

CỘNG HƯỞNG FERMI TRONG PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Nguyễn Văn Đến, Dương Ái Phương, Trần Tuấn

Trường ĐH Khoa học Tự nhiên - Đại Học Quốc Gia TP. HCM

(Bài nhận ngày 29 tháng 4 năm 2002)

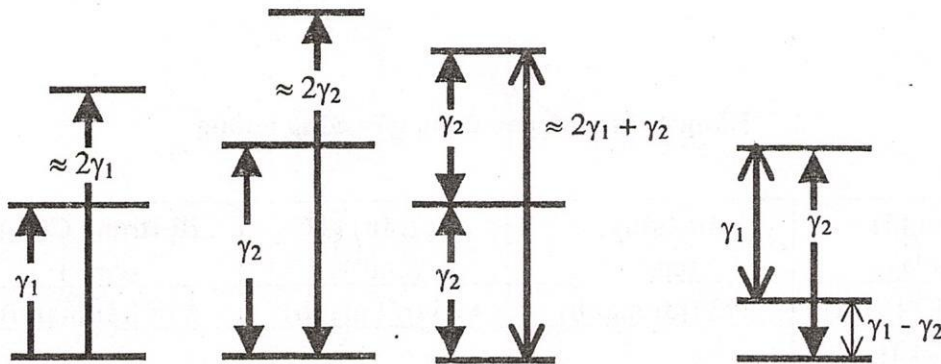
TÓM TẮT: Hiện tượng tương tác phân tử xuất hiện trong phổ dao động của phân tử nhiều nguyên tử gây ra cộng hưởng Fermi. Trong trường hợp này chúng ta có thể xác định các mức năng lượng. Trong nghiên cứu này chúng tôi có thể kết hợp giữa giá trị tính toán lý thuyết và thực nghiệm trên phân tử Benzoylchlorid, bằng phương pháp quang phổ hấp thụ hồng ngoại (IR). Kết quả thực nghiệm cho thấy rất phù hợp với giá trị tính toán lý thuyết.

1. Đặt vấn đề:

Những dao động phân tử thực tế là không điều hòa và kết quả là trong phổ của chúng xuất hiện các họa âm cao mà tần số của nó lớn hơn nhiều lần tần số cơ bản. Ở đây bên cạnh sự không điều hòa cũng có thể là tần số liên hợp (hiệu hoặc tổng tần số những dao động thường). (Hình 1)

Sự tính toán lượng tử của những dao động không điều hòa tuân theo quy tắc lựa chọn đối với lượng tử số dao động: $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$

Trong khi đó dao động điều hòa: $\Delta v = \pm 1$. Điều đặc biệt lý thú là tần số các họa âm cao hoặc tần số liên hợp nào đó ngẫu nhiên trùng với tần số cơ bản của một dao động thường khác.



Hình 1

Nếu hai mức năng lượng dao động thuộc cùng một lớp đối xứng nằm rất gần nhau thì có sự tương tác xảy ra giữa chúng. Do đó làm thay đổi cường độ và vận phổ có thể xê dịch ít nhiều so với kết quả tính toán. Nó có thể mô tả một cách rõ ràng qua sự pha trộn chặt chẽ của hai trạng thái dao động trong sự tương tác đồng thời của mức dao động.

Xác suất chuyển dời rất bé đối với những dao động mà: $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ Nhưng các vận cơ bản có sự phân bố cường độ khá rộng họa âm cao của một vận cơ bản mạnh có thể

có cường độ lớn hơn vận cơ bản yếu khác. Khi đó xảy ra hiện tượng cộng hưởng như trong dao động của con lắc. Theo quan điểm lượng tử, khi có sự biến đổi các mức năng, làm cho bản chất của chúng hòa lẫn nhau nên mỗi mức có một phần làm chuyển mức cơ bản và một là của bước chuyển hạ âm cao thì sự cộng hưởng làm xuất hiện một cặp các bước chuyển có cường độ gần bằng nhau, trong đó mỗi bước chuyển có tính chất của bước chuyển cơ bản.

