



# 乙酸甲酯的二聚体结构

俞柯吉, 刘茂祝, 薛佳丹  
(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

**摘要:** 乙酸甲酯中 C=O 伸缩振动频率在红外光谱和拉曼光谱中存在较大差异, 猜测是由乙酸甲酯的非重合效应所导致, 通过二聚体结构来进行解释。利用密度泛函理论(Density functional theory, DFT)对二聚体结构进行计算, 通过浓度稀释实验采集乙酸甲酯/CCl<sub>4</sub> 二元体系中 C=O 伸缩振动的偏振拉曼光谱, 结合二聚体结构分析 C=O 伸缩振动的浓度效应。结果表明: 乙酸甲酯二聚体结构的 DFT 计算结果与红外、拉曼的光谱相吻合; 在偏振拉曼光谱中, 各向同性和各向异性拉曼的 C=O 伸缩振动频率在高浓度时存在差异, 随着乙酸甲酯浓度降低, 各向异性和各向同性拉曼的 C=O 伸缩振动频率均往高波数移动, 同时两者的频率差逐渐减小。该文提出的二聚体结构可合理地解释 C=O 伸缩振动的浓度效应, 这对液体分子聚集态结构的研究具有参考意义。

**关键词:** 乙酸甲酯; 二聚体结构; 偏振拉曼光谱; 浓度效应; 密度泛函理论  
**中图分类号:** O641; O657.35.644      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-3851 (2022) 07-0573-06

## Dimer structure of methyl acetate

YU Keji, LIU Maozhu, XUE Jiadan  
(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to study the phenomenon of large difference of C=O stretching vibration frequency of methyl acetate between infrared spectrum and Raman spectrum, we supposed that this was caused by the non-coincident effect of methyl acetate, and the dimer structure was proposed to explain this phenomenon. The dimer structure was calculated by density functional theory (DFT) and the polarized Raman spectrum of C=O stretching vibration in the methyl acetate/CCl<sub>4</sub> binary system was collected by concentration dilution experiments. The concentration effect of C=O stretching vibration was analyzed by the dimer structure. The results indicated that the DFT calculation results of the dimer structure of methyl acetate were consistent with infrared spectrum and Raman spectrum. In polarized Raman spectrum, the C=O stretching vibration frequencies of isotropic and anisotropic Raman were different at high concentrations, and with the decrease of the concentration of methyl acetate, C=O stretching vibration frequencies of anisotropic and isotropic Raman moved towards high wave numbers, and the frequency difference between the two gradually decreased. The dimer model proposed in this paper has reasonably explained the concentration effect of C=O stretching vibration, which is of reference significance for the research of the aggregation structure of liquid molecules.

**Key words:** methyl acetate; dimer structure; polarized Raman spectrum; concentration effect; density functional theory

## 0 引言

振动光谱是化学成分分析的重要工具,可用于分子结构的鉴定<sup>[1-2]</sup>。目前,研究者们已开发了多种振动光谱,如红外吸收光谱、拉曼散射光谱和太赫兹光谱等。众所周知,不同的官能团有其特定的振动频率;此外,即使是同一官能团,其振动频率在不同化合物中也具有特定且不同的频率位移,这是因为振动频率容易受临近基团和周围环境的影响。 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动频率对溶液环境变化非常敏感<sup>[3]</sup>,因此利用该特征可研究分子聚集态结构的变化及分子间的弱相互作用。1974年,Fini等<sup>[4]</sup>发现带有 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的酮类和酯类化合物的红外光谱和拉曼光谱频率存在较大差异,对它们的偏振拉曼光谱进行研究,发现垂直偏振拉曼的频率与平行偏振拉曼的频率也不相同,此现象被命名为非重合效应(Non-coincidence effect, NCE)。之后研究人员发现,不少带有 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动<sup>[5-6]</sup>、 $\text{S}=\text{O}$  伸缩振动<sup>[7]</sup>、 $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动<sup>[8]</sup>和 $\text{C}=\text{S}$  伸缩振动<sup>[9]</sup>的分子也具有 NCE 现象。这些不同寻常的光谱现象引起了研究者们极大兴趣,为了定量分析和解释光谱呈现的现象,几十年来研究人员提出了不同的理论模型来研究 NCE 现象,如 Logan 理论<sup>[10]</sup>、Wang 模型<sup>[11]</sup>、Mente Carlo 模拟<sup>[12]</sup>、Molecular Dynamics 模拟<sup>[13]</sup>等。

