

高压拉曼光谱方法研究联苯分子费米共振*

周密 李占龙 陆国会 李东飞 孙成林[†] 高淑琴 里佐威

(超硬材料国家重点实验室, 物理学院, 吉林大学, 长春 130012)

(2010年7月23日收到; 2010年8月1日收到修改稿)

测量了0—15 GPa压强下联苯分子的拉曼光谱. 结果表明, 随压强增加, 分子内和分子间 π - π 共轭和离域效应增强, 谱线的绝对强度变大、蓝移. 联苯分子的两费米共振谱线强度比 R_{ν_a} 减少, 频率差 Δ 增加, 当压强为8 GPa时, 费米共振现象消失, 利用 Betran 理论得出了固有频率差 Δ_0 和耦合系数 ω 随压强的变化关系, 通过高压下相变进行了解释, 并探讨了高压下费米共振耦合变弱的机理.

关键词: 联苯, 费米共振, 高压, 拉曼光谱

PACS: 07.35.+k, 33.20.Fb

1. 引言

费米共振是分子基团间的振动耦合和能量转移现象. 对其研究不仅在物理学中的分子电子态、振动态及其相互耦合有重要理论意义^[1,2], 而且在材料、生物、化学研究中的谱线认证、归属、分子构象的确定等方面有重要应用^[3,4]. 压强是改变分子结构的有效手段, 高压下的费米共振研究对高压下分子结构、性质、相变研究, 及地质学中的包裹体压力测定都有重要的应用前景^[5].

随着有机光电二极管和激光器的迅猛发展^[6,7], 聚苯化合物在光电器件方面的应用备受关注, 振动光谱可以给出丰富的分子空间构象信息, 对于此类聚合物, 拉曼光谱的研究主要集中在 1020 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近的三个谱带, 它们分别对应于C—H面内弯曲, C—C环间伸缩和芳香环的环伸缩振动^[8]. 而 1600 cm^{-1} 处的双峰正是由分子内费米共振的谱带. 我们已经利用高压拉曼光谱方法获得了压强对苯分子的费米共振影响^[9]. 本文在此基础上研究了联苯分子费米共振各参数随压强的变化规律, 讨论了各参数随压强变化与相变的关系, 并对分子内和分子间 π 共轭和离域效应

对分子内费米共振效应的影响进行了探讨. 本研究利用静水压做为改变分子间相互作用的参数, 在不改变材料化学组分的前提下压力可以改变分子之间的距离并且调控共轭分子间的结构和电子特性, 这种方法可以连续地改变结构优于化学取代方法; 我们利用拉曼光谱方法获得高压分子内和分子间结构变化的信息. 并且也是利用高压下分子内费米耦合变弱现象判断费米共振效应的一种方法.

2. 实验

联苯为光谱纯(σ -aldrich), 高压样品池为Mao-Bell 金刚石压机(DAC), 两金刚石砧面直径为 $500\text{ }\mu\text{m}$. $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚的T301钢片预压到 $80\text{ }\mu\text{m}$, 然后钻 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的孔, 联苯和红宝石(直径约 $10\text{ }\mu\text{m}$)装入样品池. 每次加压都静置样品几分钟然后进行拉曼光谱测量. 样品池内的压力通过红宝石荧光测定. 所有拉曼光谱在Renishaw inVia型显微共聚焦拉曼光谱仪上测量, 激发光源波长为 514.5 nm (Spectra Physics 160M argon ion laser), 并通过50倍物镜背向散射. 激光功率为 12 mW 积分时间为 30 s . 实验前拉曼光谱仪通过 $\text{Si } 520\text{ cm}^{-1}$ 拉曼线定标. 所有的测量都在室温下进行.

* 国家自然科学基金(批准号:10974067), 吉林省科技厅项目(批准号:20090534, 20101508), 吉林大学科学前沿与交叉学科创新项目(批准号:200903322), 吉林大学青年教师创新项目(批准号:201001007), 吉林大学研究生创新基金(批准号:20101055)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: mzhou@jlu.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. 联苯的振动光谱归属, 探讨费米共振处的拉曼归属

联苯分子是由两个苯环通过单键连接在一起的, 两个苯环平面之间的二面角取决于分子 π - π 共轭效应与空间位阻作用的平衡, 通过 X 射线衍射和中子散射等间接方法可以得出两个苯环之间的二面角的数值. 气态下联苯两个苯环平面二面角为 $\sim 44^\circ$ ^[10], 而在溶液中二面角为 $\sim 25^\circ$ — 35° 范围内^[11,12]. 该二面角可以通过改变温度和压强进行调控.

