

四氯化碳费米共振的拉曼光谱研究

高淑琴, 贺家宁, 李荣福, 左 剑, 李兆凯, 曹 彪, 里佐威

吉林大学物理学院, 吉林 长春 130023

摘 要 费米共振现象是一种广泛存在于分子振动光谱中的现象, 特别是结构比较复杂的多原子分子。在多原子分子中当振动倍频或组合频位于某一基频附近, 由于发生振动耦合, 会出现两个新峰, 峰的位置向两侧发生移动, 二者谱线强度发生变化, 把这种现象称为费米共振。费米共振现象不仅存在于红外光谱中, 也存在于拉曼光谱中。文章中测量了 CCl_4 的拉曼光谱, 利用所得到的谱线峰位和用 Originpro 7.5 软件程序获得积分强度, 用费米共振的相关理论计算了 G-Cl 的 a_1 对称伸缩振动频率 ν_1 与 G-Cl_2 的 f 对称弯曲振动频率 ν_4 的组合频($\nu_1 + \nu_4$)与(某一未知基频) G-Cl 的 f 对称伸缩振动频率 ν_3^0 的费米共振特征参数, 进而计算出了耦合系数 W 和这一未知基频 ν_3^0 。该文对理解费米共振, 了解分子振动频率, 研究分子结构有很重要的参考价值。

关键词 费米共振; 积分强度; 拉曼光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)10-2042-03

引 言

随着光学仪器和光学技术的飞速发展, 以及量子力学的应用, 分子光谱学在近代科学各个领域都显示出其重要地位。如今从原子到超分子、凝聚态物质都可归属为分子范畴^[1]。用分子光谱方法, 可以获得丰富的物质成分、物质结构信息。分子光谱中, 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给出分子成分、分子结构信息^[2, 3]。光谱分析理论和实验都表明, 分子的振动频率除与基团的折合质量、力常数等因素外, 还与分子内和分子间的耦合有关。其中分子内和分子间费米共振^[4-9]就是很重要的一种耦合。分子内的费米共振现象常出现在振动光谱中。如苯红外光谱的3个基频为 $1485, 1585, 3070 \text{ cm}^{-1}$, 前2个基频的组合频为 3070 cm^{-1} , 于是基频与组合频发生费米共振, 在 3099 和 3045 cm^{-1} 两处观测到2个强度差不多的吸收带。

在拉曼光谱中, 同样存在着费米共振现象^[10-14]。在图1的 CCl_4 拉曼光谱线中主要有 ν_2 (218 cm^{-1}), ν_4 (314 cm^{-1}), 分别是 G-Cl_2 的 e 对称弯曲振动频率和 G-Cl 的 f 对称弯曲振动频率; ν_1 (459 cm^{-1}) 是 G-Cl 的 a_1 对称伸缩振动频率。而 $762, 790 \text{ cm}^{-1}$ 这2个拉曼光谱线便是费米共振拉曼线。其中 762 cm^{-1} 线是小于 ν_1 (459 cm^{-1}) 线和 ν_4 (314 cm^{-1}) 线的组合

频($\nu_1 + \nu_4$), 如果不发生费米共振应为 $459 \text{ cm}^{-1} + 314 \text{ cm}^{-1} = 773 \text{ cm}^{-1}$ 。而 ν_3 (790 cm^{-1}) 是(费米共振后) G-Cl 的 f 对称伸缩振动频率, 如果不发生费米共振该谱线频率应该小于 ν_3 (790 cm^{-1})。

我们应用 Bertalan 等推导的费米共振理论^[15], 根据所测量的 CCl_4 拉曼光谱峰位和相应的积分强度, 计算了 G-Cl 的 a_1 对称伸缩振动频率 ν_1 与 G-Cl_2 的 f 对称弯曲振动频率 ν_4 的组合频($\nu_1 + \nu_4$)与 G-Cl 的 f 对称伸缩振动基频 ν_3^0 的费米共振的特性参数。即发生费米共振后的两频率间隔 Δ (频率差)、两共振拉曼线强度比 R 、耦合系数 W 、两拉曼线的固有频率间隔, 即($\nu_1 + \nu_4$)与 ν_3^0 之间的频率间隔 Δ_0 及非谐力常数 K , 进而计算出了 ν_3 的固有频率 ν_3^0 。

1 实验部分

CCl_4 液体由化学试剂商店购进, 为分析纯, 实验前没有进一步提纯。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 Ar^+ 激光器发出的 514.5 nm 。测得的 CCl_4 光谱如图1所示。

