

文章编号: 1000-7032(2012)08-0812-05

溶液浓度对 CCl_4 费米共振的影响

孙 尚¹, 吴咏玲¹, 李 硕¹, 蒋秀兰^{1,2*}, 孙成林¹, 里佐威¹

(1. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012; 2. 青岛理工大学 理学院, 山东 青岛 266033)

摘要: 测量了四氯化碳在苯中不同浓度的拉曼光谱, 分析了不同浓度下四氯化碳 $v_1 + v_4 \sim v_3$ 费米共振的变化。结果表明: 随着浓度的降低, 两费米双光谱强度比 R 增加, 而频差 Δ 减小, 费米共振耦合系数 W 减小, 非谐力常数 K 增加。这种费米共振随浓度的变化是由溶剂效应引起的, 即随着四氯化碳在苯中的浓度降低, 其拉曼散射系数(光谱强度)增加, 使两费米双线光谱强度增加而减弱了费米共振。

关键词: 费米共振; 拉曼光谱; 溶剂效应

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123308.0812

Effect of Solution Concentration on The Fermi Resonance (FR) of Carbon Tetrachloride

SUN Shang¹, WU Yong-ling¹, LI Shuo¹, JIANG Xiu-lan^{1,2*}, SUN Cheng-lin¹, LI Zuo-wei¹

(1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. School of Science, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

* Corresponding Author, E-mail: xlan.j@163.com

Abstract: The Raman spectra of CCl_4 diluted with C_6H_6 at different volume fractions have been measured. We have calculated the $v_1 + v_4 \sim v_3$ Fermi resonance parameters of CCl_4 in C_6H_6 at different volume fractions according to the Bertran equations. It turns out to be that with the decreasing concentration of CCl_4 , the ratio of intensities of Fermi doublets, R increase, while all the other Fermi resonance parameters decrease. This phenomenon can be accounted for the solvent effect. The Raman scattering coefficients of CCl_4 in C_6H_6 decrease with the CCl_4 volume fraction, which can be attributed to the enhancement of the $v_1 + v_4 \sim v_3$ Fermi resonance of CCl_4 .

Key words: Fermi resonance; Raman spectroscopy; solvent effect

1 引 言

费米共振是广泛存在于分子内和分子间的振动耦合和能量转移现象^[1-2]。研究证明, 费米共振不仅在物理学、化学中的分子振动态与电子态耦合、分子结构与性质等研究中有重要理论价值,

在材料、生物、医药等学科中的谱线认证、归属等方面也有十分重要的意义^[3-4], 如酶分子构型的确定^[5]、抗癌药物疗效的考证^[6]以及地质学中的包裹体分析^[7-8]等。

很多物理、化学过程和生物分子功能的实现都是在溶液中进行和完成的, 而不同溶液中都存

收稿日期: 2012-05-08; 修订日期: 2012-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(10974067)资助项目

作者简介: 孙尚(1986-), 女, 吉林松原人, 主要从事分子光谱的研究。

E-mail: sunshang11@mails.jlu.edu.cn

在着多种分子间相互作用力,这些作用力会改变分子结构与性质,即溶液中存在着各种溶剂效应。溶剂效应必然对分子内和分子间的费米共振产生影响。通过改变溶剂来研究费米共振已成为公认的研究方法^[7],其理论依据是 Onsager 局部场理论。这一理论指出,分子中某些基团在不同溶剂中的振动频率会随溶剂折射率改变,使两费米峰能差(频差)发生变化,从而改变费米共振各特性参数^[9-10]。然而,溶液中的分子相互作用不仅会使振动频率发生变化,也会使分子的光谱强度发生变化。上世纪,Sea 和 G Fini 等^[11]从 Onsager 理论出发,在理论和实验两方面都证明二元溶液中低折射率分子的某些基团的散射系数(拉曼光谱强度)会随浓度降低而增加,而高折射率分子则相反。我们也曾验证了这一结论^[12]。若参与费米共振的分子基团光谱强度变化,必然引起两费米峰光谱强度比发生变化,从而引起费米共振的各特性参数变化。我们正是利用溶液中光谱强度随浓度(折射率)的变化来研究费米共振。至今,我们还没有检索到类似研究的报导。应用这种方法,我们发现了其他方法不能发现的费米共振的双峰非对称移动^[13]、倍频的基频也受费米共振调制等现象^[9]。本文利用拉曼光谱方法研究了四氯化碳在苯中不同浓度下费米共振的变化规律。

