

二元溶液中基频拉曼散射系数随浓度变化对费米共振的影响

李东飞^{1,2}, 蒋秀兰², 孙成林², 姜永恒², 周密², 里佐威^{1,2*}, 高淑琴², 陆国会², 杨健戈³

1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130021
2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130021
3. 空军航空大学航空军械系, 吉林 长春 130022

摘要 在二硫化碳(CS₂)和苯(C₆H₆)的二元溶液中,随着相对体积浓度而变化,C₆H₆的基频 ν_1 (992 cm⁻¹)的拉曼散射系数随浓度减小而增加,而CS₂的基频 ν_1 (656 cm⁻¹)的拉曼散射系数则随浓度增加而增加。文章测量了这二元溶液相对不同体积浓度的拉曼光谱。结果表明,尽管CS₂和C₆H₆的基频 ν_1 的强度都随着浓度变化而发生较大变化,但C₆H₆的基频 ν_1 对其参与的 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振几乎没有影响,而CS₂的基频 ν_1 强度的变化不仅对 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振产生较大影响,还使基频 ν_2 发生变化。文章给出了实验结果,并用Bertran费米共振理论和群论给予了解释。

关键词 费米共振; 散射系数; 拉曼光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0688-04

引言

费米共振是分子基团间的振动耦合和能量转移现象,广泛存在于分子振动光谱中,特别是结构比较复杂的多原子分子^[1]。最近研究表明不仅分子内存在着费米共振,而且分子间也存在着费米共振现象^[2-5]。对其研究不仅在物理学中的分子电子态、振动态相互耦合有重要理论意义,而且在生物、化学、材料科学等研究中的谱线认证、归属、分子构象的确定及抗癌药物考证等都有重要应用^[6-10]。

溶液中费米共振的研究已有人开展,其中变换溶剂方法研究费米共振已经是一种较成熟的研究方法^[11]。这种方法根据Onsager的局部场理论,分子基团在不同溶液中振动频率发生变化而引起费米共振发生变化。然而,溶液中分子不仅只有振动频率发生变化,其拉曼强度也会发生变化。Fini等已证明在二元溶液中低折射率分子的某些基团散射系数会随着其浓度降低而增加,而高折射率分子则相反^[12]。到目前为止,我们还未见过二元溶液中不同浓度下由于散射系数变化引起费米共振变化的研究。

我们进行了C₆H₆及CS₂二元溶液不同浓度下的费米共振研究。观察到CS₂的伸缩振动 ν_1 基频散射系数的变化不仅引起 $\nu_1 \sim \nu_2$ 费米共振的很大变化,还引起基频 ν_2 的变化。

而C₆H₆的环呼吸振动基频 ν_1 散射系数虽然随浓度变化很大,但其参与的 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振几乎不变化。我们用Bertran理论和群论给以了解释^[11]。

1 实验

实验中所用的溶剂C₆H₆及CS₂均为分析纯(A.R.)。按照CS₂和C₆H₆两种溶剂的体积比为10%,20%,30%,40%,50%,60%,70%,80%,90%和100%配成混合溶液。拉曼光谱仪为Renishaw inVia型,激发波长为514.5 nm,激发功率为4.5 mW,物镜放大倍数为20倍,积分时间为10 s,积分次数为1次。

2 结果与讨论

2.1 C₆H₆基频 ν_1 (992 cm⁻¹)和CS₂基频 ν_1 (656 cm⁻¹)散射系数随浓度的变化

Giancarlo Fini等给出了C₆H₆在CS₂中C₆H₆的环呼吸振动 ν_1 (992 cm⁻¹)随其在CS₂中浓度减小而散射系数增加,而CS₂的伸缩振动 ν_1 (656 cm⁻¹)随其浓度减小而散射系数减小,溶液中的散射系数 S_s 与纯溶剂散射系数 S_t 之比 S_s/S_t ^[12],如图1所示。

收稿日期: 2009-06-02, 修订日期: 2009-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774057)和吉林省科技厅发展计划项目(20090534)资助

作者简介: 李东飞, 1985年生, 吉林大学物理学院硕士研究生 e-mail: goodldf@yahoo.cn

* 通讯联系人 e-mail: goodldf@126.com

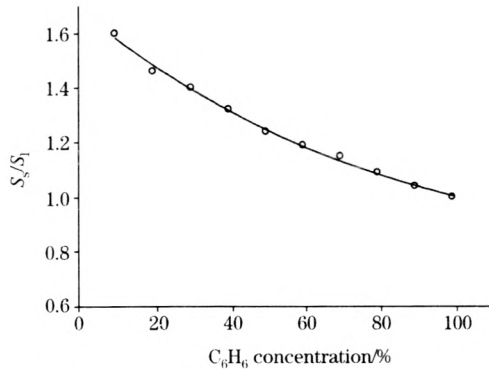


Fig. 1(a) Fundamental ν_1 (992 cm^{-1}) Raman scattering coefficient of C_6H_6 vs. the concentration in CS_2