2 费米共振特征参数

由量子力学微扰理论可知, 发生费米共振的两振动能级

收稿日期: 2006-08-08, 修订日期: 2006-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774057)资助(10774057)

作者简介: 高淑琴, 女, 1948年生, 吉林大学物理学院教授, e-mail: shuqin_gao@163.com

发生耦合, 即对应波函数发生微扰。Bertran 等推导了两振动能级之间的费米耦合系数 W 、非谐力常数 K 与原组合频、基频的频率间隔 Δ_0 及发生费米共振后的频率间隔 Δ 、两拉曼光谱强度比 R 之间的关系为^[8]

$$\Delta = (\Delta_0^2 + 4W^2)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$
$$R = \frac{I_a}{I_f} = \frac{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}}{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{2}$$
$$K = -\frac{\Delta}{R + 1} \sqrt{2R} \text{ cm}^{-1} \tag{3}$$

(2) 式中 I_a 为发生费米共振后基频(即允许跃迁)的光谱强度, I_f 为发生费米共振后组合频(或倍频)的(实际上不允许跃迁)光谱强度。

由(2)和(3)式不难看出, 可以根据所测量的拉曼光谱图的光谱强度 I_a 、 I_f 及频率间隔 Δ 可以计算出两振动的耦合系数 W 及非谐力常数 K 。再由(1)式可以计算出 Δ_0 。进而可以计算出发生费米共振的某一未知频率。

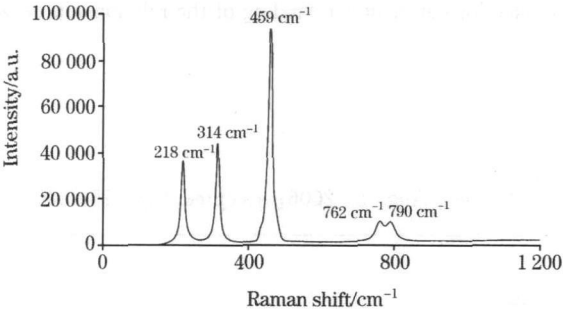


Fig 1 Raman spectrum of CCl₄

由图 2 的 CCl₄ 拉曼光谱, 我们用软件程序 Originpro 7.5 进行处理, 求得重叠在一起的两费米共振光谱的每一光谱积分强度

$$I_a = 352\,061.3 \quad I_f = 284\,696.1$$

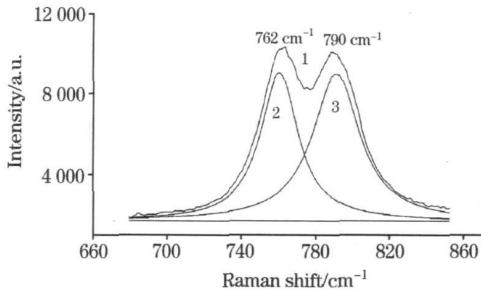


Fig 2 Raman spectrum of Fermi resonance

1: Experiment data; 2, 3: Fit data

$$R = \frac{I_a}{I_f} = 1.2366 \quad \Delta = 790 - 762 = 28.0 \text{ cm}^{-1}$$

由(2)式得耦合系数: $W = 13.9 \text{ cm}^{-1}$, 由(1)式可求得 $\Delta = 3.34 \text{ cm}^{-1}$, 由 R , 求得的 W , K , Δ_0 列于表 1 中。

Table 1 CCl characteristic value of Fermi resonance

特征参数	R	Δ/cm^{-1}	W/cm^{-1}	K/cm^{-1}	Δ_0/cm^{-1}
数值	1.237	28.0	13.9	19.6	3.34

从上述结果进而求得发生费米共振的未知基频 Δ_0^f : (G-Cl 的 f 对称伸缩振动频率)

$$\Delta_0^f = (\nu_1 + \nu_4) + \Delta_0 = 773 + 3.34 = 776 \text{ cm}^{-1}$$

3 结 论

分子间和分子内的费米共振, 在分子光谱分析中是必须注意的一种现象。为掌握分子固有振动频率, 对发生费米共振的两振动, 我们可以通过测量发生费米共振的两拉曼光谱线的强度及两谱线频率差可求出耦合系数, 进而求出某一不能直接测量的振动固有频率值。本文对全面了解分子振动(光谱)频率、研究分子结构有重要的参考价值。

参 考 文 献

[1] TANG Aor-qing, WU Zheng-kai(唐敖庆, 吴征凯). Molecular Spectroscopy Monograph(分子光谱专论). Jinan: Shandong Science and Technology Press(济南: 山东科学技术出版社), 1999. 59.

