

分子费米共振拉曼光谱强度分析

姜永恒^{1,2}, 高淑琴², 李占龙², 曹彪², 里佐威^{1,2*}

1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130023

2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130023

摘 要 测量了 CCl_4 和 CS_2 分子的 Raman 光谱。用 Bertran 理论和群论等相关理论对其光谱强度进行了分析, 获得了发生费米共振分子的拉曼光谱强度的特殊规律: (1) 发生费米共振的基频和倍频(和频)间发生能量转移, 两光谱强度大小相互接近, 当发生费米共振的基频和倍频(和频)间距离很小时, 两发生费米共振的光谱强度相等($R=1$); (2) 能出现倍频光谱强度高于其基频光谱强度; (3) 也会观测到费米共振光谱, 而观测不到参与费米共振的和频中的基频光谱。此研究对化学、材料科学中的分子结构、材料成分等研究中的谱线认证、归属有很好的参考价值。

关键词 拉曼光谱; 费米共振; 基频; 倍频

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0006-03

引 言

分子光谱可以获得从原子到超分子、凝聚态物质丰富的物质成分、结构信息。分子光谱学中的振动光谱是通过其谱线振动频率、强度、线宽及其在外场中的变化而给出分子成分及分子结构信息的。光谱理论和实验都证明, 分子的振动频率除与基团的折合质量、力常数等因素有关外, 还与分子内和分子间各基团的耦合有关。其中费米共振现象就是很重要的一种耦合^[1-4]。费米共振表述为: “当某一基团的倍频(或某些基团的和频)位于其振动对称性相同的基频附近, 由于发生耦合, 在高于或低于倍频(和频)及基频处出现两个吸收峰”。这两个新的吸收峰不仅固有振动频率发生变化, 其固有光谱强度也发生变化。研究费米共振现象, 掌握其规律, 不仅对于简单分子的谱线认证、归属、给出电子态振动转移等一些规律非常重要, 对存在着很多费米共振现象的络合物、聚合物分子研究更有理论意义和广泛应用前景。

然而, 在应用中人们往往只注意到发生费米共振引起光

谱频率的变化, 而不重视和忽略谱线强度的变化^[5,6]。尽管有些应用用到费米共振光谱强度变化, 但并没对其变化机理进行深入研究。费米共振光谱强度会给出更丰富的信息, 并有重要应用, 更该重视对其研究。本文测量了简单分子 CCl_4 和 CS_2 的拉曼光谱, 应用 Bertran 费米共振理论及群论等理论对含有费米共振分子的光谱强度变化进行了研究, 获得几点规律性结论^[7,8]。

1 费米共振理论

由量子力学微扰理论, 发生费米共振的两振动能级发生耦合, 即对应波函数发生微扰。Bertran 等推导了两振动能级间的耦合系数 W , 非谐力常数 K , 固有(未被微扰)的倍频(和频)及基频之间的能级差 S_0 , 发生费米共振后的两能级差 S , 固有的和观察到的两光谱强度比 R_0 和 R , 他们之间的关系如下^[8]

$$S = (S_0^2 + 4W^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$R = \frac{I_a}{I_i} = \left\{ \frac{[S + (S^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} R_0^{\frac{1}{2}} \mp [S - (S^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}}{\pm [S + (S^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} + [S - (S^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} R_0^{\frac{1}{2}}} \right\}^2 \quad (2)$$

I_a 为发生费米共振的基频(允许跃迁)的光谱强度, I_i 为发生费米共振的和频或倍频(不允许跃迁)的光谱强度。

对大多数分子, 在一般条件下倍频(或和频)跃迁是被禁止的, 为简化(2)式, 理论上可以视 $R_0=0$, 则(2)式简化为

收稿日期: 2008-12-22, 修订日期: 2009-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774057)资助

作者简介: 姜永恒, 1962年生, 吉林大学物理学院副教授

* 通讯联系人

e-mail: zuoweilijlu.edu.cn

$$R = \frac{S + (S^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}}{S - (S^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

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

由(3)式,可根据获得的振动光谱强度 I_s , I_t 和能级差 S , 计算出耦合系数 W , 然后由(1)式求得 S_0 。

2 实验仪器与试剂

InVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw 公司); Ar^+ 激光器(Spectra physics), 激光波长为 514.5 nm, 激发功率为 16 mW, 功率衰减 10%, 积分时间为 10 s, 所用显微镜物镜放大倍数为 20, 液体样品于毛细管中测量, 内径和外径分别为 0.9 和 1.1 mm, 光谱收集范围为 200~2 000 cm^{-1} , CCl_4 , CS_2 为分析纯。