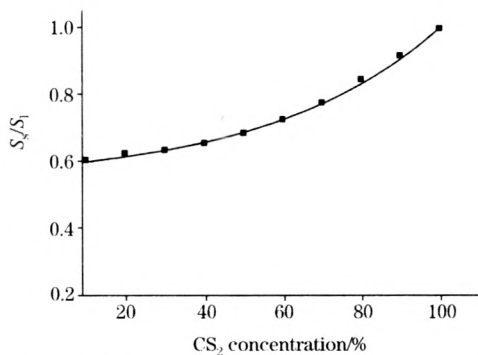


Fig. 1(b) ν_1 (656 cm^{-1}) fundamental Raman scattering coefficient of CS_2 vs. the concentration in C_6H_6

图 1 表明折射率较大的 CS_2 (1.62) 与折射率较小的 C_6H_6 (1.51) 溶剂相混合, 折射率小的 C_6H_6 随浓度减小散射系数增加, 而折射率大的 CS_2 随其浓度减小散射系数减小。

2.2 C_6H_6 的 ν_1 (992 cm^{-1}) 散射系数变化对 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振几乎没有影响

C_6H_6 分子的拉曼费米共振为环呼吸振动 ν_1 (a_{1g})、环变形振动 ν_6 (e_{2g}) 的和频与环伸缩振动 ν_8 (e_{2g}) 基频之间发生的。不同浓度下 C_6H_6 的两费米峰在图 2 中分别为 ν_8 (1585 cm^{-1}), $\nu_1 + \nu_6$ (1606 cm^{-1})。

应用 Bertran 的费米共振理论公式^[7]

$$\Delta = (\Delta_0^2 + 4W^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$R_{f/a} = \frac{I_f}{I_a} = \frac{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}}{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

式中 Δ 为两费米峰的频差, Δ_0 为固有(没发生费米共振)频差, W 为费米耦合系数, $R_{f/a}$ 为两费米峰光谱强度比, I_f 为发生费米共振后的和频(倍频)峰光谱强度, I_a 为发生费米共振后基频(允许跃迁)的光谱强度。 Δ , $R_{f/a}$ 可以从实验中获得, 进而由公式计算出 Δ_0 和 W , 也可以计算出发生费米共振的某一未知频率。

由图 2 及(1)和(2)式得出不同浓度下苯分子 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振各参数如表 1。

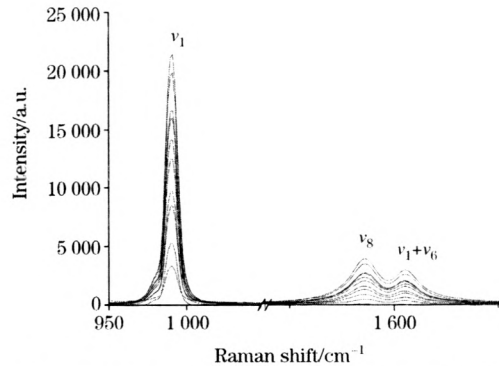


Fig. 2 Raman spectra of C_6H_6 at different concentrations in CS_2 (with the concentration decreasing, the intensity of the Raman spectrum declines)

Table 1 Parameters of Fermi resonance $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ and Raman scattering coefficients of C_6H_6 at different concentrations in CS_2

浓度/%	Δ	R	Δ_0	W	S_s/S_l
10	21	1.40	3.50	10.35	1.50
20	21	1.32	2.90	10.39	1.46
30	21	1.30	2.74	10.41	1.41
40	21	1.35	3.12	10.38	1.32
50	21	1.30	2.74	10.41	1.24
60	21	1.32	2.89	10.39	1.19
70	21	1.34	3.05	10.38	1.16
80	21	1.33	2.97	10.39	1.10
90	21	1.34	3.05	10.38	1.04
100	21	1.33	2.97	10.38	1.00