本课题组通过溶液相聚集态结构的研究<sup>[14-17]</sup>,发现聚集态结构可用于解释 NCE 现象。在研究过程中发现,含有极性键的分子可通过极性键之间的耦合作用,自发地降低热力学能,形成更稳定的聚集态结构<sup>[16]</sup>。耦合的极性键有两种不同的振动,一种是完全对称的同步振动,另一种是反对称的异步振动<sup>[15]</sup>。两种不同振动产生的光谱可在光路中加入偏振镜进行分离。近期本课题组还研究了 N-甲基乙酰胺<sup>[16]</sup>中 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的拉曼光谱分裂现象、浓度效应以及溶剂效应,发现采用聚集态结构模型并结合密度泛函理论(Density functional theory, DFT)可解释浓度效应和溶剂效应。DFT 是目前研究多电子体系电子结构的一种理论,广泛用于研究分子间相互作用<sup>[18]</sup>、化合物谱图的预测<sup>[19]</sup>和热力学分析<sup>[20]</sup>等。

基于本课题组前期大量研究工作,本文基于乙酸甲酯中 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的红外光谱与拉曼光谱存在差异的现象,提出利用乙酸甲酯的二聚体结构对此差异性来进行解释。通过 DFT 计算二聚体结构,通过偏振拉曼光谱研究了不同体积含量乙酸甲

酯在四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )中 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,并结合二聚体结构分析 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的浓度效应,证明二聚体结构用于解释 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动浓度效应的合理性。本文的研究结果可为研究液体分子的聚集态结构提供实验基础。

## 1 实验与理论计算

### 1.1 实验试剂

乙酸甲酯,色谱纯,购于上海麦克林生化科技有限公司;四氯化碳( $\text{CCl}_4$ ),分析纯,购于杭州高晶精细化工有限公司。

### 1.2 乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$ 混合溶液的配制

乙酸甲酯与 $\text{CCl}_4$ 以不同体积比例混合配制了待测的混合溶液。其中乙酸甲酯在乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$ 混合溶液中的体积含量分别为1.00、0.90、0.80、0.70、0.60、0.50、0.40、0.30和0.20。

### 1.3 测试与表征

采用 Thermo Nicolet avatar 370 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Nicolet 公司)测试乙酸甲酯的红外光谱;采用 Thermo Nicolet 960 傅里叶变换拉曼光谱仪(Thermo Fisher Nicolet 公司)测试乙酸甲酯的拉曼光谱;使用显微拉曼光谱仪采集乙酸甲酯在非极性溶剂 $\text{CCl}_4$ 中的偏振拉曼光谱,其中显微拉曼光谱仪由532 nm 二极管激光器(75 MW)、Trivista TR557 三重单色器(Princeton Instrument 公司)和液氮冷却 CCD 光谱探测器(Princeton Instrument 公司)组成。

### 1.4 理论计算

DFT 计算采用 Gaussian 09 程序包进行,基于 B3LYP-D3/6-311 G(d, p) 计算基组并结合极化连续介质模型(Polarized continuum model, PCM),计算乙酸甲酯分子的几何结构、振动频率、退偏比和零点能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙酸甲酯的实验光谱与计算光谱分析

图1为乙酸甲酯的实验光谱和计算光谱,包含乙酸甲酯的傅里叶红外光谱、傅里叶拉曼光谱,以及计算得到的乙酸甲酯二聚体和单体的拉曼光谱。由图1可知,傅里叶红外光谱和傅里叶拉曼光谱中 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动频率存在较大差异,两者相差 $21\text{ cm}^{-1}$ ,猜测该现象可能由乙酸甲酯的 NCE 现象所造成,拟采用聚集态结构进行解释。这样的频率差可能是乙酸甲酯中 $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的偶极-偶

