

# CS<sub>2</sub> 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中的弱费米共振特性及 对 Bertran 公式修正\*

曹 彪 左 剑 里佐威<sup>†</sup> 欧阳顺利 高淑琴 陆国会 姜永恒

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130023)

(2008 年 7 月 24 日收到, 2008 年 11 月 24 日收到修改稿)

通过测量 CS<sub>2</sub> 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中不同浓度的拉曼光谱, 观察到了纯 CS<sub>2</sub> 与溶液中的  $v_1-2v_2$  费米共振明显不同. 用 Bertran 方程, 计算了费米共振特性参数. 结果表明, 随着 CS<sub>2</sub> 浓度降低, 两光谱强度比  $R = I_{v_1}/I_{2v_2}$  减小, 耦合系数  $W$  增加, 其他参数  $\Delta$ ,  $K_{122}$  等也发生相应变化. 分析表明这是由于 CS<sub>2</sub> 的  $v_1^0$  谱线的散射系数随在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中浓度变化所致. 实验中还观察到  $v_1^0$  和  $2v_2^0$  谱线并非对称移动. 对 Bertran 理论进行了修正, 使其可以更好地解释这种弱费米共振(两费米共振峰非对称移动). 对溶液分子谱线认证和使用费米共振微观理论有参考价值.

关键词: 拉曼光谱, 费米共振, 溶剂效应, 二硫化碳

PACC: 7830C, 7840D

## 1. 引 言

费米共振是一种广泛存在于分子内和分子间的分子振动耦合和能量转移现象<sup>[1-4]</sup>. 分子内的费米共振现象是由某一基团的基频和另一基团的组频或某两个基团的和频发生耦合而产生的. 费米共振现象的研究对分子研究中的谱线认证、归属有重要参考价值<sup>[5-7]</sup>. 费米共振的特征是发生费米共振峰的两峰强度比和两个频率的差产生变化. 费米共振现象的强弱, 不仅与两固有振动频率差  $\Delta_0$  有关, 还与固有振动光谱强度比有关. 通常, 两固有振动频率差和两固有振动光谱强度差越小, 费米共振现象也就越明显, 即振动耦合系数越大, 两峰强度比越是接近 1<sup>[8]</sup>, 两共振峰对称相互远离.

本文测量了 CS<sub>2</sub> 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中不同浓度下的拉曼光谱, 观察到溶液中的 CS<sub>2</sub> 的  $v_1-2v_2$  费米共振与纯 CS<sub>2</sub> 的不同. 即随着浓度变化, 频率间隔  $\Delta$ 、两峰强度比  $R$  等参数也都发生变化. 此外, 我们还观察到随 CS<sub>2</sub> 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中浓度的变化, 两费米共振能级差(频差)随之变化(两振动光谱之间距离  $\Delta$  变化), 但  $v_1$  的峰位(频率)几乎不发生变化, 只有  $2v_2$  变化.

而被广泛应用的 Bertran 理论并不能对此现象进行解释. 本文通过对 Bertran 理论进行修正后, 理想地解释了 CS<sub>2</sub> 溶液的这种弱费米共振现象.

## 2. 实 验

实验中所用的溶液 CS<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 均为分析纯(A.R.). 按照 CS<sub>2</sub> 和 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 两种溶液的体积比分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 配成混合溶液. 拉曼光谱仪为 Renishaw inVia 型, 激发光波长为 514.5 nm, 激光功率为 4.5 mW, 物镜放大倍数为 20 倍, 积分时间为 10 s, 积分次数为 1 次.

## 3. 实验结果及分析

### 3.1. 实验结果

图 1, 图 2 为室温条件下测得的 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中不同体积浓度下 CS<sub>2</sub> 的拉曼光谱, 其主要拉曼谱线有  $v_1$  ( $655\text{ cm}^{-1}$ )、 $2v_2$  ( $796\text{ cm}^{-1}$ ), 分别是 CS<sub>2</sub> 的对称伸缩振动和弯曲振动倍频. CS<sub>2</sub> 拉曼光谱中的  $655\text{ cm}^{-1}$

\* 国家自然科学基金(批准号: 10774057)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: caobiaogzl@sina.com

