

## 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<sup>1,2</sup>, 蒋秀兰<sup>2</sup>, 孙成林<sup>2</sup>, 姜永恒<sup>2</sup>, 周密<sup>2</sup>, 里佐威<sup>1,2\*</sup>, 高淑琴<sup>2</sup>, 陆国会<sup>2</sup>, 杨健戈<sup>3</sup>

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(CS<sub>2</sub>)和苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)的二元溶液中,随着相对体积浓度而变化,C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>的基频 $\nu_1$ (992 cm<sup>-1</sup>)的拉曼散射系数随浓度减小而增加,而CS<sub>2</sub>的基频 $\nu_1$ (656 cm<sup>-1</sup>)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CS<sub>2</sub>和C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>的基频 $\nu_1$ 的强度都随着浓度变化而发生较大变化,但C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>的基频 $\nu_1$ 对其参与的 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振几乎没有影响,而CS<sub>2</sub>的基频 $\nu_1$ 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 $\nu_2$ 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2-5]</sup>。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<sup>[6-10]</sup>。

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<sup>[11]</sup>。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<sup>[12]</sup>。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C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>及CS<sub>2</sub>二元溶液不同浓度下的费米共振研究。观察到CS<sub>2</sub>的伸缩振动 $\nu_1$ 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 $\nu_2$ 的变化。

而C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>的环呼吸振动基频 $\nu_1$ 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<sup>[11]</sup>。

### 1 实验

实验中所用的溶剂C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>及CS<sub>2</sub>均为分析纯(A.R.)。按照CS<sub>2</sub>和C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>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 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>基频 $\nu_1$ (992 cm<sup>-1</sup>)和CS<sub>2</sub>基频 $\nu_1$ (656 cm<sup>-1</sup>)散射系数随浓度的变化

Giancarlo Fini等给出了C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>在CS<sub>2</sub>中C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>的环呼吸振动 $\nu_1$ (992 cm<sup>-1</sup>)随其在CS<sub>2</sub>中浓度减小而散射系数增加,而CS<sub>2</sub>的伸缩振动 $\nu_1$ (656 cm<sup>-1</sup>)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 $S_l$ 之比 $S_s/S_l$ <sup>[12]</sup>,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

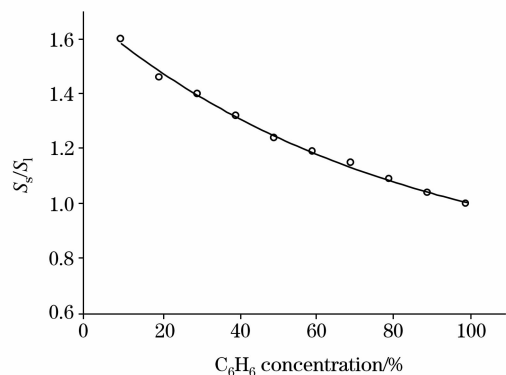


Fig. 1(a) Fundamental  $\nu_1$  ( $992 \text{ cm}^{-1}$ ) Raman scattering coefficient of  $\text{C}_6\text{H}_6$  vs. the concentration in  $\text{CS}_2$

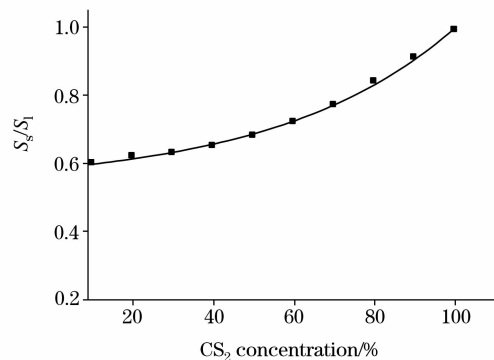


Fig. 1(b)  $\nu_1$  ( $656 \text{ cm}^{-1}$ ) fundamental Raman scattering coefficient of  $\text{CS}_2$  vs. the concentration in  $\text{C}_6\text{H}_6$