Sự cộng hưởng Fermi đặc biệt là ngẫu nhiên, nếu có xảy ra một dao động bậc cao hoặc dao động liên hợp hoặc dao động cơ bản. Trong trường hợp này dao động thứ nhất sẽ được tăng cường độ của chúng và có thể so sánh với cường độ dao động cơ bản. Mức năng lượng không bị nhiễu loạn nằm càng gần nhau và sự tương tác càng mạnh (tức có sự chồng chập các hàm riêng) thì sự tách và sự thay đổi cường độ của đám hồng ngoại thuộc các mức năng lượng đó càng mạnh. Những dao động bậc cao như vậy có tần số lớn gấp hai ba lần tần số cơ bản.

2. Phần Thực Nghiệm:

Kết quả bước đầu được quan sát trên phổ BENZOYLCHLORID¹ (C₆H₅COCl), ghi ở dạng dung dịch, có so sánh với các tác giả khác [3]: (Bảng 1 và 2).

Đối với tần số cơ bản của những phân tử tương đối đơn giản được xác định bằng khối lượng và hằng số lực theo định luật Hook:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Bảng 1: Một số dao động gây cộng hưởng

Raman [3] (cm ⁻¹)	IR (lỏng) (cm ⁻¹)	IR (rắn) [3] (cm ⁻¹)	IR (trong CCl ₄) (cm ⁻¹)
V (C-C) 874 (1/2)	873 (rất mạnh)	885 (rất mạnh)	878 (rất mạnh)
V (C=Cl) {1731(3b;0;39) 1774(6b;0;33)	1738 (mạnh) 1778 (rất mạnh)	1733 (mạnh) 1772 (rất mạnh)	1740 (mạnh) 1778 (rất mạnh)

Bảng 2: Quang phổ của C₆H₅COCl

Ghi chú: Cường độ s: Mạnh, w: yếu, m: Trung bình, vs: rất mạnh, vw: rất yếu

Raman (1)	IR-(lỏng) (2)	IR- (rắn) (3)	IR- (trong CCl ₄) (4)	IR-(trong CS ₂) (5)			Các dao động (6)	
161(5b)					10b	(ω_{30})	a'γ	(c - cocl)
192 (4b.0.45)					9b	(ω_{24})	a'δ	(c - cocl)
313 (6,0.28)					16a	(ω_{14})	a'γ	Ring
415 (2sb,dp)								
507 (6,024)	507w	510w	508w	507w				
	587w	587vw						
616 (7s.0.17)	617w	617w	617 w	617w	6b	(ω_{23})	a'	Ring
	652s	587m	652m	650s			a'δ	(c = 0)
670(6b,0.17)	675vs	673vs	673vs	673vs	6a		a'	Ring
	687s	685s	687s	687s	4	(ω_{28})	a'γ	Ring
775 (2,dp)	778s	778m		773s	11	(ω_{27})	a'γ	(C - H)
	803vw	800w		800w				•
845 (1/2)		848w			10a	(ω_{13})	a'γ	(C - H)
874 (1/2)	873vs	885vs	878vs	872vs			a'√	(C - Cl)
		923w						
	938vw	940vw	935 w	933w	17b	(ω_{26})	a'γ	(C - H)
988 (1s)					5	(ω_{12})	a'γ	(C - H)
1000(12s, 0.08)	1002w	1000w	1000w	1000w	12	(ω_9)	a'	Ring
1026 (5.p)	1030w	1025w	1028w	1028w	18a	(ω_8)	a'δ	(C - H)
	1040w	1050vw	1040w	1035vw				
	1078w	1078w	1078w	1075w	18b	(ω_{21})	a'δ	(C - H)
	1102w	1102w	1100vw	1100w				
1162 (5) +		1165m			15	(ω_{22})	a'δ	(C - H)
1177 (6b, 0.24)	1178s	1180s	1177s	1175vs	9a	(ω_7)	a'δ	(C - H)
1203 (6b, 0.27)	1208vs	1213vs	1207s	1205vs	13	(ω_{11})	a'√	(C - COCl)
1240 (1/2)	1245vw	1248w	1247vw	1243w				
1314 (1/2)	1318m	1813m	1318m	1371w	3	(ω_{20})	a'δ	(C - H)
	1345m	1347w	1345vw	1342w	14	(ω_{17})	a'	Ring
		385w		1390w				
1423 (1/2)	1395vw	1402w						
1448 (2s, 0.93)	1453s	1455s	1452m		19a	(ω_5)	a'	Ring
1482 (2, 0.81)	1490w	1485w	1490w		19a	(ω_5)	a'	Ring