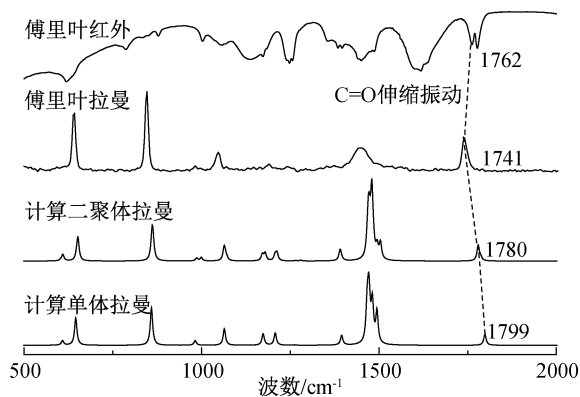
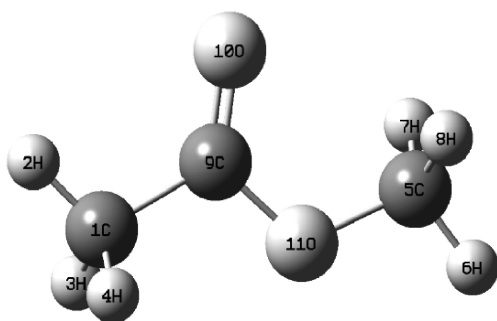
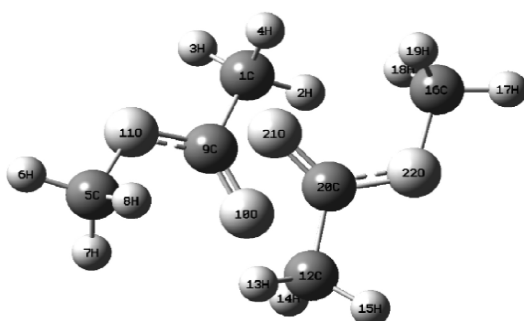


图 1 乙酸甲酯的实验光谱和计算光谱



(a) 乙酸甲酯单体



(b) 乙酸甲酯二聚体

图 2 乙酸甲酯优化后单体和二聚体的几何结构图

表 1 为 DFT 计算所得乙酸甲酯分子单体和二聚体结构的数据及实验光谱数据, DFT 计算结果包含单体和二聚体结构的振动频率、退偏比和零点能。从表 1 可知, 振动形式  $\nu_7$  为 C=O 伸缩振动, 二聚体中 C=O 伸缩振动的频率低于单体。DFT 计算结果还显示乙酸甲酯单体的零点能为  $-704881$  kJ/mol, 乙酸甲酯二聚体的零点能为  $-1409789$  kJ/mol, 二聚体的零点能比单体低约 27 kJ/mol, 由能量最低原理可证明二聚体结构更稳定。乙酸甲酯分子在形成二聚体结构后, C=O 伸缩振动通过偶极-偶极相互作用进行耦合, 会形成  $1787\text{ cm}^{-1}$  和  $1780\text{ cm}^{-1}$  两个新的振动。由 DFT 计算结果可知, 当乙酸甲酯分子从二聚体转变为单体时, C=O 伸缩振动的频率增加明显, 而其他振动基本保持一致。综上所述, 二聚体的计算光谱更能准确描述乙酸甲酯分子的结构。

### 2.3 浓度效应研究

从表 1 中二聚体结构的计算可知, C=O 伸缩振动的偶极-偶极相互作用会产生两种不同的振动, 两种振动的退偏比相差 0.20, 可以通过在光路中使用偏振镜对这两种振动进行分离。光路中加入偏振镜, 可采集平行偏振和垂直偏振的拉曼光谱, 获取各向同性和各向异性拉曼光谱, 具体转换公式<sup>[21]</sup>

极相互作用造成的, 该作用可促进乙酸甲酯分子形成二聚体结构<sup>[18]</sup>, 二聚体结构是聚集态结构中的一种理论模型。为了证明乙酸甲酯二聚体结构的合理性, 需进一步通过 DFT 计算对乙酸甲酯分子进行结构优化。

### 2.2 乙酸甲酯的理论计算分析

基于 DFT 中 B3LYP-D3/6-311 G(d, p) 基组并结合 PCM 对乙酸甲酯分子进行结构优化。图 2 为乙酸甲酯优化后单体和二聚体的几何结构。从图 2 (b) 可以看出, 乙酸甲酯分子通过 C=O 伸缩振动的偶极-偶极作用耦合形成二聚体结构, 且此二聚体结构形成了定向有序的排列。

