

光腔衰荡光谱方法研究 正丙醇羟基泛频光谱和分子构象^{*}

刘永林, 许树成, 张磊, 徐勇,
姜波, 沙国河, 张存浩, 解金春^{**}

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 用高灵敏的光腔衰荡光谱(Cavity Ring-Down Spectroscopy)方法探测到了正丙醇波长在 620 和 700 nm 附近的高激发泛频振动光谱, 将其归属于分子不同稳定构象的 O-H 伸缩振动($\nu = 4, 5$)泛频吸收, 谱带用高斯函数模拟后得到的每一个峰都对应于分子的一个或几个稳定构象。用局域模理论(Local Mode Theory)对同一分子的不同泛频振动(ν 值不同)进行了分析指认, 求出了分子羟基振动的机械振动频率常数 ω_e , 非谐性振动常数 $\omega_e x_e$ 。与已知甲醇的常数进行了比较, 得到了令人满意的结果。用密度泛函理论(DFT) B3LYP/6-311+G^{**}方法优化了正丙醇各种可能的稳定构象, 计算所得结果与试验值吻合。

关键词: 光腔衰荡光谱; 正丙醇; 局域模理论; 密度泛函理论; 泛频光谱

中图分类号: O644 文献标识码: A

1 引言

作为立体化学的重要组成部分, 分子泛频振动光谱一直是光谱学家所感兴趣的领域之一。通过对分子的高振动激发泛频光谱的研究, 可以确定分子基态势能面远离势阱底部区域的特性^[1]。泛频光谱对分子构象的研究也具有独到的优势, Wong 等在对气态的碳氢化合物的泛频光谱的研究中^[2]发现, 当 C-H 键的键长变化 0.001 Å 时, 基频谱图的频率位移变化 10 cm^{-1} , 而对于泛频谱图, 当 $\Delta\nu = 6$ 时, 频率位移是 69 cm^{-1} , 而分子构象又与键长有着密切的关系, 可见分子构象的变化引起分子中的 R-H 泛频振动对振子的局域环境反应灵敏。然而由于构象间的能量差相对很小, 通常用的光谱技术, 如核磁共振技术^[3]、红外光谱技术无法检测不同构象。前人对泛频光谱研究主要通过光声光谱^[4, 5]、热透镜光谱^[6-8]、腔内吸收光谱^[9]、调频光谱等等。它们或者不能测量绝对吸收系数, 或者没有高的探测灵敏度, 最终无法获得高分辨的光谱谱图。最近几年出现的光腔衰荡光谱很好地解决了这些问题, 可以满足对高振动泛频光谱的需要, 并且可以进行光谱的定量的测量^[10, 11]。有人已经利用光腔衰荡光谱方法进行弱吸收的泛频光谱的研究^[12, 13]。

醇是比较简单但具有典型立体结构的羟基类化合物, 前人对醇构型及光谱的相关研究由来已久, Joris 等人通过对几种饱和醇的红外光谱的研究^[14], 认为 O-H 红外振动吸收光谱双重峰特性(doublet character)是由于含有多种构象(conformational heterogeneity), Fang 等人用

^{*} 国家自然科学基金资助项目(No. 29953001)。

^{**} 通讯联系人, E-mail: xiejch@gingko.dlut.edu.cn

收稿日期: 2000-04-14; 修回日期: 2000-07-04。

光声光谱方法测得 $1015019900\text{ cm}^{-1}$ 乙醇气态泛频光谱^[15], 并用 *trans*、*gauchelian* 两种稳定构象来解释 O-H 泛频吸收的双重峰特性。Jasinski 等人用光声光谱的方法测得了几种简单醇的第四泛频光谱^[16], 并将谱图的不同谱带解释为由 O-H 基团绕 C-O 键旋转形成的不同构象引起的。Rai 等人用热透镜技术 (thermal lens technique) 测得液态的几种丁醇 C-H、O-H 基不同泛频振动光谱^[17], 并用局域模理论对光谱进行分析, 但他们由于实验技术的限制, 没有得到高分辨率的泛频谱图。许树成等通过用光腔光谱方法测得异丙醇羟基第三、四泛频振动光谱^[11], 并将光谱谱带与分子相对稳定构象结合, 得到很好的解释。