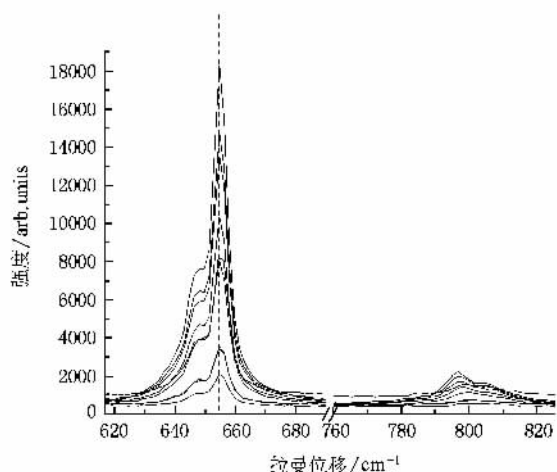


图1 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中不同浓度 CS<sub>2</sub> 的拉曼光谱(随着 CS<sub>2</sub> 浓度降低, 谱线强度变弱)

和 796 cm<sup>-1</sup> 为费米共振双峰. 从图 1 2 可以看出, 随着 CS<sub>2</sub> 浓度的降低, 796 cm<sup>-1</sup> 处的谱线向高波数方向移动, 而 655 cm<sup>-1</sup> 处的谱线并没有发生频移. Bertran 提到的费米共振是指发生共振的两能级相对于某一中心点对称地向相反方向移动, 而图 1 中的拉曼谱线非对称移动的费米共振现象用这一理论则

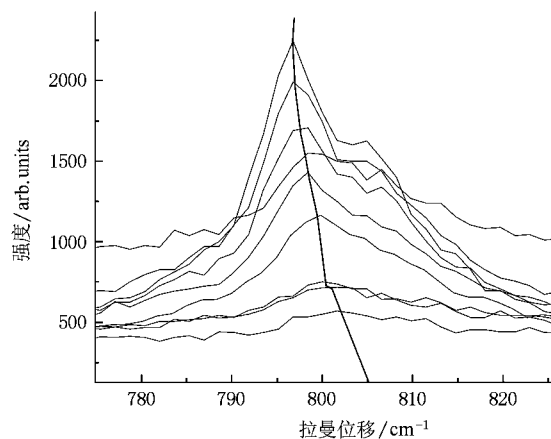


图2 2v<sub>2</sub> 处谱线的放大图

无法解释, 而本文对此现象给出了一个合理的解释.

### 3.2. Bertran 理论及其计算结果分析

Bertran 等人用量子力学近简并态微扰理论推导出费米共振中各个参数之间的关系, 发生费米共振的两能级  $E_+^0$  和  $E_-^0$ , 发生费米共振后成为  $E_+$  和  $E_-$ . 推导后, 可得到发生费米共振后的两振动光谱强度比为<sup>[8]</sup>

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

式中,  $R_0$  为两振动固有强度(没有发生费米共振)比. 在本研究中忽略 CS<sub>2</sub> 的弯曲振动基频  $v_2^0$  的第一谐波  $2v_2^0$  的固有强度(这是与 CS<sub>2</sub> 的伸缩振动  $v_1^0$  相比较条件下)的情况下, 这时  $R_0 = I_{655}^0/I_{796}^0 \rightarrow \infty$ , 对 CS<sub>2</sub> 的  $v_1-2v_2$  费米共振中的耦合系数  $W$ 、非谐力常数  $K_{122}$ 、频率间隔  $\Delta$ 、强度比  $R$ 、固有频率差  $\Delta_0$ , 有以下关系<sup>[8,9]</sup>:

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

$$R = \frac{I_{v_1}}{I_{v_2}} = \frac{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}, \quad (3)$$

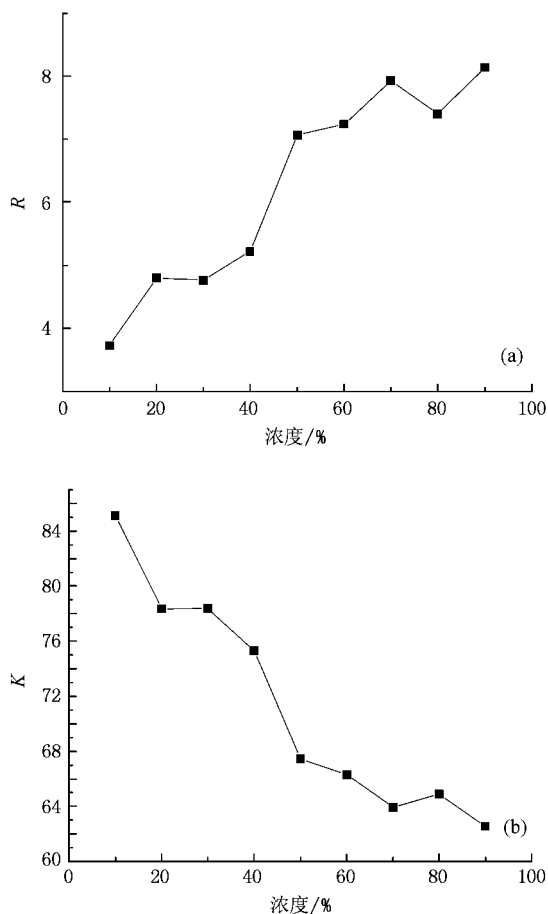
$$K_{122} = \frac{-(\Delta(2R)^{1/2})}{(R+1)}. \quad (4)$$