图 1 表明折射率较大的  $\text{CS}_2$  (1.62) 与折射率较小的  $\text{C}_6\text{H}_6$  (1.51) 溶剂相混合, 折射率小的  $\text{C}_6\text{H}_6$  随浓度减小散射系数增加, 而折射率大的  $\text{CS}_2$  随其浓度减小散射系数减小。

## 2.2 $\text{C}_6\text{H}_6$ 的 $\nu_1$ ( $992 \text{ cm}^{-1}$ ) 散射系数变化对 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振几乎没有影响

$\text{C}_6\text{H}_6$  分子的拉曼费米共振为环呼吸振动  $\nu_1$  ( $a_{1g}$ )、环变形振动  $\nu_6$  ( $e_{2g}$ ) 的和频与环伸缩振动  $\nu_8$  ( $e_{2g}$ ) 基频之间发生的。不同浓度下  $\text{C}_6\text{H}_6$  的两费米峰在图 2 中分别为  $\nu_8$  ( $1\ 585 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_1 + \nu_6$  ( $1\ 606 \text{ cm}^{-1}$ )。

应用 Bertran 的费米共振理论公式<sup>[7]</sup>

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

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

式中  $\Delta$  为两费米峰的频差,  $\Delta_0$  为固有(没发生费米共振)频差,  $W$  为费米耦合系数,  $R_{I/a}$  为两费米峰光谱强度比,  $I_i$  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。 $\Delta$ ,  $R_{I/a}$  可以从实验中获得, 进而由公式计算出  $\Delta_0$  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。

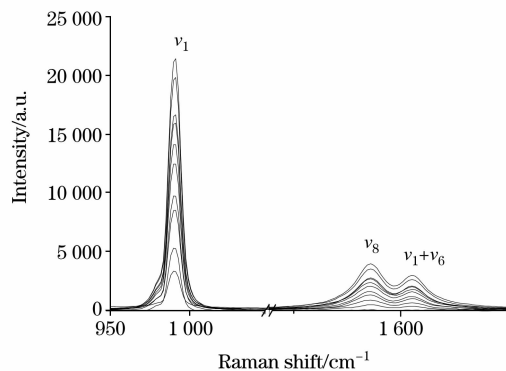


Fig. 2 Raman spectra of  $\text{C}_6\text{H}_6$  at different concentrations in  $\text{CS}_2$  (with the concentration decreasing, the intensity of the Raman spectrum declines)

Table 1 Parameters of Fermi resonance  $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$  and Raman scattering coefficients of  $\text{C}_6\text{H}_6$  at different concentrations in  $\text{CS}_2$

浓度/%	$\Delta$	$R$	$\Delta_0$	$W$	$S_2/S_1$
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  $\text{C}_6\text{H}_6$  的  $\nu_1$  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 $\text{CS}_2$ 的 $\nu_1$ ( $656 \text{ cm}^{-1}$ ) 散射系数变化对 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振的影响

测得的  $\text{CS}_2$  在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中不同浓度下的拉曼光谱如图 3。

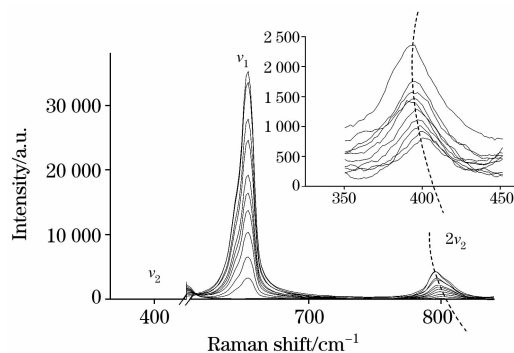


Fig. 3 Raman spectra of  $\text{CS}_2$  at different concentrations in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (with the concentration decreasing, the intensity of the Raman spectrum declines)