Kruger 等人测得了四氯化碳溶液中正丙醇羟基基频的三重吸收峰^[18], 并将其解释是由于分子内 C-H...O 氢键引起的, 三重峰对应于三种稳定构象 (Tt, Tg, Gt), 之后其他人对正丙醇的红外光谱的测量, 均未得到羟基吸收的三重峰^[19-23], Stuart 等人测得了在非极性稀溶液、液态、及气态三种情况下^[24] 正丙醇基频红外吸收光谱。Wilson 从分子结构的角度分析后认为正丙醇分子至少存在 *trans* 和 *gauche* 两种稳定构象^[25]。Abdurahmanova 等人通过微波光谱的研究, 证实了正丙醇以 C-C 键为中心^[26], 存在着 *trans* (T) 和 *gauche* (G) 两种定向, G 比 T 更稳定, 能量差为 $(1.2 \pm 0.6)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Fukushima 用修正 Urey-Bradly 力场得到了 *trans* 构象绕 C-C 键的转动异构体^[27], 对正丙醇红外光谱进行了指认。Radom 等人用 *ab initio* 分子轨道方法算得正丙醇有五种相对稳定构象^[28], 发现对构象稳定性有影响的因素包括: 空间效应、偶极效应、超共轭相互作用及分子内氢键。Badger 等人用照相方法 (photographic methods) 测得了在 $945 \sim 985\text{ nm}$ 正丙醇羟基泛频吸收 (第二泛频)^[29]。但他们的结果没有与局域模理论及 *ab initio* 理论计算很好的结合。

2 实验部分

光腔衰荡光谱实验的细节问题我们已有详细的报道^[30], 这里只作简述, 实验所用的光源是由 Lambda Physik 公司生产的 XeCl 准分子激光器泵浦染料激光器, 激光线宽约为 0.2 cm^{-1} , 染料激光能量为 15 mJ , 谐振腔腔长为 0.86 m , 高反镜曲率半径为 1 m , 中心波长为 $620, 700\text{ nm}$, 反射率大于 99.9% , 样品池内气体压力大约为 1.33 kPa 。由激光器反射出来的脉冲激光首先经过望远镜系统及针孔空间滤波和缩束等整理光束作用后, 进入光腔, 在光腔内多次反射; 光腔的另一侧, 用光电倍增管 (C31034, RCA) 检测后, 通过数字化示波器 (Lecroy 9350 CM) 送入装有 GPIB 卡的微机进行处理。激光器的重复频率为 10 Hz , 对每一个波长, 波形取 10 次平均。衰荡波形为 e 指数曲线, 对不同波长下空腔的衰荡时间分别为: 中心波长为 620 nm 时, $\tau = 79\text{ }\mu\text{s}$; 中心波长为 700 nm 时, $\tau = 23\text{ }\mu\text{s}$ 。实验样品为北京化学试剂公司生产的色谱纯正丙醇。

3 结果及讨论

正丙醇羟基泛频激发 ($\nu = 4, 5$) 振动光谱如图 1 所示, 谱图经过水标准谱图校正过。很明显每个泛频光谱都是由两个宽的泛频振动带 (A) 和 (B) 组成, 靠近高频端谱带 (A) 峰值大, 而低频端的 (B) 小。不同的振动频率相比, 谱图的峰型分布很相似, 但随着量子数 (ν) 的增大, 两个谱带间的间隔增大, 吸收强度也随之明显减弱。

我们采用 Joris 等人对饱和醇羟基红外伸缩吸收光谱分析中使用的方法^[14], 将非对称的泛频光谱谱图, 分解为由最少的几个符合高斯线型的对称的吸收峰组成, 用相关的 Gauss 函