[2] WANG Li, ZHUO Lin, HE Ying, et al(王 丽, 卓 林, 何 鹰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1537.

[3] YANG Qun, WANG Yi-lin, ZHANG Peng-xiang(杨 群, 王怡林, 张鹏翔). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 880.

[4] Bolduan F, et al. J. Chem. Physics 1986, 84: 6997.

[5] Fernand J, et al. J. Raman Spectrosc., 1988, 19: 33.

[6] Bertran J F, et al. J. Raman Spectrosc., 1989, 20: 419.

[7] Stride J A, et al. J. Chem. Phys., 2003, 119(50): 2747.

[8] Aoki K, et al. Science Press., 1995, 268: 1322.

[9] Bolduan F, et al. Chem. Phys., 1986, 84: 6997.

[10] Ballester L, et al. Spectrochimica Acta, 1971, 28A: 2108.

[11] Zhelyaskav V, et al. J. Raman Spectro, 1988, 19: 405.

[12] Bodriguez G V, et al. J. Chem. Phys., 2007, 126: 124303.

[13] Konec J M, et al. J. Chem. Phys., 2006, 125: 74310.

- [14] Zerda T W, et al. J. Chem. Phys., 1992, 96: 8514.
[15] Bertran J F, et al. Spectrochimica Acta, 1968, 24: 1765.

Study of the Raman Spectrum of CCl_4 Fermi Resonance

GAO Shu qin, HE Jia ning, LI Rong fu, ZU O Jian, LI Zhao kai, CAO Biao, LI Zu o wei
Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China

Abstract Fermi resonance is a very common phenomenon in molecule vibration spectra, especially in polyatomic molecule with complex structure. Fermi resonance appears when a fundamental vibration frequency lies closely to an overtone or combination frequencies. One can observe two peaks coming from Fermi resonance and the energy transfer also occurs between the two peaks. Fermi resonance phenomenon appears in both infrared spectrum and Raman spectrum. The Raman spectrum of CCl_4 was measured. The frequency separation between the two peaks in a Fermi resonance doublet was observed and the integrated intensities were calculated with the software of Origin Pro 7.5. Fermi resonance interaction was caused by the CCl_4 G-Cl f -symmetrical stretching fundamental ν_3 coupling. The combination frequency ($\nu_1 + \nu_4$) of G-Cl as -symmetrical stretching ν_1 and band G-Cl f -symmetrical bending ν_4 was calculated. Based on Bertran's theory, Fermi coupling coefficient W was calculated and the theoretical value ν_3^0 of ν_3 was estimated. The present article provided good reference for better understanding of the relationship between molecular vibration frequency and molecular structure.

Keywords Fermi resonance; Integrated intensity; Raman spectroscopy

(Received Aug. 8, 2006; accepted Nov. 15, 2006)

推 荐 新 书

书 名:《傅里叶变换红外光谱仪》
编 著 者:北京大学翁诗甫教授级高级工程师
出 版 社:化学工业出版社, (www.cip.com.cn) 010 64982530
书 号:7-5025-6930-8
开本, 定价: B 5 开本, 328 页, 45.00 元

《傅里叶变换红外光谱仪》是“分析仪器使用与维护丛书”之一。
《傅里叶变换红外光谱仪》共分十章

第一章 红外光谱的基本概念	第七章 远红外光谱和近红外光谱简介
第二章 傅里叶变换红外光谱学的基本原理	第八章 基团的振动频率分析
第三章 傅里叶变换红外光谱仪	第九章 红外光谱的定量分析和未知物的剖析
第四章 红外光谱样品的制备和测试技术	第十章 红外光谱仪的保养和维护技术
第五章 红外光谱数据处理技术	附 录 有机化合物基团振动频率表
第六章 红外光谱仪附件	主要参考文献

该书可供教学、科研、厂矿企业、分析测试部门从事红外光谱分析测试的工作者学习参考,也可作为高等院校与红外光谱相关的各学科教师、研究生和本科生的教学或参考用书。

“分析仪器使用与维护丛书”由中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写。这套丛书“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”。已出版的其他分册还有:《分析仪器与仪器分析概论》,《高效液相色谱仪器系统》,《气相色谱仪器系统》,《离子色谱仪器》,《样品前处理仪器与装置》,《原子吸收光谱仪》,《紫外可见光光度计》,《热分析仪器》,《物性分析仪器》等。

《离子色谱仪器》采用 B 5 开本, 344 页, 书号: 7-5025-6930-8, 定价 45.00 元。详情可登录化学工业出版社网站查询 (www.cip.com.cn)。