由表 1 可以观察到尽管 C_6H_6 的 ν_1 拉曼峰光谱强度随浓度变化, 然而对费米共振各参数几乎没有影响。

2.3 CS_2 的 ν_1 (656 cm^{-1}) 散射系数变化对 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振的影响

测得的 CS_2 在 C_6H_6 中不同浓度下的拉曼光谱如图 3。

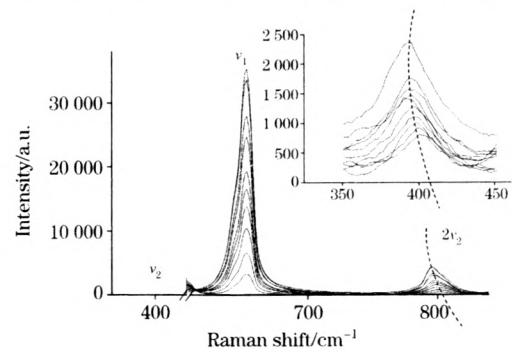


Fig. 3 Raman spectra of CS_2 at different concentrations in C_6H_6 (with the concentration decreasing, the intensity of the Raman spectrum declines)

由图 3 及(1)和(2)式获得 CS_2 的 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振各参数如表 2, 由表 2 可以看到随 ν_1 在不同浓度下散射系数的变

化引起 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振参数发生变化, 在二元溶液中 CS_2 的基频 ν_1 (656 cm^{-1}) 与 C_6H_6 的基频 ν_1 (992 cm^{-1}) 的拉曼光谱强度都随浓度发生变化, 但对它们参与的费米共振却有不同影响。 C_6H_6 的基频 ν_1 其散射系数变化对其参与的 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 几乎没有影响。而 CS_2 的基频 ν_1 散射系数的变化却对其参与的 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 有较大影响。通过群论理论分析这种现象得出, 参与费米共振的基频和和频(倍频)中, 基频的强度变化一定会对费米共振产生影响。而在和频中, 对称性与基频对称性相同的基频强度变化对费米共振有影响, 而与基频对称性不相同的和频中的基频强度变化对费米共振无影响。在本研究 C_6H_6 的 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振中, ν_8 为苯的环伸缩 e_{2g} 振动, 与其相同对称性振动为 ν_6 环变形 e_{2g} 振动, 而 ν_1 为环呼吸 a_{1g} 振动, 即 ν_1 的对称性 1_j 基频 ν_8 对称性不同, 因而 ν_1 散射系数变化并不影响 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振。而 CS_2 的 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振中, ν_1 是两费米峰的基频, 其散射系数变化必定影响费米共振。由于篇幅所限, 具体的群论推导、验证不再赘述。

Table 2 Fermi resonance $\nu_1 \sim 2\nu_2$ parameters of CS_2 at different concentrations

浓度/%	Δ	R	Δ_0	W	S_s/S_l
10	145.71	5.10	97.94	53.94	0.62
20	144.55	6.89	107.91	48.09	0.63
30	143.90	7.02	108.15	47.54	0.65
40	143.32	7.68	110.29	45.76	0.66
50	142.98	7.92	110.93	45.11	0.70
60	142.74	8.10	111.37	44.64	0.72
70	142.43	8.23	111.57	44.27	0.78
80	142.11	8.49	112.16	43.63	0.86
90	141.74	8.61	112.26	43.28	0.92
100	141.52	8.77	112.57	42.89	1.00

2.4 CS_2 的 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振变化对 ν_2 的影响

由图 3 看到随浓度变化引起 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振各参数变化, $2\nu_2$ 的基频 ν_2 也发生变化。我们认为这是由于 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振引起的, 即 ν_2 受 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振的调谐而发生变化。 ν_2 随 $2\nu_2$ 同向移动, 并观察到随 CS_2 在 C_6H_6 中浓度增加(散

射系数变化较小), 费米共振减弱, 耦合系数 W 减小, 对 ν_2 的影响变小, 即 ν_2 相对移动减小。我们以纯 CS_2 做为基准峰, 计算随着 CS_2 浓度的变化, $2\nu_2$ 和 ν_2 的相对移动 $\Delta 2\nu_2$ 和 $\Delta \nu_2$ 值, 并将 $\Delta \nu_2$ 和 $\Delta 2\nu_2$ 随耦合系数变化拟合成曲线如图 4。从图 4 可以明显看出, 随着耦合系数 W 增加, ν_2 和 $2\nu_2$ 的相对移动变大, 费米共振现象越明显。而 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振对 ν_2 影响的机理我们正在研究中。