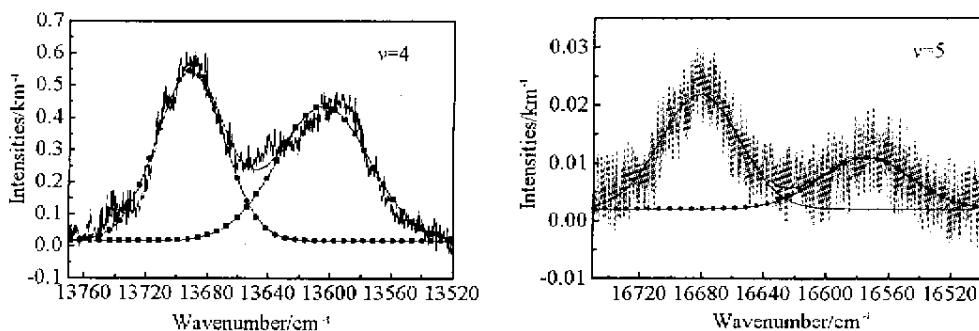


图 1 正丙醇羟基泛频振动光谱及经过高斯函数模拟出的谱图对照

Fig.1 The measured O-H overtone spectrum of *n*-propanol and the fitted spectrum by Gaussian function emulation

数对泛频光谱谱图进行线型模拟分解,得到光谱峰的带原点(吸收峰频率值)和各个吸收峰的面积(吸收峰强度),结果如表 1 所示。我们认为对不同的振动量子数吸收峰是对应的,每一组峰都对应着一个或几个稳定构象^[13],谱线的产生是由于在稳定构象下羟基泛频伸缩振动引起的,对于每一个 O-H 的伸缩振动,可以将它看成是非谐性振子,用局域模(Local Mode)理论^[31]的 Berge-Sponer 公式^[32]进行处理:

$$\nu = A\nu + B\nu^2 \tag{1}$$

其中 ν 为跃迁频率, ν 为振动量子数; $A - B$ 为谐性频率常数(ω_e); $-B$ 为非谐性振动频率常数($\omega_e\chi_e$),非谐性振子的解离能 $D = -A^2/4B$ 。我们将测定的谱线的峰值代入上式,可以求出二组的 ω_e 、 $\omega_e\chi_e$ 、 D 。同时利用求得的谐性和非谐性频率常数,还可以推算出未知振动量子数下的泛频吸收峰值如表 1 所示。

表 1 正丙醇的 O-H 泛频振动的光谱常数及谱带百分比实验值

Table 1 Experimental spectral parameters of O-H vibrational overtones and percentage of the spectral bands for *n*-propanol

Band ^a	$\nu_{OH} = 4$			$\nu_{OH} = 5$			ω_e/cm^{-1c}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1d}$	$D/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1e}$
	Band origin/ cm^{-1}	I^b	Band Per.	Band origin/ cm^{-1}	I	Band Per.			
A	13691.60 ± 0.28	28.92	48.0	16681.43 ± 0.53	1.256	65.8	3856.0	-86.6	117.28
B	13604.80 ± 0.40	31.39	52.0	16574.77 ± 1.26	0.654	34.2	3832.4	-86.2	116.37

a. See Fig.1. b. I is relative band intensity, where $I = S_n/P$. c. ω_e is the harmonic constant of O-H vibration. d. $\omega_e\chi_e$ is the Anharmonic constant of O-H vibration. e. Dissociation energy $D = -A^2/4B$, where $B = \omega_e\chi_e$, $A = \omega_e + \omega_e\chi_e$.

与 Mizugai 等人用热透镜方法探测到的正丙醇泛频光谱相比^[33],我们使用的光腔衰荡光谱方法明显提高了检测的灵敏度。他们在 16485 cm^{-1} 附近只探测到一处吸收峰,我们在 $16550\text{--}16750 \text{ cm}^{-1}$ 探测到两处明显的吸收峰,二者频率偏差我们认为这是由于热透镜方法使用液态的正丙醇,液态中存在的溶剂效应使羟基的泛频振动发生了红移。对于第四泛频振动光谱,我们测得的峰值为 16681.43 、 16574.77 cm^{-1} ,与 Jasinski 等人测得的两个吸收峰^[16] (trans : 16687 cm^{-1} 和 gauche : 16575 cm^{-1})很接近,这其中由较强的一组峰求出的一组常数值

