

变换溶液浓度方法研究费米共振

蒋秀兰^{1,2}, 李东飞³, 陈元正³, 周 密³, 孙成林², 杨 光³, 里佐威^{2,3*}, 高淑琴³

1. 青岛理工大学理学院, 山东 青岛 266033
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130021
3. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130021

摘 要 一些分子的拉曼散射系数随其在溶液中的浓度而变化。通过改变样品的浓度测量了 CCl_4 , CS_2 和 C_6H_6 等几种溶剂的拉曼光谱并获得了费米共振的普遍规律, 发现了两费米峰不对称移动、倍频峰的基频被费米共振调制并向同方向移动等弱费米共振的一些规律。这与 Bier 利用高压方法获得的结果相同。文章还验证了以下结论: 参与费米共振的和频中的基频只有其振动对称性与直接参与费米共振的基频的振动对称性相同时其光谱强度变化对费米共振有影响, 否则无影响。实验证明了通过改变溶液浓度方法可以获得费米共振的有关规律, 这对溶液中谱线归属、酶分子构象确定、异构体鉴别、氢键对分子结构与性质的影响等方面提供了途径与依据。

关键词 费米共振; 拉曼光谱; 倍频; 和频

中图分类号: O657.3 文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1270-04

引 言

众所周知, 费米共振是分子基团之间的振动耦合和能量转移现象^[1,2]。最新研究表明, 不仅分子内存在着费米共振, 而且分子间由于配位等多种因素也存在着费米共振现象^[3]。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, 在生物、化学、材料科学研究中的谱线认证、归属、分子结构的确定及抗癌药物考证等都有重要应用^[4-7]。

溶剂效应研究一直是倍受国内外关注的课题。很多化学反应及生物过程是在溶液中进行的。溶液中存在着大量的费米共振现象, 而分子间相互作用对溶质、溶剂分子的结构、性质都会产生影响。通过对蛋白质酪氨酸残基 850 和 830 cm^{-1} 拉曼费米共振双线变化的研究认识了氢键在蛋白质中的作用^[8-11], Burikow 等的研究证明费米共振可以促进水拉曼散射化合键带的形成^[12]。

迄今为止, 对溶液中的费米共振研究已有很多报道。通过变换溶剂来研究费米共振已是一种成熟的研究方法^[13]。其理论依据是 Onsager 局域场理论, 分子的一些基团在不同溶剂中振动频率发生位移, 从而影响费米共振的发生。然而, 溶液中分子相互作用不仅会引起振动频率变化, 也会引

起光谱强度的改变。其变化原因与溶剂介电常数、给体受体数、极性等因素有关。Fini 等已从理论和实验两方面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其浓度降低而增加, 而高折射率分子则相反^[14]。我们曾验证这一结论^[15, 16]。我们采用拉曼光谱、红外光谱研究了不同浓度下的 CS_2 - C_6H_6 , C_6H_6 - CH_3OH , CS_2 - CH_3OH 和 CS_2 - CCl_4 等二元溶剂中的费米共振, 分析了 C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 和 CH_3OH 中费米共振特性参数在不同浓度溶液中的变化规律。发现不同浓度下发生费米共振的两振动的光谱强度的变化会引起费米共振变化。我们至今尚未见到有关该方面的研究报道。通过分析研究, 得出以下结论: 通过改变分子在溶液中的浓度来测量费米共振特性参数变化可以作为一种研究费米共振的新方法。应用该方法发现了只有高压方法才能发现的 ν_2 受 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振调制的弱费米共振现象^[17], 即: 费米共振双峰的不对称移动以及倍频的基频受费米共振调制, 而目前其他研究方法无法发现; 同时也验证了已有的关于参与费米共振的各基频振动的振动强度在费米共振中的作用的理论, 即凡直接参与费米共振的基频(允许跃迁)的光谱强度变化一定影响费米共振, 而对于和频(不允许跃迁)中的基频则分两种情况: 若该基频与直接参与费米共振的基频对称性相同, 其光谱强度变化会影响费米共振, 否则其强度变化对费米共振

收稿日期: 2010-07-07, 修订日期: 2010-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774057, 10974067)和吉林大学研究生创新基金项目(20101055)资助

作者简介: 蒋秀兰, 女, 1965年生, 青岛理工大学副教授 e-mail: xlan.j@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zuoweili@jlu.edu.cn