由图 3 及(1)和(2)式获得  $\text{CS}_2$  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  $\nu_1$  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  $\text{CS}_2$  的基频  $\nu_1$  ( $656 \text{ cm}^{-1}$ ) 与  $\text{C}_6\text{H}_6$  的基频  $\nu_1$  ( $992 \text{ cm}^{-1}$ ) 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。  $\text{C}_6\text{H}_6$  的基频  $\nu_1$  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  $\text{CS}_2$  的基频  $\nu_1$  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  $\text{C}_6\text{H}_6$  的  $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$  费米共振中,  $\nu_8$  为苯的环伸缩  $e_{2g}$  振动, 与其相同对称性振动为  $\nu_6$  环变形  $e_{2g}$  振动, 而  $\nu_1$  为环呼吸  $a_{1g}$  振动, 即  $\nu_1$  的对称性与基频  $\nu_8$  对称性不同, 因而  $\nu_1$  散射系数变化并不影响  $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$  费米共振。而  $\text{CS}_2$  的  $\nu_1 \sim 2\nu_2$  费米共振中,  $\nu_1$  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  $\text{CS}_2$  at different concentrations

浓度 %	$\Delta$	$R$	$\Delta_0$	$W$	$S_i/S_l$
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 $\text{CS}_2$ 的 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振变化对 $\nu_2$ 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  $\nu_2$  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  $\nu_2$  受  $\nu_1 \sim 2\nu_2$  费米共振的调谐而发生变化。 $\nu_2$  随  $2\nu_2$  同向移动, 并观察到随  $\text{CS}_2$  在  $\text{C}_6\text{H}_6$  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  $\nu_2$  的影响变小, 即  $\nu_2$  相对移动减小。我们以纯  $\text{CS}_2$  做为基准峰, 计算随着  $\text{CS}_2$  浓度的变化,  $2\nu_2$  和  $\nu_2$  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,  $\nu_2$  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  $\nu_2$  影响的机理我们正在研究中。

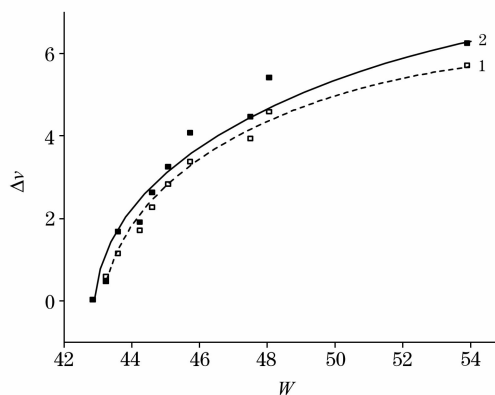


Fig. 4  $\Delta 2\nu_2$  and  $\Delta \nu_2$  vs. the Fermi coupling coefficient  $W$

- 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  $\text{CS}_2$  在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中体系,  $\text{CS}_2$  的基频  $\nu_1$  ( $656 \text{ cm}^{-1}$ ) 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  $\nu_2$  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。  $\text{C}_6\text{H}_6$  的  $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$  费米共振中, 做为和频中的基频  $\nu_1$  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<sup>1,2</sup>, JIANG Xiu-lan<sup>2</sup>, SUN Cheng-lin<sup>2</sup>, JIANG Yong-heng<sup>2</sup>, ZHOU Mi<sup>2</sup>, LI Zuo-wei<sup>1, 2\*</sup>, GAO Shu-qin<sup>2</sup>, LU Guo-hui<sup>2</sup>, YANG Jian-ge<sup>3</sup>

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  $\nu_1$  ( $992\text{ cm}^{-1}$ ) of  $\text{C}_6\text{H}_6$  and the fundamental  $\nu_1$  ( $656\text{ cm}^{-1}$ ) of  $\text{CS}_2$  changed dramatically with relative concentration of the binary solution of  $\text{CS}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$ . The Raman spectra of the binary solution with different relative concentrations were measured. The results show that both the  $\nu_1$  fundamentals intensities changed dramatically with the relative concentration of the solution and the fundamental  $\nu_1$  of  $\text{C}_6\text{H}_6$  has little effect on the Fermi resonance  $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ . On the contrary, the change in the  $\nu_1$  fundamental intensity of the  $\text{CS}_2$  changed which has more effect not only on the Fermi resonance  $\nu_1 \sim 2\nu_2$  but also on the  $\nu_2$  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