ω_e 3856.0 cm^{-1} 、 $\omega_e\chi_e$: - 86.6 cm^{-1} 、 D 490.23 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 与甲醇对应的系数相比 :3855 cm^{-1} 、- 86 cm^{-1} 、493.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 很接近,同时也与我们实验室的许树成^[13]由异丙醇泛频振动谱图得出的最强峰的系数接近 ω_e 3819.7 cm^{-1} 、 $\omega_e\chi_e$: - 83.7 cm^{-1} 、 D 498.88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 很明显,最强峰是由于正丙醇分子中最稳定的构象中的羟基泛频振动引起的。由正丙醇羟基谐性振动系数和非谐性振动系数可以得到基频振动光谱即红外光谱(对公式(1)取 $\nu=1$)二组峰的中心波数分别为:3682.8、3660.6 cm^{-1} ,由于二者频率差值很小,在红外光谱中只探测到一个宽的吸收带^[24]。Badger 等人通过照相方法(photographic method)测得 945985 nm 内正丙醇羟基泛频振动吸收^[29]得到了在 10512 cm^{-1} (951 nm)和 10461 cm^{-1} (955.7 nm)位置有两处吸收峰的谱线轮廓,取 $\nu=3$ 带入式(1),得到相应的峰值位置分别为:10528.8、10462.8 cm^{-1} 峰的位置基本上可以一一对应。

接着我们来讨论峰的强度问题,光谱的谱带强度为:

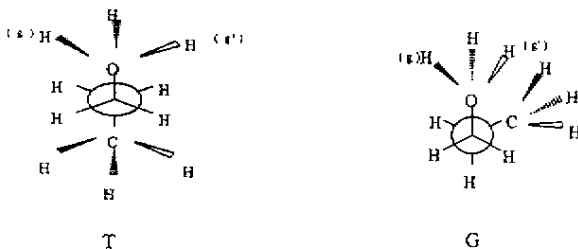
$$I_n = \int \sigma_n(\nu) d\nu$$

其中 $\sigma_n(\nu)$ 为绝对吸收截面(单位: cm^2) 光腔衰荡光谱方法的谱带强度为:

$$S_n = 10^5 \frac{1}{P} \int \frac{1}{C} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) d\nu \quad (2)$$

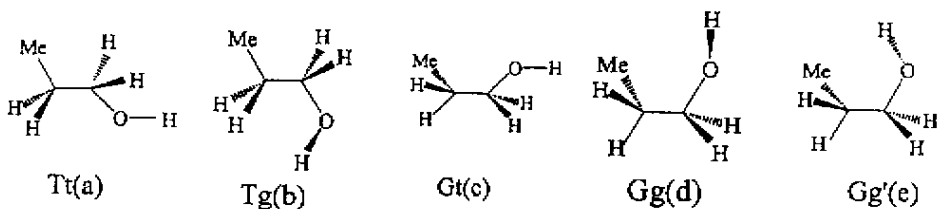
式中 S_n 的单位为 $\text{cm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$; P 为腔内气体压力,在实验中取相同压力,令 $I_n = S_n/P$, I_n 为谱带的相对强度; C 为光速; τ 为分子吸收衰荡时间; τ_0 为基线的衰荡时间。由式(2)可以看出,谱带强度(吸收峰面积)可以通过对吸收峰积分得到(如表 1 所示),从计算结果可以看出,随着振动量子数的增大,谱带 A 和 B 的强度都有所减少,相比之下,谱带 B 减少得更快些,表现在第三泛频谱图中 B 的含量少于第四泛频中的相应值,不同振动量子数(ν)下, A 与 B 的含量比分别为 48% 52%($\nu=4$) 65.8% 34.2%($\nu=5$)。

为了进一步证实构象与泛频吸收光谱的相关性,我们从分子结构的角度进行分析,正丙醇分子的结构由纽曼式可以表示为:



对泛频振动影响较大的分子运动是 O-H 键绕 C-C 轴的旋转以及 C-O 键绕 C-C 轴的转动,考虑到分子内空间位阻效应及分子内基团相互作用(如氢键作用),这样分子相对稳定构象有五种:

我们从理论计算的角度对正丙醇分子构型进行分析,用 Gauss98、密度泛函(DFT)理论对各种构象优化,具体做法为,用 Chemical office 2000 中的 MM2 方法对正丙醇分子各种可能稳定构象进行初步优化,随后将所得的构象内坐标输入 Gauss98 程序中进行优化,具体使用密度泛函理论 DFT/B3LYP/6-311+G** 方法,构象的优化后得到正丙醇有五种稳定构象,即构象