无影响^[18]。据此证明了通过变换溶液浓度方法来研究费米共振是符合科学规律的, 这为研究费米共振提供了一种全新的方法。

1 变换溶液浓度方法研究费米共振的相关理论依据

1.1 溶液折射指数对拉曼散射系数的影响

依据 Onsager 的电介质极化理论, Mirone 推导出分子在纯气体、溶液中的拉曼散射系数之比为^[19]

$$\frac{S_s}{S_g} = \left(\frac{E_s}{E} \right)^2 \left(\frac{\partial \alpha_{eff} / \partial Q}{\partial \alpha / \partial Q} \right)^2 \quad (1)$$

式中: E_s 和 E 分别为溶液及真空中的电场强度; $\partial \alpha_{eff} / \partial Q$ 为有效极化率 α_{eff} 对简正坐标 Q 的导数; $\partial \alpha / \partial Q$ 为孤立分子极化率 α 对简正坐标 Q 的导数。

进一步推导, 并设介电常数 $\epsilon = n_s^2$ (n_s 为溶液折射指数), 可得

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

n 为纯液体(溶质)的折射指数。对纯液体 $n_s = n$, 有

$$W = \frac{\pm 2(1+R_0)(1+R^2)(1-R)R_0^2 \pm 4(1+R_0)^2(1+R^2)(1-R)^2R_0 - [(1-R_0)^2(1+R^2)^2 + 4(1+R)^2R_0]/[(1+R_0)^2(1-R^2)^2 - (1-R_0^2)^2(1+R^2)^2/\Delta^{1/2}]}{2(1-R_0)^2(1+R^2)^2 + 8(1+R)^2R_0} \quad (6)$$

由式(5)和式(6)不难看到, 两光谱固有强度比 R_0 对费米共振有重要影响。在溶液中, 当浓度发生变化时, 参与费米共振的两固有光谱强度会发生变化, 亦即 R_0 发生变化, 进而引起费米共振特性参数 R 和 Δ 等的变化。式(4) — (6) 给出了变换溶液浓度方法研究费米共振的理论依据。

2 实验及实验结果

2.1 实验仪器及样品配制

实验中所用的溶剂 C_6H_6 和 CS_2 均为分析纯(A.R.)。按照 CS_2 和 C_6H_6 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(其他样品配制与此相同)。将混合溶液注入光纤中用拉曼光谱仪进行光谱测量。光谱仪为英国 Renishaw in Via 激光共焦显微拉曼光谱仪。其激发波长为 514.5 nm, 激发功率为 4.5 mW, 采用背向散射, 物镜放大倍数为 20 倍, 积分时间为 20 s, 积分次数为 1 次, 并用 $Si\ 520\ cm^{-1}$ 拉曼线进行定标。

2.2 实验结果

2.2.1 利用变换浓度方法发现了存在非对称移动的费米共振

图 1 为实验获得的 CS_2 在液体 C_6H_6 中不同浓度下的拉曼光谱图。从上至下依次是浓度为 100%, 90%, ..., 10% 的各谱线。内图为 360~440 cm^{-1} 范围放大图, ν_1 峰基本保持不变, $2\nu_2$ 和 ν_2 随浓度降低向高波数方向移动。

图 1 显示^[20], 随 CS_2 浓度的降低, 各谱线强度变弱。基频 ν_1 的位置不随浓度变化而频移, 而倍频 $2\nu_2$ 随浓度变化发生频移, 且随浓度降低向高频率方向移动(蓝移), 同时其基

$$\frac{S_l}{S_g} = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \quad (3)$$

由式(2)和式(3)可得

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

由式(4)可以看出: 溶液中分子的拉曼散射系数随折射指数 n 和 n_s 变化。解析式(4)可以得出, 分子在高折射率溶液中散射系数增加, 而在低折射率溶液中则相反。样品分子在溶液中浓度不同, 则溶液折射率 n_s 不同, 会使分子散射系数不同, 即获得的拉曼光谱强度不同。

1.2 固有光谱强度比 R_0 在费米耦合中的作用

费米共振是发生在两个具有相同对称性振动之间的耦合现象。Bertran 从量子力学微扰理论出发推导出费米共振特性参数光谱强度比 R 、固有光谱强度比 R_0 、固有频差(未受微扰时) Δ_0 、频差 Δ (受微扰时)及耦合系数 W 之间的关系

$$R = \frac{\left\{ \frac{f \Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{f \Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}} R_0^{1/2} \mp \frac{f \Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{f \Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}} R_0^{1/2} \right\}^2}{\left\{ \frac{f \Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{f \Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}} R_0^{1/2} \mp \frac{f \Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{f \Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}} R_0^{1/2} \right\}^2} \quad (5)$$