2 实验

实验中所用的溶剂 CCl_4 及 C_6H_6 均为分析纯(A. R.)。将 CCl_4 和 C_6H_6 配成混合溶液, CCl_4 的体积分数分别为 20%, 40%, 60%, 80%, 100%。拉曼光谱测量用毛细管方法。拉曼光谱仪为 Renishaw inVia 型共聚焦拉曼光谱仪,激发光波长为 514.5 nm,激发功率为 6 mW,物镜放大倍数为 20 倍,积分时间为 10 s。

2.1 溶液折射率对费米共振的影响

溶剂效应研究一直备受重视。溶剂对拉曼光谱强度的影响从上世纪 50 年代就开始研究,Sea 和 G Fini 等根据 Onsager 的电介质极化理论推导出溶液中纯溶质的散射强度 S_s 与溶质分子的拉曼散射强度 S_1 之比 S_s/S_1 与溶质折射率 n 、溶液折射率 n_s 的关系为^[14-15]:

$$S_s/S_1 = \left[\frac{3}{(n/n_s)^2 + 2} \right]^4 \quad (1)$$

由于 CCl_4 和 C_6H_6 的折射率不同,所以不同比例的溶液,其折射率自然不同。根据式(1),随着 CCl_4 在苯中的减少, n_s 增加, S_s/S_1 增加,使 CCl_4 的拉曼光谱强度增大。Sea 证明,当 CCl_4 在苯中的浓度较低时, CCl_4 的 ν_1 谱线(459 cm^{-1})的拉曼光谱强度可增加到 1.30 倍^[16]。同理,我们认为 ν_3 的拉曼线光谱强度同样可以增大。由于 ν_3 与 $\nu_1 + \nu_4$ 费米共振的发生, ν_3 会将能量转移给 $\nu_1 + \nu_4$,使 $\nu_1 + \nu_4$ 光谱强度增大。Sea 已证明,当 CCl_4 在苯中的浓度较低时,费米双峰 $\nu_1 + \nu_4$ 、 ν_3 的强度同时增加到 1.28 倍^[17]。但 $\nu_1 + \nu_4$ 光谱强度增大的原因,Sea 并没有给出解释,他还没认识到是 $\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_3$ 间的费米共振使 $\nu_1 + \nu_4$ 的光谱强度增大。G Fini 对 CS_2 的 ν_1 光谱强度随浓度的变化与公式(1)不符也表示不清楚,有待研究^[10],同样也没考虑 CS_2 的浓度变化对其 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振的影响。我们通过改变溶液的浓度,研究了溶液中费米共振随浓度变化的规律,并解释了费米共振分子的溶剂效应与公式(1)不相符的原因^[9]。