(二面角 $d_1 = 180^\circ$, $d_2 = 180^\circ$) (Tt) 构象 ($d_1 = 180^\circ$, $d_2 = 60^\circ$) (Tg 或 Tg') 构象 ($d_1 = 60^\circ$, $d_2 = 180^\circ$) (Gt 或 G't) 构象 ($d_1 = 60^\circ$, $d_2 = 60^\circ$) (Gg 或 G'g') 构象 ($d_1 = 60^\circ$, $d_2 = -60^\circ$) (Gg' 或 G'g') , 其中二面角 d_1 为 $\angle C4C3C2O1$, d_2 为 $\angle H5O1C2C3$ 括号里的两种构象互为镜像关系 , 频率不分辨。表 2 中列有各个构象的 O - H 伸缩振动基频频率 , 分子总能(包括电子能及零点能) , O - H 键键长 , 各种构象的红外强度、以及构象间的相对能量。其中 O - H 键伸缩振动频率经过校正(乘以校正因子 0.978)。从谱图中的数据可以看出 , O - H 键的键长与基频振动频率成反比关系 , 随着键长的减小 , 振动频率增大。构象 (Gt 或 G't) 具有最大的键长和最小的频率值。而键长又与羟基周围的分子内环境有关 , 基团结合紧密 , 空间位阻比较大时 , 分子内的相互作用大 , 这样会减弱羟基的伸缩振动 , 导致频率降低。对于构象 C 和构象 A 中 O - H 基与甲基处于反位 , 氢原子往远离其他基团的方向伸展 , 这种结构比较松散 , 分子内排斥作用小 , 导致羟基伸缩振动频率大 , 构象相对稳定。对 Jasinski 的醇羟基泛频光谱谱图分析后 , 我们得到如下规律 : 同一物质的不同构象中 , 反式(trans) 的频率大于顺式(gauche)。

表 2 由 B3LYP 方法计算得到的正丙醇分子基频数据及由实验得到的 O - H 基频数据

Table 2 DFT/B3LYP6 - 311 + G * * calculated molecular fundamental properties and measured O - H fundamental frequency of *n* - propanol

Form ^a	cG(G't)	aTt	eGg(G'g)	bTg(Tg')	dGg(G'g')
Energy ^b	- 194.310722	- 194.311168	- 194.311166	- 194.311057	- 194.310876
Relative Energy/kJ·mol ⁻¹	0.297	0	1.258	0.079	0.949
O - H ^c str. freq./cm ⁻¹ cal.	3841.6	3846.3	3676.6	3829.9	3828.1
O - H Bond/nm	0.96186	0.96154	0.96922	0.96252	0.96263
Form per	21.4	24.2	14.5	23.4	16.5
IR Intensity/Km·mol ⁻¹	21.8	29.1	15.4	22.7	22.9
O - H str. freq./cm ⁻¹ LM ^d		3856.0(A)		3832.4(B)	
O - H str ^e freq./cm ⁻¹ Exp.		3635 liquid		3636 vapor	

(a) see fig.2 , (b) Total energy is calculated by DFT/B3LYP 6 - 311 + G * * method , including electric energy and zero point energy. (c) Frequencies is calculated by DFT/B3LYP 6 - 311 + G * * method. (d) The O - H stretching fundamental frequency is derived by Local Mode Theory. (e) The O - H stretching central fundamental frequency is measured by FT - IR spectrum.