Raman (1)	IR-(lỏng) (2)	IR- (rắn) (3)	IR- (trong CCl ₄) (4)	IR-(trong CS ₂) (5)			Các dao động (6)	
		1535s						
1581 (3s) +	1587m	1585m	1585m		8a	(ω ₄)	a'	Ring
1595 (15,0.52)	1600m	1597m	1600w	1600m	8b	(ω ₁₈)	a'	Ring
	1623w	1630w	1620vw	1618vw				
1731 (3b, 0.39)	1738s	1733s	1740s	1735s				
1774 (6b, 0.33)	1778vs	1772vs	1778vs	1778vs			a'√	(C=O)
	1918w	1920w	1910w	1908vw				
	1975w	1985w	1965w	1965vw				
	2855w	2854w						
	2925w	2925w						
3027 (1/2)				3025vw	2	(ω ₂)	7b	(ω ₁₆)
3073 (6b,p)	3070w	3070w	3073w	3070w	20a	(ω ₁)	20b	(ω ₁₅) √(C-H)
3162 (1/2)					7a	(ω ₃)		

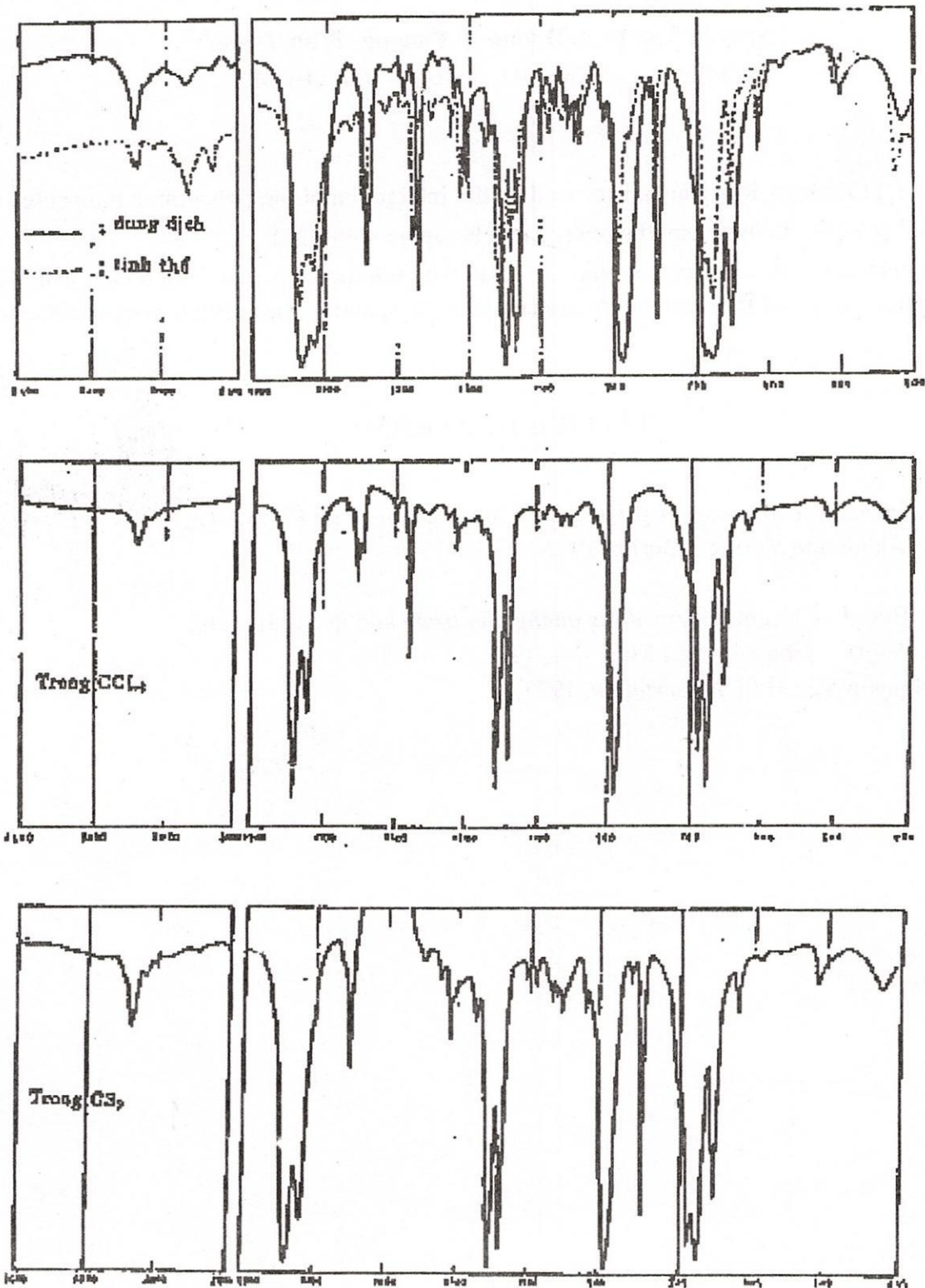
Những dao động khung trong các phân tử trung bình hoặc đa nguyên tử nói chung có giá trị như nhau trong mọi trường hợp tương tác mạnh. Đối với sự hấp thụ của nhóm Carbonyl √ (C = O) tính toán cho biết có một giá trị tần số [1, 2]:

