

## 改变溶液折射率方法研究 Fermi 共振\*

杨健戈<sup>1)3)</sup> 孙成林<sup>2)</sup> 杨永波<sup>3)</sup> 高淑琴<sup>2)</sup> 姜永恒<sup>2)</sup> 里佐威<sup>1)2)†</sup>

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (吉林大学物理学院, 长春 130012)

3) (空军航空大学, 长春 130022)

(2011年4月18日收到; 2011年6月7日收到修改稿)

Fermi 共振现象在光谱分析中的谱线认证、归属有重要应用, 然而, 它蕴含的丰富物理规律、内容及研究方法亟待开发和研究. 本文提出了一种改变溶液折射率研究 Fermi 共振的方法, 该方法以 Onsager 电介质极化理论为依据, 利用分子在溶液中的 Raman 散射强度 (散射系数) 随溶液折射率的变化来研究 Fermi 共振规律. 该方法不仅能给出 Fermi 共振各参数间及与溶液折射率之间的关系, 而且发现了 Fermi 共振双峰的非对称移动、倍频的基频也受 Fermi 共振调谐等现象, 为全面认识 Fermi 共振规律提供了一种研究方法.

关键词: Fermi 共振, 折射率, Raman 散射

PACS: 78.30.-j, 78.40.-q

## 1 引言

Fermi 共振是分子基团之间的振动耦合和能量转移现象<sup>[1]</sup>. 最新研究表明: 不仅分子内存在着 Fermi 共振, 而且分子间由于配位等多种因素也存在着 Fermi 共振现象<sup>[2-5]</sup>. 研究 Fermi 共振不仅对物理学中的分子电子态、振动态相互耦合等研究有重要理论意义, 在生物、化学、材料科学研究中的谱线认证、归属、分子构象的确定及抗癌药物疗效考证等都有重要应用<sup>[6-13]</sup>.

溶剂效应研究一直是倍受国内外关注的课题. 很多化学反应及物理、生物过程是在溶液中进行的. 溶液中分子间的相互作用对溶质、溶剂分子的结构、性质都会产生影响.

迄今为止, 对溶液中的 Fermi 共振研究已有很多报道. 通过变换溶剂来研究 Fermi 共振已是一种成熟的研究方法<sup>[14]</sup>. 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, 从而对 Fermi 共振产生影响. 然而, 溶液中分子相互作用不仅会引起分子振动频率的变化, 也

会引起光谱强度的改变. Fini 等<sup>[15]</sup> 已从理论和实验两个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 (光谱强度) 会随其浓度降低而增加, 而高折射率分子则相反.

Fermi 共振现象的强弱, 在两 Fermi 双对称性相同条件下, 除与两固有 Fermi 峰能差 (频差  $\Delta_0$ ) 有关外, 还与两峰固有强度比 ( $R_0$ ) 密切相关. 当两峰强度比 ( $R$ ) 接近于 1 时<sup>[16]</sup>, Fermi 共振现象最明显, 即 Fermi 共振耦合系数最大. 因而, 我们通过改变溶液折射率, 进而改变 Fermi 共振分子光谱强度来研究 Fermi 共振规律是有理论依据的.

我们对  $\text{CS}_2$  分子在不同折射率溶液中的 Fermi 共振进行了研究. 通过  $\text{CS}_2$  在不同折射率溶剂中的变化和改变  $\text{CS}_2$  所在液体中的浓度, 对其伸缩振动  $\nu_1$  和弯曲振动  $\nu_2$  的倍频  $2\nu_2$ , 即  $\nu_1-2\nu_2$  间 Fermi 共振进行了研究. 结果表明, 改变分子所在溶液的折射率研究 Fermi 共振不仅可以获得 Fermi 共振规律, 还发现了其他方法不能发现的 Fermi 共振双峰不对称移动及  $\text{CS}_2$  的倍频  $2\nu_2$  的基频  $\nu_2$  也受  $\nu_1-2\nu_2$  Fermi 共振调谐等现象. 该方法是研究 Fermi 共

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974067) 资助的课题.