从而有

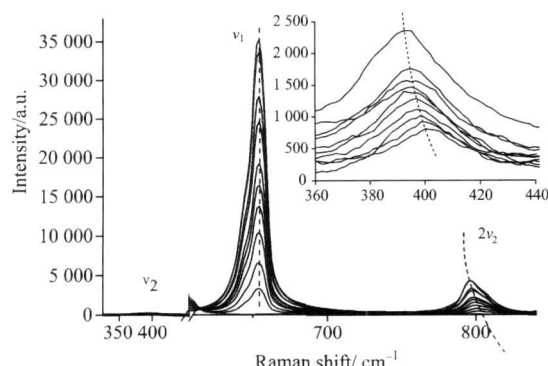


Fig 1 Spectra of CS_2 in C_6H_6 at different concentrations

频 ν_2 亦随倍频 $2\nu_2$ 同向移动。这一现象与 Bier 利用高压方法获得的结果相同。实验证明了通过改变溶液浓度方法可以获得有关费米共振的特性参数, 从而获得费米共振的有关规律。这说明该方法可以作为研究费米共振的一种新方法。而且, 利用该方法, 通过对 CH_3OH , CCl_4 , C_6H_6 和 CS_2 等分子在几种溶剂中的费米共振研究中发现了弱费米共振的特殊现象, 即参与费米共振的两振动中基频拉曼峰频率不随浓度变化, 而和频频率随浓度的改变而发生较大变化, 即两费米峰不对称移动; 而倍频的基频随倍频变化而向同方向移动, 即倍频的基频受费米共振调制。关于这些现象我们认为主要原因是当费米共振两振动的强度和频率有很大不同时, 非谐力势能 H'_{++} 和 H'_{--} 与能级间存在相互作用, 使上能级 E_+ 向较高位置移动, 下能级 E_- 向较低频移动。若上、下能级移动的距离相同, 即发生费米共振双线对对称移动, 也就是通常观察到的结果, 亦即 Bertran 理论所阐述的情况。而对费

米共振的不对称移动情况则是因为非谐力势能与能级间的相互作用使得上、下能级移动的距离不同, 非谐力势能的变化引起下能级向更低位置移动, 即下能级比上能级移动更大的距离, 导致两能级中心位置向较低位置移动。而且随 CS_2 的浓度的逐渐增加, 非谐力势能的相互作用增强, 两能级中心位置向更低位置移动, 即两能级中心位置频移增大。其结果是基频 ν_1 无明显频移, 而倍频 $2\nu_2$ 向高频方向移动。

2.2.2 利用变换浓度方法验证参与费米共振的各光谱强度在费米共振中作用的相关理论

研究表明, 在溶液中一些分子基团的振动光谱强度受溶液浓度的影响而变化。这种变化是否影响费米共振要通过群论、量子力学理论加以分析。已有理论结论表明, 凡直接参与费米共振的基频的光谱强度变化一定影响费米共振, 而和频中的基频若与直接参与费米共振的基频对称性相同, 其光谱强度变化会影响费米共振, 否则其强度变化对费米共振无影响。我们通过改变溶液浓度的方法验证了这一理论结论。

我们在对 CCl_4 , CS_2 和 C_6H_6 等几种溶剂的弱费米共振研究中证明了: 随 CCl_4 在溶液中的浓度不同, 其参与 $\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_5$ 费米共振的基频 ν_1 ($\text{C}-\text{Cl}$ 对称伸缩振动) 对 $\nu_1 + \nu_4 \sim \nu_5$ 费米共振引起很大的变化; 同理, 因 CS_2 在溶液中的浓度不同, 其参与 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振的基频 ν_1 ($\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动) 引起的 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振的变化亦很大。因我们对不同溶剂如 CS_2 , CCl_4 和 C_6H_6 等所讨论的问题得出的实验规律相同, 故本文只给出 CS_2 和 C_6H_6 的实验结果。

图 2 为 CS_2 在 C_6H_6 中 $\nu_1 \sim 2\nu_2$ 费米共振耦合系数 W 随浓度(拉曼强度)的变化趋势。从图中可以看出, 耦合系数 W 随溶液浓度(拉曼强度)的增加而减小, 尤其在低浓度($< 20\%$)附近变化更为显著。