见式(1)、式(2):

$$I_{\text{iso}}(\nu) = I_{\text{VV}}(\nu) - \frac{4}{3} I_{\text{VH}}(\nu) \quad (1)$$

$$I_{\text{aniso}}(\nu) = I_{\text{VH}}(\nu) \quad (2)$$

其中:  $I_{\text{iso}}(\nu)$  为各向同性拉曼光谱的强度;  $I_{\text{VV}}(\nu)$  为通过实验采集平行偏振拉曼光谱的强度;  $I_{\text{VH}}(\nu)$  为通过实验采集垂直偏振拉曼光谱的强度;  $I_{\text{aniso}}(\nu)$  为各向异性拉曼光谱的强度。

为进一步探究乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$  二元混合物中 C=O 伸缩振动的偶极-偶极作用, 采用偏振拉曼光谱对其进行研究。图 3 为乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$  二元混合物在 C=O 伸缩振动范围 ( $1700 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ ) 的偏振拉曼光谱, 其中实线为各向同性拉曼光谱, 虚线为各向异性拉曼光谱,  $\Phi_A$  为乙酸甲酯在乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$  二元混合物中的体积含量。从图 3 可看出, 各向异性拉曼中 C=O 伸缩振动的频率大于各向同性拉曼中的频率。随着乙酸甲酯被  $\text{CCl}_4$  稀释, 各向同性和各向异性拉曼光谱中 C=O 伸缩振动均往高波数移动, 并且两个峰在逐渐接近, 直至两个峰几乎重合。

图 4 为乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$  二元混合物中 C=O 伸缩振动的各向同性和各向异性拉曼位移图。需要说明的是, 表 1 二聚体结构中  $1787\text{ cm}^{-1}$  处振动与图 4

表 1 乙酸甲酯的计算光谱和实验光谱数据

振动形式	计算值				实验值		振动类型
	单体		二聚体		傅里叶拉曼	傅里叶红外	
	频率/cm <sup>-1</sup>	退偏比	频率 <sup>a</sup> /cm <sup>-1</sup>	退偏比 <sup>b</sup>	频率/cm <sup>-1</sup>	频率/cm <sup>-1</sup>	
$\nu_1$	3157	0.70	3156/3155	0.69/0.67			C—H 伸缩振动
$\nu_2$	3155	0.66	3155/3150	0.75/0.75			C—H 伸缩振动
$\nu_3$	3116	0.75	3135/3127	0.64/0.68			C—H 伸缩振动
$\nu_4$	3112	0.75	3121/3115	0.75/0.70			C—H 伸缩振动
$\nu_5$	3050	0.01	3053/3052	0.01/0.05			C—H 伸缩振动
$\nu_6$	3045	0.01	3049/3047	0.01/0.03			C—H 伸缩振动
$\nu_7$	<b>1799</b>	<b>0.30</b>	<b>1787/1780</b>	<b>0.41/0.21</b>	<b>1741</b>	<b>1762</b>	<b>C=O 伸缩振动</b>
$\nu_8$	1494	0.73	1504/1495	0.75/0.74			H—C—H 弯曲振动
$\nu_9$	1481	0.75	1484/1482	0.74/0.56	1448	1450	H—C—H 弯曲振动
$\nu_{10}$	1473	0.67	1480/1475	0.75/0.72			H—C—H 弯曲振动
$\nu_{11}$	1471	0.75	1472/1470	0.75/0.72			H—C—H 弯曲振动
$\nu_{12}$	1467	0.67	1468/1466	0.74/0.58			H—C—H—O 扭转振动和 H—C—H 弯曲振动
$\nu_{13}$	1395	0.75	1394/1390	0.69/0.67			H—C—H—O 扭转振动
$\nu_{14}$	1263	0.73	1279/1265	0.36/0.75			O—C 伸缩振动
$\nu_{15}$	1208	0.43	1212/1207	0.53/0.53			H—C—O—C 扭转振动和 H—C—H 弯曲振动
$\nu_{16}$	1174	0.75	1179/1172	0.74/0.75			H—C—O—C 扭转振动
$\nu_{17}$	1065	0.75	1071/1067	0.44/0.31	1047	1051	C—C—H 弯曲振动
$\nu_{18}$	1064	0.31	1064/1063	0.26/0.18			H—C—C=O 扭转振动和 O—C 伸缩振动
$\nu_{19}$	982	0.41	999/986	0.53/0.38			O—C 伸缩振动
$\nu_{20}$	859	0.19	863/861	0.20/0.18	847	850	O—C 伸缩振动
$\nu_{21}$	645	0.41	652/648	0.40/0.54	642	642	O—C=O 弯曲振动
$\nu_{22}$	608	0.75	609/602	0.64/0.74			C=O 面外弯曲振动
$\nu_{23}$	428	0.42	434/432	0.71/0.38			C—C=O 弯曲振动
$\nu_{24}$	287	0.55	296/294	0.69/0.38			C—O—C 弯曲振动
$\nu_{25}$	181	0.75	199/194	0.75/0.67			C—O—C=O 扭转振动
$\nu_{26}$	133	0.75	155/147	0.70/0.75			H—C—H—O 扭转振动
$\nu_{27}$	47	0.75	123/117	0.61/0.72			H—C—C=O 扭转振动
$\nu_{28}$			102/95	0.73/0.67			H—C—H—O 扭转振动
$\nu_{29}$			81/55	0.75/0.73			H—O—C=O 扭转振动
$\nu_{30}$			32/26	0.75/0.74			H—O—C 弯曲振动