† E-mail: zuowei.li@163.com

振的一种新方法.

## 2 变换溶液折射率方法研究 Fermi 共振的理论依据

### 2.1 固有光谱强度比 $R_0$ 在 Fermi 共振耦合中的作用

Fermi 共振是发生在两个具有相同对称性振动之间的耦合和能量转移现象<sup>[1]</sup>. Bertran 从量子力学微扰理论出发, 推导出 Fermi 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)  $\Delta_0$ , 频差  $\Delta$  及耦合系数  $W$  之间的关系<sup>[7]</sup>:

$$R = \left\{ \left\{ \left[ \Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2} \right]^{1/2} R_0^{1/2} \pm \left[ \Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2} \right]^{1/2} \right\} / \left\{ \pm \left[ \Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2} \right]^{1/2} + \left[ \Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2} \right]^{1/2} R_0^{1/2} \right\}^{-1} \right\}^2, \quad (1)$$

从而

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

由 (1) 和 (2) 式不难看到, 两光谱固有强度比  $R_0$  对 Fermi 共振有重要影响. 在溶液中, 当参与 Fermi 共振的两固有光谱强度发生变化时, 即  $R_0$  发生变化, 自然会引起 Fermi 共振特性参数, 如两光谱强度比  $R$ , 频差  $\Delta$ , 耦合系数  $W$  等发生变化.

### 2.2 溶液折射指数对 Raman 散射系数 (光谱强度) 的影响

依据 Onsager 的电介质极化理论, Fini 等推导出分子在纯气体、溶液中的 Raman 散射系数之比为<sup>[15]</sup>

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

式中  $n, n_s$  分别为纯液体和溶液的折射率.  $S_s, S_g$  分别为分子在溶液中和气态下的散射系数.

对纯液体  $n = n_s$ , 则 (3) 式为

$$\frac{s_l}{s_g} = \frac{1}{n} \left[ \frac{n^2 + 2}{3} \right]^4, \quad (4)$$

$s_l$  为纯液体分子散射系数. 由 (3) 和 (4) 式可以得到:

$$\frac{s_s}{s_l} = \frac{n}{n_s} \left[ \frac{3}{\left(\frac{n}{n_s}\right)^2 + 2} \right]^4. \quad (5)$$

由 (5) 式可以看出分子纯液体与溶液中散射系数 (即散射强度) 不同.

(1), (2), (5) 式可以作为改变溶液折射率研究 Fermi 共振的理论依据.

## 3 实验

我们对  $\text{CS}_2$  分子在不同折射率溶剂中和在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中不同折射率溶液中  $\nu_1-2\nu_2$  Fermi 共振进行了研究.

试剂及仪器:  $\text{CS}_2, \text{C}_6\text{H}_6$  和其他溶剂 (分析纯) 从化学试剂商店购进. Raman 光谱仪为英国生产的 Renishaw InVia 型共聚焦 Raman 光谱仪. 所用显微镜物镜放大倍数为 20 倍, 数值孔径 0.40, 激发光波长为 514.5 nm, 积分时间 10 s, 激光功率 10.6 mW, 室温 (23 °C) 测量.

### 3.1 $\text{CS}_2$ 分子在 9 种不同折射率溶剂中的实验

将  $\text{CS}_2$  与乙醇、乙醚、丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇、1,2 二氯乙烷、三氯甲烷、吡啶等 9 种不同溶剂按体积比 1:1 混溶密闭静置 30 min, 将毛细管插入溶液中, 待液体吸附进毛细管后, 取出毛细管并用酒精棉将其外表面擦净, 然后用 Raman 光谱仪测量  $\text{CS}_2$  二元溶液的 Raman 光谱.

### 3.2 $\text{CS}_2$ 分子在 $\text{C}_6\text{H}_6$ 中不同浓度 (折射率) 的 Fermi 共振实验

按照  $\text{CS}_2$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$  两种溶液的不同体积比配置折射率分别为 1.51, 1.53, 1.54, 1.55, 1.57, 1.58, 1.59, 1.61, 1.62 的混合溶液. 折射率用 Abbe 折射仪测量. 用 Raman 光谱仪测量混合溶液的 Raman 光谱.