对比于我们的计算数据 , 反式构象(a, c) 的频率大于顺式构象(b, d, e) 基本上与上述规律吻

合,但是顺式构象 e 与其它的顺式构象相比,频率值略大,与反式构象频率更接近,所以我们认为将其与反式构象一起考虑更为合理。与试验所得数据比较,发现构象 a、c、e 的频率 3677.1、3680.9、3676.6 cm^{-1} 与由谱带 A 算出的基频频率 3680.8 cm^{-1} 很接近,而构象 b、d 的频率 3662.5、3661.4 cm^{-1} 与谱带 B 的值 3660.0 cm^{-1} 很接近,由此可知,谱带 A 是由构象 a、c、e 的羟基泛频振动光谱结合在一起构成的,而谱带 B 是由相对稳定的构象 b、d 羟基泛频振动加和引起的。从分子总能量的角度对各种构象分析可以看出,五种构象的先后顺序为 $a > b > c > d > e$,与 Radom 等人用 *ab initio* MO 方法得到的能量顺序 ($c > a > d > b > e$) 不同,从分子立体结构的角度的分析,构象 a 中较大基团 Me 与 OH 处于反式共平面的位置,比较于构象 c,分子空间排斥作用更小,分子更稳定。从表 2 的数据可以看出,构象 a、b、c 的能量接近,相对能量分别为 0.079、0.297 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而构象 d、e 能量较高,相对能量分别为 0.949、1.258 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。高泛频振动态粒子数分布符合玻尔兹曼分布:

$$N_i/N_j = (g_i/g_j) e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad (3)$$

式中 g_i 、 g_j 是不同振动态 i 、 j 的简并度, E_i 、 E_j 为相应能级的总能量,我们假设不同构象泛频跃迁的强度相同,对于同一振动量子数 ν , $g_i = g_j$, 则不同构象泛频跃迁的强度分布只与构象间的能量差有关,将不同构象的能量数据代入式(3),所得数据列在表 2 中,构象 a、b、c、d、e 的强度分别为: 24.2%、23.4%、21.4%、16.5%、14.5%。由前面的频率分析,构象 a、c、e 对应于谱带 A,三者加和为 60.1%,构象 b、d 对应于谱带 B,加和为 39.9%。对比由光谱谱图所得的谱带强度分布, $\nu = 4$ 时,谱带 A 48.0%、谱带 B 52.0%。 $\nu = 5$ 时,谱带 A 65.8%、谱带 B 34.2%。范围基本接近,而第六泛频的谱带分布与计算值更接近,说明较大量子数时,更接近不同构象跃迁强度相同的假设条件。

4 结 论

我们利用高分辨率的光腔衰荡光谱技术,研究了正丙醇羟基高振动激发泛频振动光谱 ($\nu = 4, 5$) 将同一振动量子数下的两个不同吸收峰解释为分子不同稳定构象的羟基泛频振动吸收。同时,利用高精度的量子化学计算(DFT、B3LYP/6-311+G**)对分子各种可能的稳定构象进行优化,用得到的稳定构象对泛频光谱的不同吸收带进行了分析指证,二者吻合得很好。对不同振动量子数下的相应泛频吸收带,结合局域模(Local Mode)理论,得到 O-H 非谐性振子的谐性振动频率 ω_e 、非谐性频率 $\omega_e x_e$ 、及解离能 D 等,与已知数据很接近。最后我们利用量化计算和热力学的玻尔兹曼分布估计了谱带中不同构象的含量,其结果与实验数据在总体上是一致的。