3 结果与分析

(1) 两能级间发生能量转移, 两振动光谱强度差减小, 是费米共振现象的主要规律之一。

图 1 为测得的 CCl_4 的拉曼光谱。 ν_2 (218 cm^{-1}), ν_4 (314 cm^{-1}) 分别是 C—Cl 的对称弯曲振动和 C—Cl 的反弯曲振动; ν_1 (459 cm^{-1}) 是 C—Cl 全对称伸缩振动; ν_3 为 C—Cl 伸缩振动。762 和 790 cm^{-1} 分别为共振后的 $(\nu_1 + \nu_4)$ 和 ν_3 的谱线, 通过图中求得两光谱的积分强度为 $I_s = 284\ 696$, $I_t = 352\ 061$ 。由公式(1), (3)和(4)可求得费米共振特性参数及未知基峰 ν_2 的频率值。

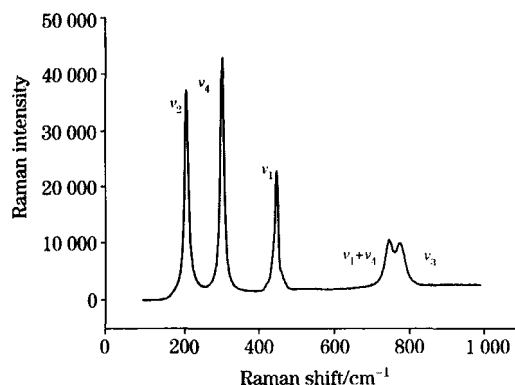


Fig. 1 Raman spectrum of CCl_4

列于表 1 中的强度比由共振前的 R_0 很小变为共振后的 $R=1.236\ 6$, 说明费米共振的发生使两光谱强度发生变化, 即强度大的减小, 强度小的增大。可以证明, 随固有能级差(频率差)减小, 两光谱强度比减小。当两能级差 $S_0 \approx 0$ 时, 会使 $R=1$, 即费米共振后两光谱强度相等^[7,8]。

(2) 强振动与弱振动倍频耦合, 产生的费米共振的弱振动倍频峰的强度可能远高于其基峰强度。

图 2 是测得的 CS_2 拉曼光谱图, 其中 ν_1 是 S=C=S 伸缩振动模式(656 cm^{-1}), ν_2 为 S=C=S 弯曲振动模式(398 cm^{-1})。796 cm^{-1} 处的拉曼峰为 ν_1 与 $2\nu_2$ (S=C=S 弯曲振

动的倍频)的费米共振。很明显, 谱线 $2\nu_2$ 强度远高于 ν_2 基频强度。这是 ν_1 将能量转移给倍频 $2\nu_2$ 的结果。

Table 1 Unknown frequency and characteristic parameter of ν_2 about Fermi resonance