## 4 结果与分析

### 4.1 CS<sub>2</sub> 分子在 9 种不同折射率溶剂中的实验结果

测得的 CS<sub>2</sub> 在 9 种不同折射率溶剂中的 Raman 光谱如图 1 所示. 其主要的 Raman 谱线有  $\nu_1$  (656 cm<sup>-1</sup>),  $2\nu_2$  (796 cm<sup>-1</sup>) 分别是 CS<sub>2</sub> 的对称伸缩振动和弯曲振动倍频, 即为 CS<sub>2</sub> Raman 光谱中的 Fermi 共振双峰.

根据量子力学微扰理论, 发生 Fermi 共振的两振动能级间耦合对应于波函数间的微扰. Bertran 和 Serna 推导了两振动能级之间的耦合系数  $W$ , 非谐力常数  $K$ , 原和频 (倍频) 与基频之间的能级差  $\Delta_0$ , 发生 Fermi 共振后的两能级差  $\Delta$  以及两 Raman 光谱强度比  $R$  之间的各参数关系如下 [7]:

$$\Delta = (\Delta_0^2 + 4W^2)^{1/2}, \quad (6)$$

$$R = \frac{I_a}{I_f} = \frac{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}, \quad (7)$$

$$K = -\frac{\Delta\sqrt{2R}}{R+1}, \quad (8)$$

(7) 式中  $I_a$  为发生 Fermi 共振后基频 (允许跃迁) 的光谱强度,  $I_f$  为发生 Fermi 共振后和频 (倍频) 的光谱强度. 由 (7) 式不难看出, 可以根据所测量的 Raman 光谱图的光谱强度  $I_a$  和  $I_f$  以及能级差  $\Delta$ , 计算出两振动的耦合系数  $W$  及非谐力常数  $K$ , 根据 (6) 式可计算出固有频率差  $\Delta_0$ , 进而能计算出发生 Fermi 共振的某一未知固有频率. 本文对 Fermi 共振性质参数特性关系的讨论, 只涉及发生 Fermi 共振基团的固有频率, 并没涉及其固有强度, 然而这种处理方法和结果被广泛认同和应

用 [16]. 在 CS<sub>2</sub> Fermi 共振中,  $\nu_1$  和  $2\nu_2$  频率共同决定  $\Delta_0$ , 即决定  $W$ ,  $\Delta$ ,  $R$  和  $K$  等特性参数. 在不同溶剂中的 Fermi 共振各参数列于表 1.

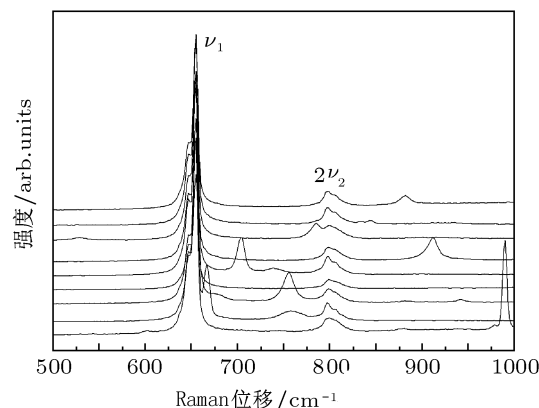


图 1 CS<sub>2</sub> 在 9 种不同折射率溶剂中的 Raman 光谱 (从上向下: 乙醇、乙醚、丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇、1.2 二氯乙烷、三氯甲烷、吡啶)