注:a.数据为各向异性/各向同性拉曼光谱频率;b.数据为各向异性/各向同性拉曼光谱退偏比。

乙酸甲酯中 1743 cm<sup>-1</sup>处振动对应,为各向异性拉曼光谱;表 1 二聚体结构中 1780 cm<sup>-1</sup>处振动与图 4 乙酸甲酯中 1738 cm<sup>-1</sup>处振动对应,为各向同性拉曼光谱。表 1 内二聚体结构中两个 C=O 伸缩振动,与图 4 中 C=O 伸缩振动的各向异性和各向同性拉曼光谱相对应,证明了二聚体结构的合理性。此外,从图 4 还可看出,随着乙酸甲酯的体积含量减小,各向异性和各向同性拉曼中 C=O 伸缩振动都向高波数移动,与表 1 中 C=O 伸缩振动的单体结构频率高于二聚体一致;同时两者的频率差在逐渐减小,由于稀释后二聚体逐渐解聚成为单体。综上

所述,从二聚体结构解聚过程侧面证明了二聚体结构的合理性。

各向异性与各向同性拉曼光谱的频率差值大小反应乙酸甲酯分子中 C=O 伸缩振动的偶极—偶极作用强弱,即 NCE 效应强弱。NCE 效应的计算公式<sup>[7]</sup>见式(3):

$$\Delta\nu_{\text{NCE}} = \nu_{\text{aniso}} - \nu_{\text{iso}}$$

(3)

其中: $\Delta\nu_{\text{NCE}}$ 为各向异性和各向同性拉曼光谱之间的频率差值,cm<sup>-1</sup>; $\nu_{\text{aniso}}$ 为各向异性拉曼光谱频率,cm<sup>-1</sup>; $\nu_{\text{iso}}$ 为各向同性拉曼光谱频率,cm<sup>-1</sup>。各向异