图 1 为室温常压下苯和联苯的拉曼光谱图. 苯具有 D_{6h} 分子点群对称性, 其拉曼光谱各谱带的归属已经非常完善, 根据 Wilson 命名的符号系统^[13], 610 cm^{-1} 为具有 E_{2g} 对称的环扭曲振动 ν_6 , 992 cm^{-1} 为全对称 (A_g) 环呼吸振动 ν_1 , 1600 cm^{-1} 附近的双峰归属于基频 ν_8 和 $\nu_1 + \nu_6$ 的费米共振. 比较联苯和苯的拉曼光谱, 可以看出联苯具有比苯更丰富的谱线数量, 如 $246, 328, 1270\text{ cm}^{-1}$ 等谱线, 246 和 328 cm^{-1} 为联苯分子内苯环和苯环之间的弯曲和伸缩振动, 1270 cm^{-1} 为联苯分子内两个苯环之间单键的伸缩振动. 与苯相似, 联苯分子在 $608, 1000$ 和 1600 cm^{-1} 附近也存在相似强度的谱线, 这些谱线的归属问题也一直是热门问题被讨论了多年, 如低频和高频的谱线分别被归属为 B_{3g} 和 A_g 的基频^[14], 但是它们也被认为是 A_g 对称性的基频^[15], 然而更多的人认为此双峰为 1600 cm^{-1} 处全对称振动的基频与某两个谱带合频或倍频的费米共振组合^[16-18]. 通过

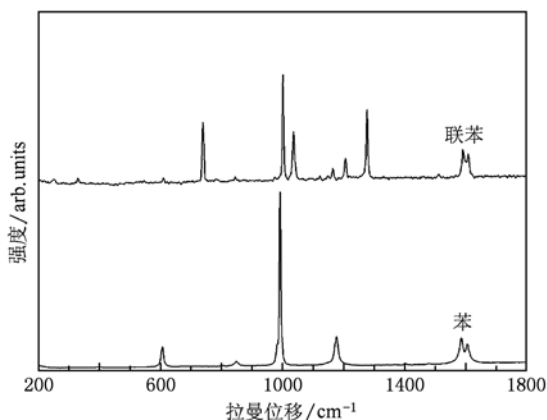


图 1 苯与联苯的拉曼光谱图

比较和分析不同苯环取代基的对位多联苯体系的拉曼光谱, 得出了此处的双峰最合理的解释就是费米共振现象. 与苯相仿, 此处的拉曼峰分别用 ν'_6 , ν'_1 和 ν'_8 . 发生费米共振的条件是两个振动具有相近的频率和相同的振动对称性, 对于联苯分子, 分子内两个苯环之间的二面角的不同, 分子的对称性也不同, 当二面角 $T = 0^\circ$ 时, 联苯分子具有 D_{2h} 对称性, 当 $0^\circ < T < 90^\circ$ 时, 分子具有 D_2 对称性, 当 $T = 90^\circ$ 时, 分子具有 D_{2d} 对称性, 根据实验和理论模拟可以得出联苯在溶液和常温常压固态的二面角 $0^\circ < T < 90^\circ$, 在低温和高压环境下, $T \gg 0^\circ$, 因此可以对 D_2 和 D_{2h} 对称性的联苯分子展开分析.

表 1 联苯的 ν'_6 , ν'_1 和 ν'_8 基频实验频率和对称性关系

	D_2 对称性	D_{2h} 对称性	实验频率/ cm^{-1}
ν'_6	B_1	B_{1u}	608
ν'_1	B_1	B_{1u}	1000
ν'_8	A	A_g	1589

因此从对称性角度可以看出, $B_1 \times B_1 = A$, $B_{1u} \times B_{1u} = A_g$, 满足费米共振需要的对称性相同, $\nu'_6 + \nu'_1$ 的频率与 ν'_8 相近, 因此根据频率和对称性的分析可以得出联苯分子 1600 cm^{-1} 处的双峰满足费米共振条件.