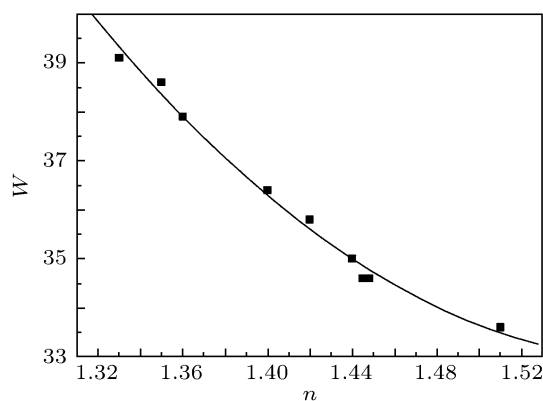


图 2 耦合系数  $W$  与溶剂折射率  $n$  的关系图 (从左向右: 乙醇、乙醚、丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇、1.2 二氯乙烷、三氯甲烷、吡啶)

表 1 不同溶剂中的 Fermi 共振各参数

溶剂	$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$2\nu_2/\text{cm}^{-1}$	强度比 $R$	频差 $\Delta/\text{cm}^{-1}$	折射率 $n$	耦合系数 $W/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_0/\text{cm}^{-1}$
乙醇	655.1	799.5	11.6	144.4	1.33	39.1	121.5
乙醚	655.1	799.1	11.8	144	1.35	38.6	121.6
丙酮	655.1	798.9	12.3	143.8	1.36	37.9	122.3
四氢呋喃	655.1	798.1	13.4	143	1.4	36.4	123.1
二氯甲烷	655.1	797.9	13.9	142.8	1.42	35.8	123.6
甲醇	655.1	797.5	14.5	142.4	1.44	35.0	124.0
1.2 二氯乙烷	655.1	797.5	14.8	142.4	1.445	34.6	124.4
三氯甲烷	655.1	797.5	14.8	142.4	1.448	34.6	124.4
吡啶	655.1	796.3	15.6	141.2	1.51	33.6	124.2

图 2 为耦合系数  $W$  与溶剂折射率  $n$  的关系图, 从图中可以看出, 耦合系数  $W$  随折射率的增加而减小.

由表 1 和图 2 不难看出  $\text{CS}_2$  分子在不同折射率溶剂中其 Fermi 共振各参数关系不同, 耦合系数随折射率的增加而减少.

### 4.2 $\text{CS}_2$ 分子在 $\text{C}_6\text{H}_6$ 中不同体积比溶液折射率的 Fermi 共振实验结果

测得不同体积比溶液折射率的  $\text{CS}_2$  Raman 光谱如图 3 所示.

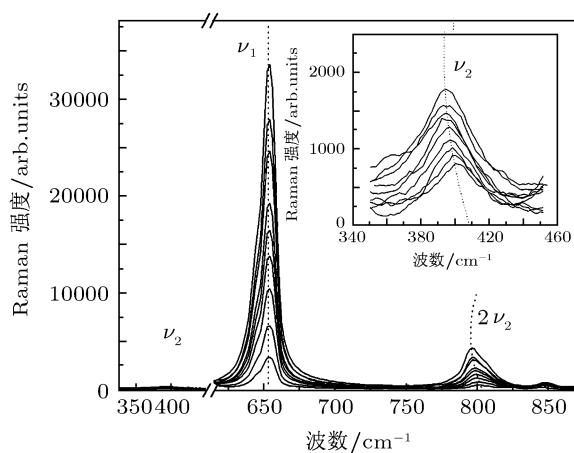


图 3  $\text{CS}_2$  分子在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中不同溶液折射率下的 Raman 光谱 (从下向上折射率分别为 1.51, 1.53, 1.54, 1.55, 1.57, 1.58, 1.59, 1.61, 1.62)

由图 1 应用 Bertran 方程求得不同折射率下  $\text{CS}_2$  的  $\nu_1$ - $2\nu_2$  Fermi 共振各特性参数如表 2.

由表 2<sup>[17]</sup> 可以看出, 随  $\text{CS}_2$  在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中的溶液折射率  $n_s$  不同, Fermi 共振各特性参数不同. 由图 3 明显观察到两 Fermi 峰并非对称移动,  $\nu_1$  基本不变化,  $2\nu_2$  随溶液折射率不同而发生较大移动, 基频  $\nu_2$  受  $\nu_1$ - $2\nu_2$  Fermi 共振的调谐而与  $2\nu_2$  同向移动 (图 4). 这两种现象在其他方法研究中尚

未见报道.