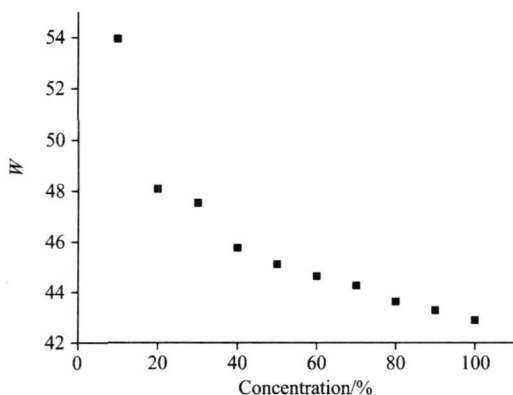


Fig 2 Values for W of $\nu_1 \sim 2\nu_2$ FR of CS_2 in C_6H_6 at different concentrations

图 3 为 C_6H_6 在 CS_2 中不同浓度下的拉曼光谱, 从上至下浓度依次为 100%, 90%, ..., 10%; ν_1 , $\nu_1 + \nu_6$, ν_8 三峰基本不频移。图 4 为 C_6H_6 在 CS_2 中相应浓度下的费米共振耦合系数 W 与浓度变化的关系。

虽然图 3 显示在不同浓度下 ν_1 的拉曼强度变化很大, 但这种变化对 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振无影响, 即两费米峰频差等几乎不变化, 且费米共振耦合系数 W 不随浓度变化(见图 4)。众所周之, 在苯中 ν_1 拉曼线(992 cm^{-1})为环呼吸 a_{1g} 振动, (606 cm^{-1})为环变形 e_{2g} 振动, ν_8 (1585 cm^{-1})为环伸

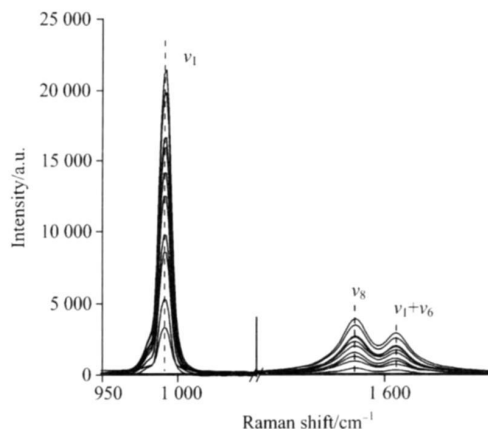


Fig. 3 Spectra of C_6H_6 in CS_2 at different concentrations

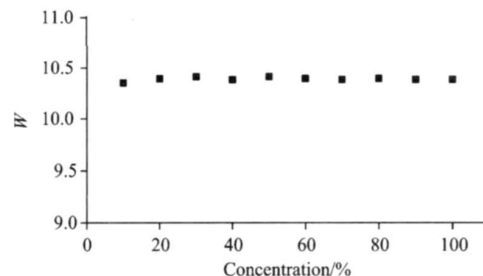


Fig. 4 Values for W of $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ FR of C_6H_6 in CS_2 at different concentrations

缩 e_{2g} 振动。在 ν_1 参与的 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 的费米共振中作为与 ν_6 环变形 e_{2g} 振动的和频中的基频与基频环伸缩 e_{2g} 振动 ν_8 产生费米共振。由于基频 ν_1 的对称性与基频 ν_8 的对称性不同, 尽管 ν_1 受溶剂影响其散射系数(拉曼强度)变化很大, 但其对 $\nu_1 + \nu_6 \sim \nu_8$ 费米共振无影响, 两费米峰频差等不发生变化, 费米共振耦合系数 W 不随浓度变化。这一通过变换溶液浓度方法获得的实验结果验证了前述理论, 即参与费米共振的和频中的基频若与直接参与费米共振的基频对称性相同, 其光谱强度变化会影响费米共振, 否则其强度变化对费米共振无影响。由此可见, 运用变换溶液浓度方法可以作为研究费米共振的方法。

3 结 论

溶液中由于局域场影响, 分子的基团散射系数会发生变化。利用不同浓度下分子散射系数不同, 通过改变溶液浓度可以进行费米共振研究。本文利用该办法讨论了 CCl_4 和 CS_2 等费米共振的不对称移动现象和倍频峰受费米共振调制而移动等弱费米共振的特点。这些实验结果与运用高压方法得到的结论相同。利用该方法还验证了参与费米共振的基频振动在溶液中其散射系数变化对费米共振是否有影响的相关理论。这说明利用变换溶液浓度方法可以作为研究费米共振的新方法。该方法可对于大量存在于化学、生物学领域的弱费米共振研究有广泛的应用前景, 可能会在氢键研究、异构体鉴别、酶分子构象确定、络合物谱线认证等方面发挥重要作用。