3.2. 压强对联苯分子费米共振的影响

室温常压下, 联苯晶体为单斜晶体空间点群 $P2_1/a$ ^[19], 联苯在 0.8 GPa 发生二阶相变. 一个晶胞中两个联苯分子的空间位置发生相对变化, 呈面对面分子间 π 共轭最大程度排列^[20], 分子内的两个苯环的二面角也趋近于平行, 即分子内和分子间的 π 电子共轭和离域效应增加, 图 2 为不同压强下联苯费米共振处的拉曼光谱图.

在拉曼光谱上可以看出, 从常压到 8 GPa , 随着压强的增加, 拉曼谱带的绝对强度有显著的增加, 一方面分子内苯环与苯环之间的二面角随压强的增加而变小, 另一方面, 联苯分子之间的 π - π 堆积效应也会使整个谱线范围内的绝对强度增加. 从不同压强下联苯费米共振处的光谱可以看出, 随着压强的增加合频 ($\nu'_6 + \nu'_1$) 相对于基频 (ν'_8) 的强度变弱. 这表明随着压强的增加, 发生费米共振的基频与合频之间耦合效应减弱. 利用 J. BERTAIN 计算耦合系数方程得出费米共振系列参数随压强的变化关系^[21] 为

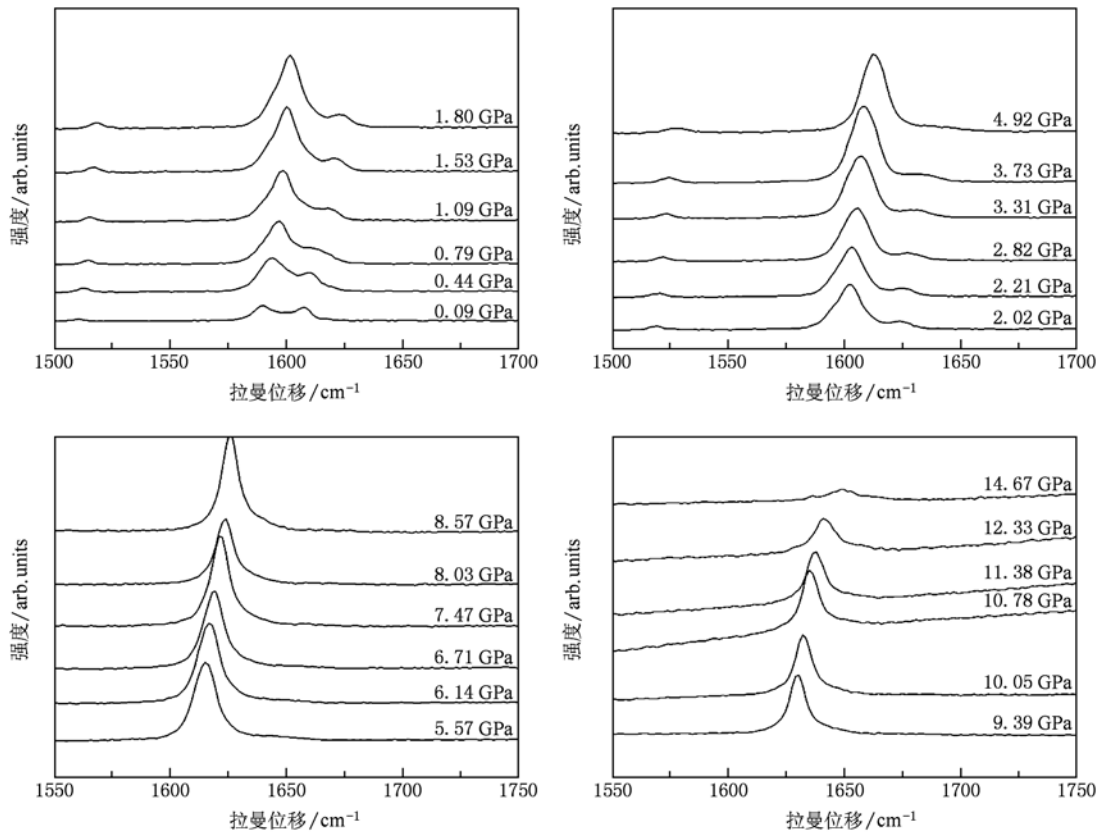


图2 高压联苯费米共振拉曼光谱图

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

$$R_{\nu_a} = \frac{I_f}{I_a} = \frac{\Delta - (\Delta^2 - 4\omega^2)^{1/2}}{\Delta + (\Delta^2 - 4\omega^2)^{1/2}}, \quad (2)$$