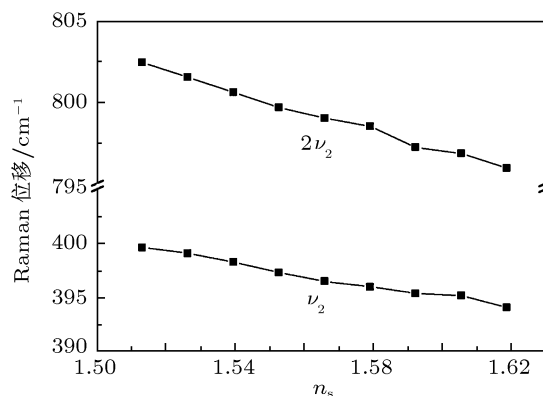


图 4  $\nu_2$  和  $2\nu_2$  同向移动

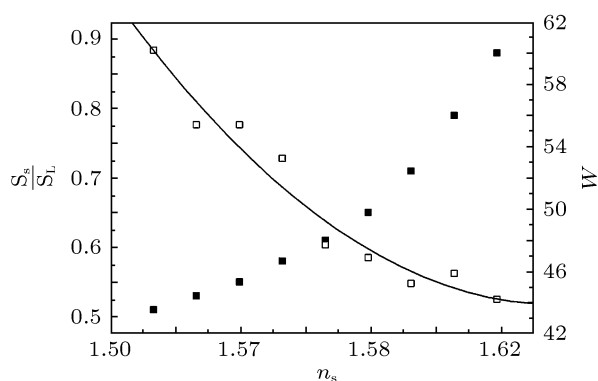


图 5 散射系数  $\frac{S_s}{S_L}$  (■)、耦合系数  $W$  (□) 与溶液折射率  $n_s$  的关系

由以上结果可以得到结论:  $\text{CS}_2$  在不同折射率溶液中由于散射系数 (散射强度不同) 引起  $\nu_1$ - $2\nu_2$  Fermi 共振变化<sup>[17]</sup>. 图 5 为  $\text{CS}_2$  在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中,  $\nu_1$  ( $656 \text{ cm}^{-1}$ ) Raman 线散射系数 (散射强度)  $S_s/S_L$ ,  $\nu_1$ - $2\nu_2$  Fermi 共振耦合系数  $W$  与随溶液折射率  $n_s$  的关系. 图 5 中耦合系数  $W$  与溶液折射率  $n_s$  的关系与图 2 是基本相同的. 即  $\nu_1$ - $2\nu_2$  Fermi 共振耦合系数  $W$  随溶液折射指数  $n_s$  增加而减小.

表 2 不同折射率下  $\text{CS}_2$  的  $\nu_1$ - $2\nu_2$  Fermi 共振各特性参数

$n_s$	1.51	1.53	1.54	1.55	1.57	1.58	1.59	1.61	1.62
$R$	3.73	4.08	4.77	5.22	7.07	7.24	7.39	7.41	8.14
$\Delta/\text{cm}^{-1}$	147.4	146.7	146.4	145	144.8	143.6	143.4	141.8	141.7
$W/\text{cm}^{-1}$	60.18	55.43	55.41	53.26	47.71	46.89	45.92	45.89	44.23
$K_{122}/\text{cm}^{-1}$	85.11	78.39	78.37	75.32	67.47	66.31	64.95	64.90	62.55
$\nu_1/\text{cm}^{-1}$	654.2	654.2	654.2	654.2	654.2	654.2	654.2	654.2	654.2
$2\nu_2/\text{cm}^{-1}$	802.4	801.5	800.6	799.7	799.0	798.5	797.2	796.8	795.9
$\nu_2/\text{cm}^{-1}$	399.6	399.1	398.3	397.3	396.5	396.0	395.4	395.2	394.1

## 5 结论

改变 Fermi 共振分子所在溶液的折射率可以作为研究 Fermi 共振的一种方法. 它的理论依据是折射率不同可以改变 Fermi 共振的双峰固有强

度比. 该方法不仅可以获得不同折射率溶液中分子的 Fermi 共振各特性参数关系, 还能发现一些 Fermi 共振的非对称移动、倍频的基频受 Fermi 共振调谐等现象.