R	S/ cm^{-1}	W	K	S_0	ν_2/cm^{-1}
1.236 6	28	13.9	19.6	3.34	776.3

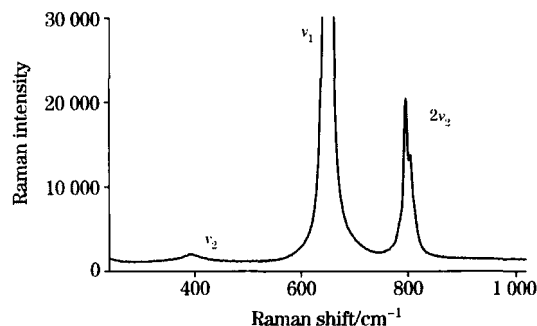


Fig. 2 Raman spectrum of CS_2

(3) 在某些测量中, 可能只出现费米共振光谱而不出现费米共振的基频峰。

图 3 为与入射激光偏振方向垂直和平行方向上接收的 CCl_4 拉曼光谱图, 图中 ν_2 (218 cm^{-1}), ν_4 (314 cm^{-1}) 在两种情况下都没有发生变化, 两种方向接收 ν_1 的谱线强度变化很大。762 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_4$) 和 790 cm^{-1} (ν_3) 为费米共振拉曼谱线。762 cm^{-1} 为 ν_1 (459 cm^{-1}) 和 ν_4 (314 cm^{-1}) 的和频, 而 790 cm^{-1} 为 ν_3 基频(C—Cl 伸缩振动)。在垂直接收光谱中, ν_1 的强度极小(理论分析结果应为 0, 因为溶剂效应而使强度不为 0), 但 762 cm^{-1} 线并没有受到影响。762 cm^{-1} 谱线虽然是 $\nu_1 + \nu_4$ 与 ν_3 的费米共振线, 用群论理论能证明(篇幅所限这里不做具体论证)无论是它的强度、偏振还是活性, 均不受 ν_1 强度影响, 而只受 ν_4 影响。这就能解释 ν_1 强度近似为 0 时, 仍然观测到 $(\nu_1 + \nu_4)$ 与 ν_3 很强的费米共振拉曼光谱线。

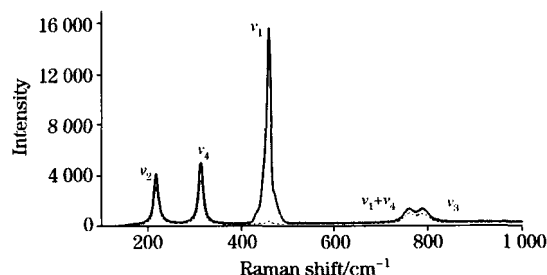


Fig. 3 Raman spectra of CCl_4 obtained in the direction parallel (solid line) and perpendicular (dotted line) to the polarization direction of the incident laser

4 结论

费米共振现象是分子结构、分子成份分析中的谱线认证、归属不可忽略的重要因素。光谱强度及变化可以给出重要的分子振动态、电子态及相互耦合的信息。发生费米共振

的光谱线强度差随两频率差减少而减少,当频率差相近时,两强度相等($R=1$),由于费米共振能使能量发生转移,可能出现倍频高于其基频强度,也可能只出现费米共振峰而不出

现其基频峰。该研究对分子结构及分子成分分析有很好的参考价值。也为络合物、聚合物的结构分析中的谱线认证提供一种有价值的思路。

参 考 文 献

- [1] Stride J A, Dallin P H, Jayasooriya U A. J. Chem. Phys., 2003, 119(5): 2747.
- [2] Valer R G, Hirat S, Yagi K, et al. J. Chem. Phys., 2007, 126: 124303.
- [3] DU Chuan-mei, JI Xue-han, CUI Zhi-feng(杜传梅, 季学韩, 崔执凤). Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2007, 24(1): 178.
- [4] GAO Shu-qin, LI Rong-fu, LI Zuo-wei, et al(高淑琴, 李荣福, 里佐威, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 2042.
- [5] Bier K D, Jodl H J. J. Chem. Phys., 1987, 86(8): 4406.
- [6] Bolduan F, Hochheimer H D, Jodl H J. J. Chem. Phys., 1986, 84(12): 6997.
- [7] WU Guo-zhen(吴国祯). Molecular Vibration Spectroscopy(分子振动光谱学). Beijing: Tsinghua University Press(北京: 清华大学出版社), 2002, 210.
- [8] Bertran J F, Ballester L. Journal of Spectrochimica Acta, 1967, 24A: 1765.

Analysis of Spectral Intensity of Fermi Resonance of Molecules

JIANG Yong-heng^{1,2}, GAO Shu-qin², LI Zhan-long², CAO Biao², LI Zuo-wei^{1,2*}

1. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China

Abstract Raman spectra of liquid carbon disulfide (CS) and carbon tetrachloride (CCl₄) were measured. And the spectral intensity was analyzed using the J. F. Bertran theory and the group theory. The rule about Fermi resonance was obtained from the Raman spectra of carbon disulfide (CS) and carbon tetrachloride (CCl₄): (1) The energy can transfer between a fundamental and an overtone frequency about Fermi resonance; the two spectra have the same intensity. The spectral intensity of the two spectra was equal ($R=1$) about Fermi resonance, when the difference between fundamental of Fermi resonance and overtone of Fermi resonance was very small. (2) The intensity of overtone is stronger than that of fundamental's. (3) The spectrum of Fermi resonance was observed, but the fundamental frequency was not. This article has very good reference value for the assignments in the molecular structure and the research of contents.

Keywords Raman spectra; Fermi resonance; Fundamental; Overtone

(Received Dec. 22, 2008; accepted Mar. 26, 2009)

* Corresponding author