式中 I_f 为发生费米共振后和频(倍频)的光谱强度, I_a 为发生费米共振后基频(允许跃迁)的光谱强度. 利用(2)式, 根据所测量的拉曼光谱图的费米共振光谱强度比和拉曼谱带频率差 Δ 计算出两振动的耦合系数 ω , 再根据(1)式可计算出固有频率差 Δ_0 , 图3为费米共振耦合系数 ω 和 Δ_0 固有频率差随压强的变化关系图(只给出常压到9 GPa 范围内的费米共振各参数随压强变化关系, 这是因为大于9 GPa 费米共振现象消失).

从图3中可以看出, 费米共振频率差 Δ 、强度比 R 和耦合系数 ω 随压强变化曲线在1 GPa 附近都有拐点, 这与联苯分子在0.8 GPa 存在相变相符合, 从常压到1 GPa 压强范围内, 随着压强的增加, 费米共振频率差 Δ 、强度比 R 和耦合系数 ω 都减小. 但是固有频率差 Δ_0 则在1 GPa 附近没有明显的斜率变化, 在整个压强范围内随压强的增加而增大, 固有

频率差 Δ_0 增大是发生费米共振的合频($\nu'_6 + \nu'_1$)和基频(ν'_8)耦合变弱的一个重要的因素.

此外, 研究表明, 随压强的增加, 联苯分子内两个苯环之间的二面角变小, 当压强达到0.8 GPa 时, 两个苯环平面呈共面结构, 同时一个晶胞中的分子也呈面对面排列, 这就使分子内和分子间 π 体系之间的共轭和离域效应增加, 进而增大分子的极化变化率, 表现在光谱上为拉曼谱线强度的增强. 在联苯的高压拉曼光谱中可以得出, 随着压强的增加整个谱线范围内的谱带强度均随压强的增加而变强, 但是发生费米共振的合频峰强并没有相似比例的强度增强, 根据此结果讨论一下影响费米共振的两个因素: 首先, 分子内和分子间的 π 共轭和离域效应是电子效应, 对声子之间的非谐振效应的影响不大, 因此单纯的分子内和分子间的 π - π 共轭和离域效应的增加不会减弱费米共振效应, 但有可能增强基频的散射强度而不增强合频的强度, 因此表现为耦合效应的减弱. 其次, 高压下联苯的分析是建立在苯环为平面结构基础之上的, 是否存在高压下