References

- [1] Rodriguez-Garcia V, Hirata S, Yagi K, et al., J. Chem. Phys., 2007, 126(12): 124303(1~ 6).
- [2] George L Barnes, Edwin L Sibert. J. Mol. Spectros., 2008, 249: 78.
- [3] John A Stride, Paul H Dallin, Upali A Jayasooriya. J. Chem. Phys., 2003, 119: 2747.
- [4] José F Bertrán, Boris L Serna Torres, Denis F Félix, et al. J. Raman Spectrosc., 1988, 19: 33.
- [5] José F Bertrán, Boris L Serna. J. Raman Spectrosc., 1989, 20: 419.
- [6] Bolduan F, Hochheimer H D, Jodl H J. J. Chem. Phys., 1986, 84: 6997.
- [7] Ballester L, Carrio C, Bertran J Fernandez. Spectrochimica Acta A, 1972, 28(11): 2103.
- [8] Wolff H, Hagedorn W J. Phys. Chem., 1980, 84(18): 2335.
- [9] Nolasco M M, Amado A M, Ribeiro Claro P J A, J. Raman Spectrosc., 2008, 39(4): 396.
- [10] Hildebrandt P G, Copeland R A, Spiro T G, et al. Biochemistry, 1988, 27(15): 5426.
- [11] Siamwiza M N, Lord R C, CHEN M C, et al. Biochemistry, 1975, 14(22): 4870.
- [12] Burikov S A, Dolenko T A, Fadeev V V. Reseach Letters in Optics, 2008, 2008: 1.
- [13] Bertran J F, Ballester L, Dobrihalova L, et al. Spectrochim. Acta A 1968, 24: 1765.
- [14] Fini G, Mirone P, Patella P J. Mol. Spectros., 1968, 28: 144.
- [15] Yin Jianhua, Gao Shuqin, Li Zuowei, et al. J. Raman Spectrosc., 2004, 35: 1042.
- [16] Tian Yanjie, Zhang Liuyang, Zuo Jian, et al. Analyti. Chim. Acta, 2007, 581: 154.
- [17] Bier K D, Jodl H J. J. Chem. Phys., 1987, 86(8): 4406.
- [18] Meister A G, Meister A G, Cleveland F F, et al. J. Am. J. Phys., 1943, 11(5): 239.
- [19] Mirone P. Spectrochim. Acta A, 1966, 22: 1897.
- [20] Li Dong-fei, Jiang Xiu-lan, Cao Biao, et al. J. Raman Spectrosc., 2010, 41: 776.

Study of Fermi Resonance by Means of Solution Concentration Variation

JIANG Xiu-lan^{1,2}, LI Dong-fei³, CHEN Yuan-zheng³, ZHOU Mi³, SUN Cheng-lin², YANG Guang³, LI Zuowei^{2,3*}, GAO Shu-qin³

1. School of Science, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China

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

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

Abstract The values of Raman scattering coefficients of some molecules in which Fermi resonance occurs vary with solution concentration variation. We measured the Raman spectra of some solvents such as CCl₄, CS₂, C₆H₆, etc by changing the concentration of the solutions ranging from 10% to 100% in volume. As a result, the authors obtained the general law of Fermi resonance. We found some weak Fermi resonance phenomena as well that the two bands of Raman spectrum shift asymmetrically and that the fundamental of overtone is tuned by Fermi resonance and moves towards the same direction with the overtone simultaneously, which is same as the results Bier K. D. obtained by means of high-pressure technique. By means of this method, the authors demonstrated the conclusion that only the fundamental in combinations which has the same symmetry as the fundamental involved in Fermi resonance directly can its intensity variation influence the Fermi resonance. In this article, the authors present a new method to study Fermi resonance. This method is valuable in the identification and the assignment of spectral lines of solutions, the determination of molecular configuration of enzyme, the discrimination of isomer, as well as the influences on the molecular structures and properties caused by hydrogen bond.

Keywords Fermi resonance; Raman spectra; Overtone; Combination

(Received Jul. 7, 2010; accepted Oct. 20, 2010)

* Corresponding author