$$\begin{aligned} \sqrt{{}^{12}\text{C} = {}^{16}\text{O}} &= 1712 \text{ cm}^{-1} \\ \sqrt{{}^{13}\text{C} = {}^{16}\text{O}} &= 1675 \text{ cm}^{-1} \\ \sqrt{{}^{12}\text{C} = {}^{18}\text{O}} &= 1681 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Điều đó có nghĩa là khi không có tương tác giữa các mức cộng hưởng thì kết quả chỉ cho 1 vân mạnh (vân cơ bản) và giá trị khoảng 1700 cm⁻¹. Nhưng do cộng hưởng nên đỉnh vân bị tách ra khoảng 40 cm⁻¹. Sự hấp thụ của nhóm Carbonyl trong dung dịch loãng cho hai đỉnh và vân có cường độ gần bằng nhau. Đối với Benzoylchlorid ta thu được hai vân của nhóm Carbonyl ở 1738cm⁻¹ và 1778 cm⁻¹. Đó là kết quả do tần số cơ bản của nhóm Carbonyl √ (C = O) trùng với họa âm cao của dao động hoá trị của nhóm C - Cl :

$$2 \times 875 = 1750 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{(Trùng với kết quả } \frac{v_1 + v_2}{2} = \frac{1738 + 1775}{2} = 1758 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

Hình 2: Quang phổ hồng ngoại của C_8H_8COCl 

Kết quả đo phù hợp sự tính toán lý thuyết. Đây là kết quả bước đầu. Vì điều kiện khó khăn nên chưa thực hiện được ở nhiều hợp chất khác, trong thời gian tới chúng tôi sẽ cố gắng khắc phục điều này.

FERMI - RESONANCE IN THE POLYATOMIC MOLECULES

Nguyen Van Den, Duong Ai Phuong, Tran Tuan

University of Natural Sciences – VNU-HCM

ABSTRACT: Fermi – Resonance is caused by the interaction of the polyatomic molecules in vibrational spectra. In this case, the energy levels can be identified.

In this study, the results that were calculated by the theory are in comparison with the experimental values of Benzoylchlorid molecule in IR spectra. The result is very accordant.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Dechant, *Ultraretspektrpskopieche Untersuchungen an Polymeren*; Akademie Verlag – Berlin, 1972.
- [2] J. Brand và Eglinton, *Ứng dụng quang phổ trong hoá học* (bản tiếng Việt), Nhà xuất bản Khoa học, 1972.
- [3] Nguyễn Văn Đến, *Dissertation*, 1973.