由图 1 中获得的 CS<sub>2</sub> 中的  $R$ 、 $\Delta$ (cm<sup>-1</sup>), 用方程 (2)、(3)(4) 计算得出  $W$ (cm<sup>-1</sup>),  $K_{122}$ (cm<sup>-1</sup>) 各个数值, 列在表 1 中.

我们用 Origin 软件对 CS<sub>2</sub> 的  $v_1$  及  $2v_2$  的谱带进行强度积分, 进而获得两峰的强度比  $R = I_{v_1}/I_{2v_2}$ , 由表 1 可以看出随着 CS<sub>2</sub> 在苯中浓度变化,  $\Delta$ ,  $R$ ,  $W$ ,  $K_{122}$  等都随之变化(图 3(a))(b)).

表1 不同浓度下 CS<sub>2</sub> 的  $v_1-2v_2$  的费米共振特性参数

浓度/%	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$R$	3.73	4.80	4.77	5.22	7.07	7.24	7.93	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	55.41	55.41	53.26	47.71	46.89	45.22	45.89	44.23
$K_{122}/\text{cm}^{-1}$	85.11	78.36	78.37	75.32	67.47	66.31	63.95	64.9	62.55

图3 (a)  $R$  与浓度的关系 (b)  $K$  与浓度的关系

### 3.3. 实验结果分析

#### 3.3.1 不同浓度下 CS<sub>2</sub> 散射系数不同是引起费米共振变化的主要因素

由表 1 和图 3 可看出,在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中 CS<sub>2</sub> 的  $v_1-2v_2$  费米共振与纯 CS<sub>2</sub> 的费米共振相比发生了较

表 2  $S_s/S_1, W$  与浓度的关系

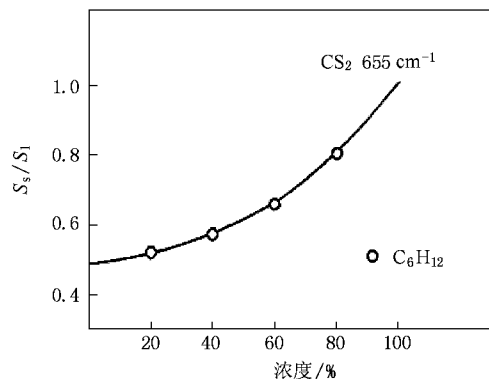
CS <sub>2</sub> 浓度/%	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$S_s/S_1$	0.51	0.53	0.55	0.58	0.61	0.65	0.71	0.79	0.88
$W/\text{cm}^{-1}$	60.18	55.41	55.41	53.26	47.71	46.89	45.22	45.89	44.23

由表 2 数据做散射系数  $S_s/S_1$  与耦合系数的关系如图 5. 由图 5 明显观察到随 CS<sub>2</sub> 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中浓度不同,引起  $v_1$  散射系数不同,随散射系数减小,  $v_1$  与  $2v_2$  的强度比  $R_0$  增加,而使耦合系数增加.