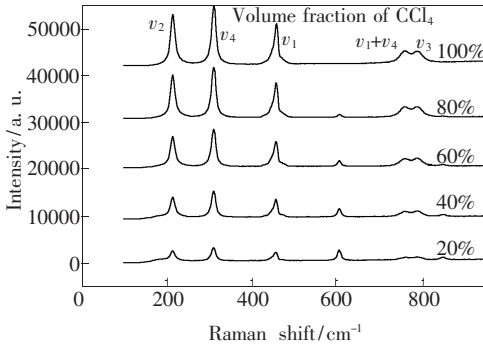
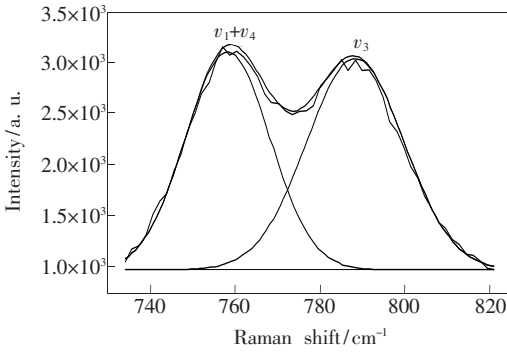
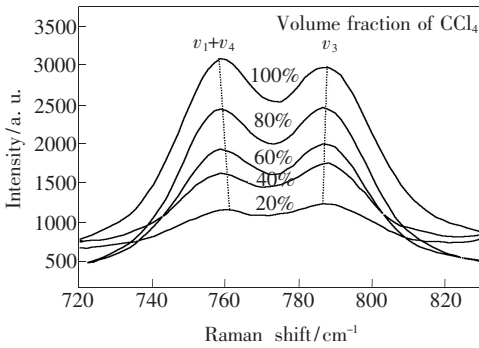
2.2 溶液中两光谱强度比的变化是引起费米共振变化的原因

参与费米共振的两个费米峰,一个为基频,即由量子力学表述中的允许跃迁的能级变化产生的,有很强的光谱强度 I_a ;而另一个为某光谱的倍频或某两个光谱的和频,是不允许跃迁的,其光谱强度 I_f 极小,甚至强度为零。基频光谱强度 I_a 随分子在溶液中浓度的不同而发生较大变化,而倍频(和频)则变化较小,因而使两光谱强度比 $R = I_a/I_f$ 发生较大变化,从而引起费米共振变化。

3 结果与讨论

图 1 为测得的不同体积分数的 CCl_4 的拉曼光谱。其中 $\nu_1 = 459 \text{ cm}^{-1}$,为 C—Cl 的 a_1 对称伸缩振动频率; $\nu_2 = 218 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_4 = 314 \text{ cm}^{-1}$ 分别是 C—Cl₂ 的 e 对称弯曲振动频率和 C—Cl₂ 的 f 对称弯曲振动频率; $\nu_1 + \nu_4$ (762 cm^{-1}) 和 ν_3 (790 cm^{-1}) 为 CCl_4 的费米双峰; $\nu_3 = 790 \text{ cm}^{-1}$ 为费米共振后 C—Cl 的 f 对称伸缩振动频率。由于两费米峰迭合在一起,我们用 Origin 软件进行分峰,如图 2 所示。

分峰后不同体积分数的 CCl_4 费米共振光谱如图 3 所示。根据图 3,利用 Bertran 方程^[14]可以

图 1 不同体积分数的 CCl_4 的拉曼光谱Fig. 1 Raman spectra of CCl_4 at different volume fractions图 2 CCl_4 的费米共振拉曼光谱 ($\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_3$)Fig. 2 Raman spectra of Fermi resonance (FR) of CCl_4 ($\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_3$)图 3 不同体积分数的 CCl_4 两费米共振峰的拉曼光谱Fig. 3 Raman spectra of the Fermi doublets of CCl_4 at different volume fractions

计算费米共振的各个参数:

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

$$R = \frac{I_a}{I_r} = \frac{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}, \quad (3)$$