致谢 感谢科技部、基金委、中科院相关项目的支持,解金春特别向香港“求是”基金会、王宽诚基金会、美国李氏基金会致谢。

参 考 文 献

- [1] Xu Yong(徐勇), Thesis of Postdoctor(博士后论文), Diagnosis of O₂ and Measurement of Mirror Reflectivity in COIL Using CRDS Technique (CRDS 技术在 COIL 中氧浓度诊断及腔镜反射率测量上的应用), Department of Physics ,Dalian University of Technology (大连理工大学物理系) 2000
- [2] Wong J S, Moore C B. *J. Chem. Phys.* , 1982 , **77** : 603
- [3] Sadtler , Research Laboratory , INC. Sadtler Standard Spectra , Nuclear Magnetic Resonance. 1987 , **10** : 1952M / 7200M
- [4] Quack M. *Ann. Rev. Phys. Chem.* , 1990 , **41** : 839
- [5] Jasinski J M. *Chem. Phys. Lett.* , 1984 , **109** : 462
- [6] Long M E , Swofford R L , Albrecht A C. *Science* , 1976 , **191** : 183
- [7] Swofford R L , Long M E , Burberry M S , Albrecht A C. *J. Chem. Phys.* , 1977 , **66** : 664
- [8] Mizugai Y , Takimoto F , Katayama M. *Chem. Phys. Lett.* , 1980 , **76** : 615
- [9] Stone J. *Appl. Opt.* , 1978 , **17** : 2876
- [10] Zalicki P , Zare R N. *J. Chem. Phys.* , 1995 , **102** : 2708
- [11] Xu S C , Dai D , Xie J , Sha G , Zhang C. *Chem. Phys. Lett.* , 1999 , **303** : 171
- [12] Romanimi D , Lehmann K K. *J. Chem. Phys.* , 1995 , **102** : 663
- [13] Xu Shucheng(许树成) , Zhang Le(张磊) , et al. . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) 2000 , **13** : 149
- [14] Joris L , Von RaguèP , Schleyer , Osawa E. *Tetrahedron* 1968 , **24** : 4759
- [15] Fang H L , Swofford R L. *Chem. Phys. Lett.* , 1984 , **105** : 5
- [16] Jasinski J M. *Chem. Phys. Lett.* , 1984 , **109** : 462
- [17] Rai S B , Srivastava P K. *Spectrochimica. Acta Part A* : 1999 , **55** : 273
- [18] Krueger P J , Mettee H D. *Can. J. Chem.* 1964 , **42** : 347
- [19] Tichy M. *Advances in Organic Chemistry Method and Results* , Wiley. Vol. **5** : 115
- [20] Flynn T D , Werner R L , Graham B M. *Austral. J. Chem.* , 1959 , **12** : 575.
- [21] éKi M , Iwamura H. *Bull. Chem. Soc. Japan* , 1959 , **32** : 950
- [22] Fruwert J , Hanschmann G , Geiseler G. *Z. Physik Chem.* , 1965 , **228** : 277
- [23] Saier E L , Cousins L R , Basila M R. *J. Chem. Phys.* , 1964 , **41** : 40
- [24] Stuart A V , Sutherl G B B M. *J. Chem. Phys.* , 1956 , **24** : 559
- [25] Wilson E B. *Chem. Soc. Rev.* 1972 , **1** : 293
- [26] Abdurahmanova A A , Rahimova R A , Ivanov L M. *Phys. Letters (A)* 1970 , **32** : 123
- [27] Fukushima K , Zwolinski B J. *J. Mole. Spectro* , 1968 , **26** : 168
- [28] Radom L , Lathan W A , Hehre W J , Pople J A. *J. Amer. Chem. Soc.* , 1973 , **95** : 693
- [29] Badger R M , Bauer S H. *J. Chem. Phys.* , 1936 , **4** : 711
- [30] Dai Dongxu(戴东旭) , Sun Fug(孙福革) , Kang Lu(康路) , Gu Yukun(顾玉昆) , Sha Guoh(沙国河) , Xie Jinchun(解金春). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 1997 , **6** : 481
- [31] Zerbi G , Overrind J , Swoffod R L. *J. Chem. Phys.* , 1968 , **38** : 122
- [32] Birge R T , Sponer H. *Phys. Rev.* , 1926 , **28** : 259
- [33] Mizugai Y , Mizugai Takimoto F , Katayama M. *Chem. Phys. Lett.* , 1980 , **76** : 615

The O – H Stretching Vibrational Overtones and Molecular Conformations of *n* – Propanol by CRD Spectroscopy

Liu Yonglin , Xu Shucheng , Zhang Lei , Xu Yong ,
Jiang Bo , Sha Guohe , Zhang Cunhao , Xie Jinchun * *

(*State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics ,
Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023*)

Abstract The O – H stretching vibrational overtone spectroscopy($\nu = 4, 5$) of *n* – propanol are measured by Cavity Ring Down Spectroscopy(CRDS), where two peaks are observed for each level. These bands are simulated by several Gauss functions. They are assigned to the absorption of the O – H stretching vibrations of molecular conformations. The mechanical frequencies ω_e , anharmonicities $\omega_e\chi_e$ and dissociation energies D are evaluated by Local Mode Theory(LM). The possible conformations of molecular are also optimized by Density Function Theory(DFT), B3LYP/6 – 311 + G * * methods and the calculated O – H stretching frequencies and stability are in good agreement with the experimental results.

Key words Cavity ring down spectroscopy , *n* – propanol , Local mode theory , DFT , Overtone spectroscopy .

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

* * To whom correspondence should be addressed.