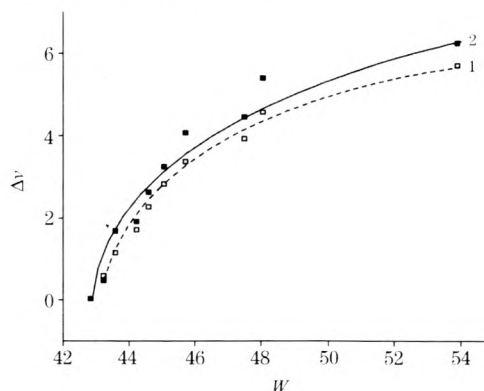


Fig. 4 $\Delta 2\nu_2$ and $\Delta \nu_2$ vs. the Fermi coupling coefficient W

1: The curve of the $\Delta 2\nu_2$ vs. the Fermi resonance coupling coefficient W ;

2: The curve of the $\Delta \nu_2$ vs. the Fermi resonance coupling coefficient W

3 结 论

存在费米共振的二元溶液中, 参与费米共振的一些基频随浓度变化散射系数发生变化。做为基频参与费米共振的基频散射系数变化对费米共振有较大影响, 对 CS_2 在 C_6H_6 中体系, CS_2 的基频 ν_1 (656 cm^{-1}) 散射系数变化, 不仅影响了 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振, 还影响了 $2\nu_2$ 的基频 ν_2 变化。做为和频中的基频, 如果其对称性与参与费米共振的基频对称性相同, 对费米共振有影响, 否则无影响。 C_6H_6 的 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振中, 做为和频中的基频 ν_1 其对称性与参与费米共振的基频对称性不同, 对 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 的费米共振不产生影响。

参 考 文 献

- [1] GAO Shu-qin, HE Jia-ning, LI Rong-fu, et al. (高淑琴, 贺加宁, 李荣福, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 2042.
- [2] Garcia V R, Hirata S, Yagi K, et al. J. Chem. Phys., 2007, 126(12): 124303.
- [3] Barnes G L, Sibert E L. Journal of Molecular Spectroscopy, 2008, 249: 78.
- [4] Sofia D Merajver, Claudia Lapidus, J. Chem. Phys., 1982, 76(6): 3344.
- [5] Ishibash Y, Mishina T, Nakahara J. Phys. Stat. Sol. (b), 2006, 243(6): 1159.
- [6] Bertran J F, Torres B L S, Felix D F, et al. J. Raman Spectroscopy, 1988, 19(1): 33.
- [7] Bertran J F, Serna B L. J. Raman Spectroscopy, 1989, 20(7): 419.
- [8] Stride J A, Dallin P H, Jayasooriya U A. J. Chem. Physics, 2003, 119(5): 2747.
- [9] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M. Science, 1995, 268(5215): 1322.
- [10] Bolduan F, Hochheimer H D, Jodl H J. J. Chem. Phys., 1986, 84: 6697.
- [11] Bertran J F, Ballester L, Dobrihalova L, et al. Spectrochimica Acta, 1968, 24A: 1765.

[12] Giancarlo Fini, Paolo Mirone, Paolo Patella. *J. Molecular Spectroscopy*, 1968, 28(2): 144.

Effect of the Change in Fundamental Raman Scattering Coefficient with the Concentration on Fermi Resonance in Binary Solution

LI Dong-fei^{1,2}, JIANG Xiu-lan², SUN Cheng-lin², JIANG Yong-heng², ZHOU Mi², LI Zuo-wei^{1,2*}, GAO Shu-qin²,
LU Guo-hui², YANG Jian-ge³

1. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130021, China

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

3. The Ordnance Engineering Department, Air Force Aviation University, Changchun 130022, China

Abstract The Raman scattering coefficients of the fundamental ν_1 (992 cm^{-1}) of C_6H_6 and the fundamental ν_1 (656 cm^{-1}) of CS_2 changed dramatically with relative concentration of the binary solution of CS_2 and C_6H_6 . The Raman spectra of the binary solution with different relative concentrations were measured. The results show that both the ν_1 fundamentals intensities changed dramatically with the relative concentration of the solution and the fundamental ν_1 of C_6H_6 has little effect on the Fermi resonance $\nu_1 + \nu_8 \sim \nu_8$. On the contrary, the change in the ν_1 fundamental intensity of the CS_2 changed which has more effect not only on the Fermi resonance $\nu_1 \sim 2\nu_2$ but also on the ν_2 fundamental. In this report, the experimental results were analyzed based on the J. F. Bertran theory and group theory.

Keywords Fermi resonance; Scattering coefficient; Raman spectrum

(Received Jun. 2, 2009; accepted Sep. 6, 2009)

* Corresponding author