$$K = -\frac{\Delta\sqrt{2R}}{R+1}, \quad (4)$$

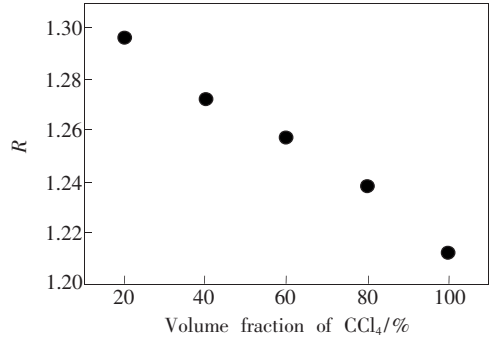
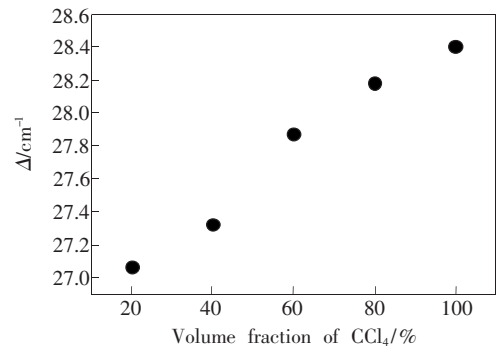
式中 Δ 为两费米峰的频差, Δ_0 为固有(没发生费米共振)频差, W 为费米耦合系数, R 为两费米峰

光谱强度比, I_r 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, K 为非协力常数. Δ 和 R 可以从实验中获得, 进而计算出 Δ_0 、 W 和 K . 计算得出的 $\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_3$ 费米共振的各参数如表 1 所示. 其中 R 为 CCl_4 两费米双峰的光谱强度(积分强度)比, 即发生费米共振后的基频光谱强度 I_{ν_3} 与和频光谱强度 $I_{\nu_1+\nu_4}$ 之比, Δ 为 CCl_4 两费米双峰 ν_3 与 $\nu_1 + \nu_4$ 的频差.

表 1 不同体积分数的 CCl_4 的费米共振参数Table 1 Values of Fermi resonance parameters of CCl_4 ($\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_3$) in C_6H_6 at different volume fractions

φ	R	Δ/cm^{-1}	W/cm^{-1}	K/cm^{-1}	Δ_0/cm^{-1}
20%	1.296	27.065	13.419	19.862	3.489
40%	1.272	27.323	13.563	19.964	3.271
60%	1.257	27.868	13.843	20.716	3.173
80%	1.238	28.175	14.008	20.766	2.996
100%	1.212	28.398	14.134	20.999	2.722

由表 1 得到两费米峰光谱强度比 R 、两费米峰频差 Δ 、费米耦合系数 W 与浓度的关系如图 4、

图 4 拉曼光谱强度比 R 与 CCl_4 体积分数的关系Fig. 4 Changing tendency of intensity ratio R of the FR doublets of CCl_4 at various volume fractions图 5 $\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_3$ 费米共振频差 Δ 与 CCl_4 体积分数的关系Fig. 5 Changing tendency of the wavenumber separation Δ of the FR doublets of CCl_4 at various volume fractions

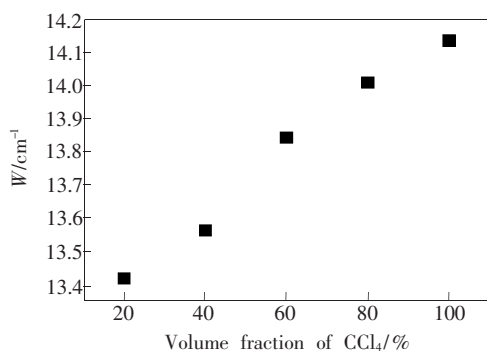


图6 $v_1 + v_4 \sim v_3$ 费米共振耦合系数 W 与 CCl_4 体积分数的关系

Fig. 6 Changing tendency of the Fermi coupling coefficient W of CCl_4 at various volume fractions

图5、图6所示。由图4、图5、图6可以看出, CCl_4 的 $v_1 + v_4 \sim v_3$ 费米共振各特性参数随其在苯中体积分数的变化而发生较大改变。