#### 3.3.2 Bertran 理论修正及其对弱费米共振现象的解释

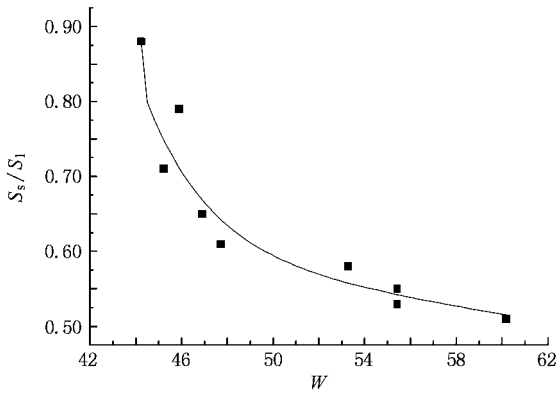
由 3.4.1 可知, Bertran 用量子力学微扰理论总结出反映费米共振理论的模型,给出了(1)(2),

大变化,  $\Delta, K_{122}, R$  都增加,而  $W$  减小. 但是,在溶液中随着 CS<sub>2</sub> 浓度的降低,  $R$  减小,  $\Delta, K, W$  增加,我们认为这种现象是 CS<sub>2</sub> 溶质与 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 溶剂分子间相互作用的结果,即溶剂效应所引起的. 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中, CS<sub>2</sub> 的伸缩振动  $v_1^0$  光谱强度很大,受 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 溶剂影响大,强度随浓度变化大,而弯曲振动  $v_2^0$  强度本来就很小,又基本不受 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 溶剂影响,因而  $v_1^0$  的强度  $I_{v_1^0}$  与  $2v_2^0$  强度  $I_{2v_2^0}$  的比  $R_0$  随浓度变化很大,由方程(1)(2)可知,会引起费米共振发生很大变化. 文献[10]以 Onsager 理论为依据,提出了内部场理论,对不同浓度下二元溶液的拉曼光谱强度进行了很好的解释,给出了 CS<sub>2</sub> 的  $v_1^0$  (655 cm<sup>-1</sup>) 拉曼线在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中浓度变化与相对强度变化的关系(见图 4).

图 4 CS<sub>2</sub> 的  $v_1^0$  谱线在溶剂中的散射系数与纯液体中散射系数的相对值与浓度关系图

由图 4, 我们获得 CS<sub>2</sub> 在 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中不同浓度下散射系数(相对拉曼光谱强度)值. 再由表 1 的不同浓度下耦合系数  $W$  (cm<sup>-1</sup>) 值, 列于表 2 中.

(3)(4) 方程. 由表 1 和方程(2)可以看出, 随着 CS<sub>2</sub> 浓度的降低, 耦合系数  $W$  变大, 从而导致发生费米共振之后的频率差  $\Delta$  变大. Bertran 理论给出的结果都是建立在发生费米共振后的能级相对于固有能级发生对称移动的基础上的. 但是, 我们发现在 CS<sub>2</sub> 和 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 以不同浓度混合后溶液的费米共振拉曼光谱中, 光谱强度很大的  $v_1$  频移很小(几乎无变化), 而光谱强度相对较小的  $2v_2$  频移很大, 此结果并不是

图5 S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>, W 与 CS<sub>2</sub> 在苯中浓度的关系图

Bertran 理论中所说的对称移动,而是非对称移动.我们认为其原因主要是,当发生费米共振的两谱线强

度和频率都相差很大时,非谐力势能将会使两能级的重心发生偏移,而且随着浓度的增大,非谐力势也逐渐增大,所以能级重心  $\bar{E}$  偏移量也增大.由此导致了 655 cm<sup>-1</sup> 的谱线不发生频移,而 796 cm<sup>-1</sup> 处的谱线随着 CS<sub>2</sub> 浓度的降低,则会向高波数方向移动,其理论模型如图 6 所示.由图 6 我们可以看出非谐力势  $H'_{++}$  和  $H'_{--}$  的变化导致了能级重心的移动,从而使固有能级  $E_+$  和  $E_-$  产生了频移.而发生费米共振后的能级是相对于固有能级对称的向相反方向移动,所以  $H'_{++}$  的变化可能导致了其中一能级  $E_+$  没有发生频移,而  $E_-$  发生频移.为了讨论方便,本文假设  $H'_{++}$  和  $H'_{--}$  相等,如果  $\nu_1$  谱线 ( $E_+$ ) 不发生频移,则  $H'_{++}$  等于  $2\nu_2$  谱线 ( $E_-$ ) 频移的一半,计算得出的  $H'_{++}$  见表 3.