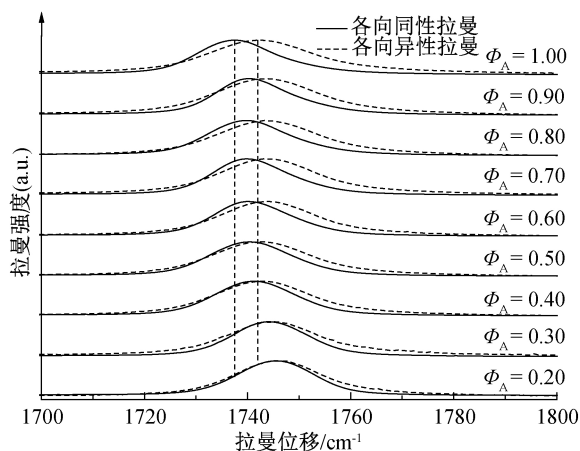


图3 乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的各向同性和各向异性拉曼光谱

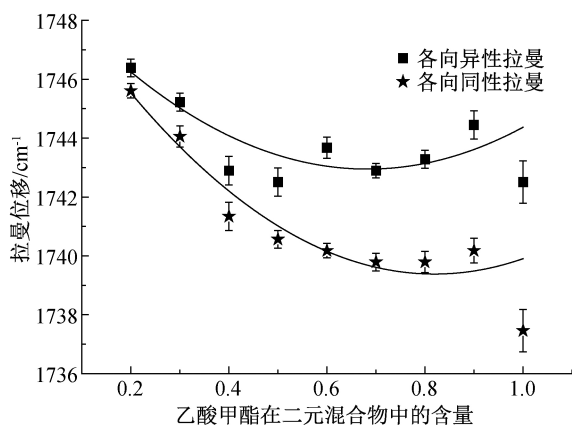


图4 乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的各向同性和各向异性拉曼位移图

性和各向同性拉曼光谱的频率差值越大,表明 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的偶极-偶极作用越强;反之越弱。

图5为乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的频率差值与乙酸甲酯含量的关系图。从图5可知,在乙酸甲酯体积含量为1.00时,差值为 $5\text{ cm}^{-1}$ ;当乙酸甲酯体积含量为0.20时,差值为 $0.8\text{ cm}^{-1}$ 。上述实验现象可用乙酸甲酯的二聚体模型进行解释。乙酸甲酯中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动通过偶极-偶极作用可形成稳定的二聚体结构,与计算中二聚体的能量显著低于单体一致。非极性溶剂 $\text{CCl}_4$ 起到稀释作用, $\text{CCl}_4$ 破坏了二聚体结构,同时减弱乙酸甲酯分子间的耦合作用,促使二聚体结构向单体转变,导致 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的频率差值发生变化,证明了乙酸甲酯二聚体结构的合理性。

### 3 结论

为了解释乙酸甲酯中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率在红外光谱和拉曼光谱中存在较大差异,本文提出二

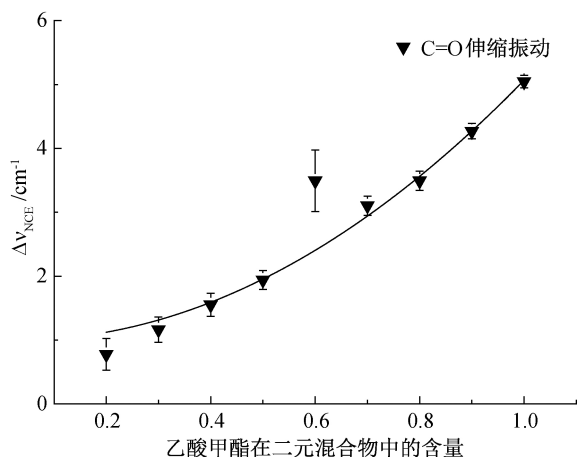


图5 乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的 $\Delta\nu_{\text{NCE}}$ 与乙酸甲酯含量的关系

聚体结构进行解释。利用DFT对二聚体结构进行了计算,通过浓度稀释实验采集了乙酸甲酯/ $\text{CCl}_4$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的偏振拉曼光谱,研究了 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的浓度效应,观察了二聚体解聚直到光谱重合的过程,讨论了乙酸甲酯二聚体结构的合理性,所得主要结论如下:

a)通过DFT计算发现,乙酸甲酯二聚体结构的计算结果与红外、拉曼的光谱相吻合,且二聚体中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,与实验中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的偏振拉曼光谱相吻合,证明了二聚体结构的合理性。

b)DFT计算中单体结构的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率高于二聚体;浓度稀释实验中,高浓度时各向同性和各向异性拉曼的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率不一致,随着乙酸甲酯体积含量降低, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率均从低波数向高波数移动,且频率差逐渐减小。计算结果与实验结果相吻合,证明了二聚体向单体转变的过程,从解聚过程的动力学侧面证明了二聚体模型的合理性。