4 结 论

二元溶液中低折射率分子的拉曼光谱强度随浓度降低而增加,高折射率分子则相反。通过变换溶液浓度可以改变费米共振双峰的光谱强度比从而改变费米共振各特性参数。随着四氯化碳在苯中的浓度降低, v_3 光谱强度增加,使其与 $v_1 + v_4$ 和频光谱的强度比增加,从而引起 $v_1 + v_4 \sim v_3$ 费米共振强度减弱,即耦合系数 W 减小。

参 考 文 献:

- [1] Barnes G L, Edwin L S. An equilibrium focused approach to calculating the Raman spectrum of the symmetric OH stretch in formic acid dimer [J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 2008, 249(2):78-85.
- [2] Stride J A, Dallin P H, Jayasooriya U. Intermolecular Fermi resonance [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119(5):2747-2752.
- [3] Dong M L, Zhu W Q. Fermi resonance and its effect on the mean transition time and rate [J]. *Phys. Rev. E*, 2008, 77(6):061114-1-10.
- [4] Gladrov S M, Karimov M G, Koroteev N I. Intense nonlinear-optics excitation of completely symmetric vibrations of polyatomic molecules: Study of the Fermi resonance and other anharmonic interactions [J]. *Pi'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1982, 35(9):470-473.
- [5] Siamwiza M N, Lord R C, Chen M C, *et al.* Interpretation of the doublet at 850 and 830 cm^{-1} in the Raman spectra of tyrosyl residues in proteins and certain model compounds [J]. *Biochemistry*, 1975, 14(22):4870-4876.
- [6] Gao X L, Butler I S, Kremer R. A near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy of epidermal keratinocytes: Changes in the protein-DNA structure following malignant transformation [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2005, 61(1-2):27-35.
- [7] Bertran J F, Ballester L, Dobrihalova L, *et al.* Study of Fermi resonance by the method of solvent variation [J]. *Spect. Rochimica. Acta*, 1968, 24(11):1765-1776.
- [8] Zhuo S Y, Liu X C, Xiong Z, *et al.* Defect study at the surface of (Cu,Al)-doped ZnO thin film by Raman spectra [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(1):109-113 (in Chinese).
- [9] Yang J G, Sun C L, Yang Y B, *et al.* Study of Fermi resonance using the method of varying solution refractive index [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2012, 61(3):037802-1-6 (in Chinese).
- [10] Cao B, Zuo J, Li Z W, *et al.* The amending to Bertran equation and the weak Fermi resonance characteristic of CS_2 in C_6H_6 [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2009, 58(5):3538-3542 (in Chinese).
- [11] Fini G, Mirone P, Patella P. Solvent effects on Raman band intensities [J]. *J. Mol. Spect. Rocs.*, 1968, 28(2):144-160.
- [12] Li D F, Jiang X L, Li Z W, *et al.* Study of asymmetric wavenumber shift of the Fermi doublet $\nu_1 - 2\nu_2$ in the Raman spectrum of liquid carbon disulfide [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2010, 41(7):776-779.
- [13] Jiang X L, Li D F, Sun C L, *et al.* Relationship between Fermi resonance and solvent effect [J]. *Chin. Phys. Lett.* (中国物理快报), 2011, 28(5):053301-1-4 (in English).
- [14] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M. Pressure-tuned Fermi resonance in ice VII [J]. *Science*, 1995, 268(5215):1322-1324.
- [15] Bertran J F, Serna B L. Study of the Fermi doublet $\nu_1 - 2\nu_2$ in the Raman spectrum of liquid carbon disulphide by the

solvent variation method and the modified winther method [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 1989, 20(7):419-421.

- [16] Rea D G. Study of the experimental factors affecting Raman band intensities in liquids [J]. *JOSA.*, 1959, 49(1): 99-100.
- [17] Bahnick D A, Person W B. Raman intensity studies on CCl_4 in various systems [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48(3): 1251-1261.

《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行,邮发代号:国内 12-140,国外 BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址:<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgxcn@126.com

联系电话:(0431)86176852; (0431)84627061 **传 真:**(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路 3888 号(130033)

《中国光学》编辑部