyquist R A. Appl. Spectrosc., 1990, 44(3): 426.
- [13] Seehra J K, Jagodzinski P W. J. Raman Spectrosc., 1990, 21: 31.

Investigation of Effect of Solvents on C=O Fermi Resonance with Solvent Variation Method

ZHANG Liu-yang^{1,4}, WANG Zh-gang², WANG Yue-meng³, LI Zu-wen^{1*}, LU Guo-hui¹, JIANG Yong-heng¹, GAO Shu-qin¹

1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130021, China

2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

3. Department of Electronic Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China

4. School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China

Abstract Fermi resonance is one of the general and important phenomena in vibration spectra. The method of solvent variation is one of the main methods to study Fermi resonance. In the present paper, FTIR spectroscopy was used to study the Fermi resonance of p-benzoquinone in thirteen solvents. The results show that there are some function relationships between the dielectric constant of solvent and the intensity ratio of Fermi resonance. And the empirical formula was obtained by curve fitting. The equation of Kirkwood-Bauer-Magat was applied to the study of Fermi resonance. And the authors obtained the relation between the intensity ratio R and the dielectric constant ϵ . This result is in accordance with the empirical formula. In order to confirm our result, the infrared data of R. A. Nyquist and J. K. Seehra were analyzed. These results are in accord with that of p-benzoquinone.

Keywords Fermi resonance; Solvent effects

(Received Nov. 6, 2007; accepted Feb. 8, 2008)

* Corresponding author