### 参考文献:

- [1] Baiz C R, Błasiak B, Bredenbeck J, et al. Vibrational spectroscopic map, vibrational spectroscopy, and intermolecular interaction[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7152-7218.
- [2] Paschoal V H, Faria L F O, Ribeiro M C C. Vibrational spectroscopy of ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(10): 7053-7112.
- [3] Kasyanenko V M, Keiffer P, Rubtsov I V. Intramolecular vibrational coupling contribution to temperature dependence of vibrational mode frequencies [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(14):

- 144503.
- [4] Fini G, Mirone P. Evidence for short-range orientation effects in dipolar aprotic liquids from vibrational spectroscopy. Part 2. carbonyl compounds[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1974, 70: 1776-1782.
- [5] Torii H, Giorgini M G, Musso M. Merged- and separate-band behavior of the V stretching band in N, N-dimethylformamide isotopic liquid mixtures: DMF/DMF-d<sub>1</sub>, DMF/DMF-d<sub>6</sub>, and DMF/DMF-<sup>13</sup>C=O[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(1): 353-366.
- [6] Xu W, Sun Y, Dong X, et al. Local order and vibrational coupling of the C=O stretching mode of  $\gamma$ -caprolactone in liquid binary mixtures [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 12182.
- [7] Upadhyay G, Devi T G, Singh R K, et al. Solvent dependent frequency shift and Raman noncoincidence effect of SO stretching mode of Dimethyl sulfoxide in liquid binary mixtures[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 109: 239-246.
- [8] Kecki Z, Sokolowska A, Yarwood J. The influence of molecular local order on the non-coincidence Raman spectra of methanol in liquid mixtures[J]. Journal of Molecular Liquids, 1999, 81(3): 213-223.
- [9] Wu F Q, Wang H G, Zheng X M. Concentration-dependent frequency shifts of the C=S stretching modes in ethylene trithiocarbonate studied by Raman spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2015, 46(6): 591-596.
- [10] Logan D E. The non-coincidence effect in the Raman spectra of polar liquids[J]. Chemical Physics, 1986, 103(2/3): 215-225.
- [11] Wang C H. A theoretical investigation of isotropic Raman polarizability correlation functions in dense molecular fluids[J]. Molecular Physics, 1977, 33(1): 207-226.
- [12] Torii H, Tasumi M. Raman noncoincidence effect and intermolecular interactions in liquid dimethyl sulfoxide; simulations based on the transition dipole coupling mechanism and liquid structures derived by Monte Carlo method[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1995, 68(1): 128-134.
- [13] Milovanović B, Petković M, Etinski M. Raman spectra of aqueous uracil stacked dimer: first principle molecular dynamics simulation[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 713: 15-20.
- [14] Wang H G, Xu H, Liu Q N, et al. The noncoincidence phenomenon of acetonylacetone C=O stretching in a binary mixture and the aggregation-induced split theory [J]. RSC Advances, 2020, 10(51): 30982-30989.
- [15] Han Y F, Liu R R, Jiang C Y, et al. The aggregation structure of a methanol/CHCl<sub>3</sub> binary mixture investigated by polarized Raman spectroscopy and HNMR[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 335: 116224.
- [16] Wang H G, Liu R R, Han Y F, et al. Solvent controlled aggregation behavior of peptide bond simulant N-methylacetamide and vibrational coupling splitting theory [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 337: 116436.
- [17] 刘秋娜, 许文文, 刘茂祝, 等. 高分辨偏正拉曼光谱对丙酸酐 C=O 振动模的拉曼光谱非一致效应研究[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(5): 932-939.
- [18] Zhu S B, Jin C G, Li W, et al. The effect of intermolecular actions on the mesomorphic properties of alkenoxy biphenyl-based liquid crystals[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 296: 111880.
- [19] Bednarska J, Zalesny R, Bartkowiak W, et al. Quantifying the performances of DFT for predicting vibrationally resolved optical spectra: asymmetric fluoroborate dyes as working examples[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2017, 13(9): 4347-4356.
- [20] Asgarpour Khansary M, Walker G, Shirazian S. Incomplete cocrystallization of ibuprofen and nicotinamide and its interplay with formation of ibuprofen dimer and/or nicotinamide dimer: A thermodynamic analysis based on DFT data[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2020, 591: 119992.
- [21] Tanabe K. Raman linewidth study of hydration structure of t-butanol in aqueous solution [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1984, 40(5): 437-440.