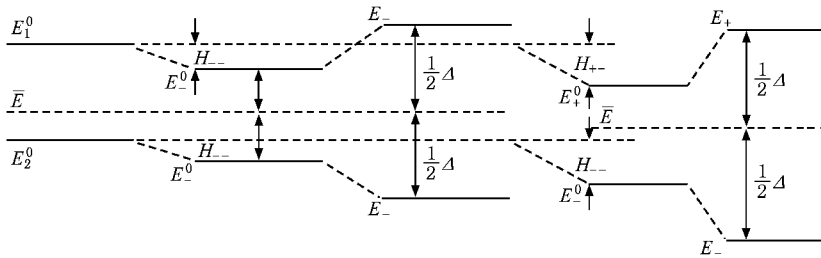


图6 费米共振关系的能级图

表3 频率变化和  $H'_{++}$  与浓度的关系

浓度/%	10	20	30	40	50	60	70	80	90
频率变化/cm <sup>-1</sup>	6	5.3	5.0	3.6	3.4	2.2	2	0.4	0.3
$H'_{++}$ /cm <sup>-1</sup>	3	2.7	2.5	1.8	1.7	1.1	1	0.2	0.2

把表 3 中各浓度下的  $H'_{++}$  带入能级公式

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} [(E_+^0 + H'_{++}) + (E_-^0 + H'_{--})] \pm \frac{1}{2} \Delta,$$

就可以得出 655 cm<sup>-1</sup> 处谱线不发生频移,只有  $2\nu_2$  谱线发生频移的结果.

## 4. 结 论

溶液中分子的费米共振不同于纯液体的费米共

振.不仅溶剂效应导致的固有振动频率发生变化能使费米共振发生变化,溶剂效应引起的基团振动光谱强度(散射系数)变化同样能使费米共振发生变化.费米共振的强弱不仅与发生费米共振的两振动频率差有关,也与其强度差有关.当两振动基团频率差、强度差都较大时,弱费米共振现象应该通过引入非谐力势  $H'_{++}$  和  $H'_{--}$  对 Bertran 理论进行修正,然后给予解释.

- [1] Garcia V R, Hirata S 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 124303  
 [2] Barnes G L, Edwin L S 2008 *Journal of Molecular Spectroscopy* **249** 78  
 [3] Merajver S D, Lapidus C 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 3344

- [4] Ishibashi Y, Mishina T, Nakahara J 2006 *Phys. Stat. Sol. (b)* **243** 1159  
 [5] Chakraborty T, Rai S N 2006 *Spectrochimica Acta Part A* **65** 406  
 [6] Kondratyuk P 2005 *Spectrochimica Acta Part A* **61** 589

- [ 7 ] Michael E K , Lin X 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 5821  
*Spectroscopy and Spectral Analysis* **27** 2042 ( in Chinese ) [ 高淑琴、  
 [ 8 ] Bertran J F , Ballester L , Dobrihalova L 1968 *Spectrochimica Acta*  
**24A** 1765  
 贺家宁、李荣福、左 剑、李兆凯、曹 彪、里佐威 2007 光  
 谱学与光谱分析 **27** 2042 ]  
 [ 9 ] Gao S Q , He J N , Li R F , Zuo J , Li Z K , Cao B , Li Z W 2007 [ 10 ] Tini G 1968 *J. Mol. Spec.* **28** 144

## Amendment to bertran equation and the weak Fermi resonance characteristic of CS<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> \*

Cao Biao Zuo Jian Li Zuo-Wei† Ouyang Shun-Li Gao Shu-Qin Lu Guo-Hui Jiang Yong-Heng

( State Key Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130023 , China )

( Received 24 July 2008 ; revised manuscript received 24 November 2008 )

### Abstract

The Raman spectra of CS<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> is measured and the Fermi resonance of  $v_1-2v_2$  in solution and in pure CS<sub>2</sub> is obviously different. The characteristic parameters are calculated by Berttern equation. It was found that with the concentration of CS<sub>2</sub> declining the ratio of the spectral intensity (  $R = I_{655}/I_{796}$  ) decreases and the coupling coefficient (  $W$  ) raises , and the other parameters also change correspondingly. The analysis shows that dissipation coefficient of  $v_1^0$  of CS<sub>2</sub> is affected by the concentration of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> . Asymmetric frequency shift of  $v_1^0$  and  $2v_2^0$  are observed in experiment , which is explained by amending the Bertran theory. This report has reference value for the molecule spectrum certification and the understanding and use of Fermi resonance theory.

**Keywords** : Raman spectrum , Fermi resonance , solvent effect , carbon disulfide

**PACC** : 7830C , 7840D

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10774057 ).

† E-mail : caobiaogzl@sina.com