- 
- [1] Gao S Q, He J N, Li R F, Zuo J, Li Z K, Huang B K, Li Z W 2007 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **27** 2042 (in Chinese) [高淑琴, 贺家宁, 李荣福, 左剑, 李兆凯, 黄保坤, 里佐威 2007 光谱学与光谱分析 **27** 2042]
- [2] Garcia V R, Hirata S, Yagi K, Yagi K, Hirao K, Taketsugu T, Schweigert I, Tasumi M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 124303
- [3] Barnes G L, Sibert E L 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **249** 78
- [4] Merajver S D, Lapidus C, Wunder S L 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 3344
- [5] Ishibash Y, Mishina T, Nakahara 2006 *J. Phys. Stat. Sol. B* **243** 1159
- [6] Bertran J F, Torres B L S, Felix D F, Lokshin B 1988 *J. Raman Spectrosc.* **19** 33
- [7] Bertran J F, Serna B L 1989 *J. Raman Spectrosc.* **20** 419
- [8] Stride J A, Dallin P H, Jayasooriya U A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 2747
- [9] Aoki K, Yama W H, Sakashita M 1995 *Science* **268** 1322
- [10] Bolduan F, Hochheimer H D, Jodl H J 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 6997
- [11] Jiang X L, Li D F, Chen Y Z 2011 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **3** 1270
- [12] Jiang X L, Li D F, Sun C L 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 053301
- [13] Li D F, Jiang X L, Cao B, Li Z W 2010 *J. Raman Spectrosc.* **41** 776
- [14] Bertran J F, Ballester L, Dobrihalova L 1965 *Spectrochimica Acta* **21** 1765
- [15] Fini G, Mirone P, Patella P 1968 *J. Mol. Spectrosc.* **28** 144
- [16] Bertran J F, Ballester L, Dobrihalova L, Sanchez N, Arrieta R 1968 *Spectrochim. Acta* **24A** 1765
- [17] Cao B, Zuo J, Li Z W, Ouyang S L, Gao S Q, Lu G H, Jiang Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3538 (in Chinese) [曹彪, 左剑, 里佐威, 欧阳顺利, 高淑琴, 陆国会, 姜永恒 2009 物理学报 **58** 3538]

# Study of Fermi resonance using the method of varying solution refractive index \*

Yang Jian-Ge<sup>1)3)</sup> Sun Cheng-Lin<sup>2)</sup> Yang Yong-Bo<sup>3)</sup> Gao Shu-Qin<sup>2)</sup>  
Jiang Yong-Heng<sup>2)</sup> Li Zuo-Wei<sup>1)2)†</sup>

1) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Changchun 130012, China*)

2) (*College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China*)

3) (*Air Force Aviation University, Changchun 130022, China*)

(Received 18 April 2011; revised manuscript received 7 June 2011)

## Abstract

Fermi resonance (FR) plays an important role in the spectral line identification and assignment in spectral analysis. It contains a wealth of physical laws which are urgently needed for research. In the present paper, we propose a new method of varying the refractive index of the solution to study the FR, which is based on the model of Onsager. The basic principle of this method is to use Raman scattering intensity (Raman scattering coefficient) changing with the refractive index of solution to study the FR. With this method we not only can give the relationship between the FR parameters and the refractive index of solution, but also find new spectrum phenomena (including the asymmetric shift of Fermi doublet and the FR tuned fundamental frequency of the overtone). In this article we provide a new research method to study the FR.

**Keywords:** Fermi resonance, refractive index, Raman scattering

**PACS:** 78.30.-j, 78.40.-q

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974067).

† E-mail: zuowei\_li@163.com