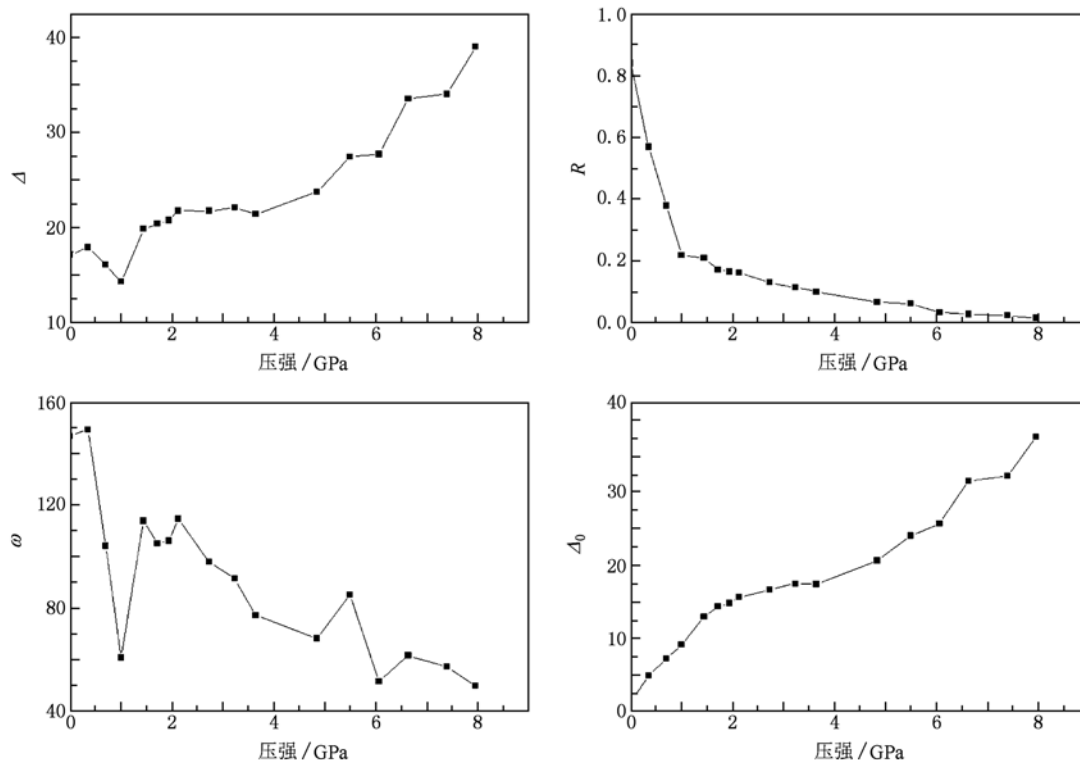


图3 费米共振各参数随压强变化曲线

联苯内苯环的平面扭曲造成的呢? 常压下联苯受两苯环相连碳链邻位的 C_1-H 空间位阻效应影响, 其两苯环间二面角不为零, 当受到外界压力扰动后, 两平面会向共面程度增加趋势变化, 但是受 C_1-H 空间位阻效应影响, 每个苯环的平面结构也会由此变成扭曲结构, 由此分子的对称性降低, 费米共振耦合变弱, 这也是高压下联苯分子费米共振随压强增加而减弱的一个重要因素. 当然此部分的研究还需要其他实验手段和理论计算进一步加以认证.

总之, 在如上分析的因素影响下, 联苯费米共振耦合效应随压强的增加而减弱, 由此, 压强可以

为我们提供一个判定分子内费米共振的依据.

4. 结 论

测量了联苯在 15 GPa 内的拉曼光谱, 着重对联苯拉曼光谱 1600 cm^{-1} 处的双峰的频率和对称性进行了讨论, 并确定了 1600 cm^{-1} 处的双峰为合频 ($\nu'_6 + \nu'_1$) 和基频 (ν'_8) 的费米共振. 随压强的增加, 两费米共振的固有频率差 Δ_0 增加, 耦合系数 ω 和强度比都减小, 同时也探讨了分子内和分子间 π 电子离域和共轭效应和分子内苯环扭曲结构对分子内费米共振影响的可能性.

[1] Meng Q T, Zheng Y J, Ding S L 2000 *Int. J Quantum Chem.* **81** 154
 [2] Cardini G 1987 *Chem. Phys.* **117** 341
 [3] Gao X L, Butler L S, Cremer R, Fan X J 1998 *Acta Laser Biology Sinica* **7** 22 (in Chinese) [高小玲、巴特勒 LS、克莱默 R、范贤俊 1998 *激光生物学报* **7** 22]
 [4] 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]
 [5] Chen Y, Zhou Y Q, Ni P 2006 *Rock and Mineral Analysis* **25** 211 (in Chinese) [陈勇、周瑶琪、倪培 2006 *岩矿测试* **25** 211]
 [6] Gross M, Muller D C, Nothofer H G, Scherf U, Neher D, Brauchle G, Meerholz K 2000 *Nature* **405** 661
 [7] Schon J H, Kloc C, Dodabalapur A, Batlogg B 2000 *Science* **289** 599
 [8] Heimel G, Somitsch D, Knoll P, Zojer E 2002 *J. Chem. Phys.*

- 116 10921
- [9] Zhou M, Zhang P, Liu T C, Xu D P, Jiang Y H, Gao S Q, Li Z W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 210 (in Chinese) [周 密、张 鹏、刘铁成、许大鹏、姜永恒、高淑琴、里佐威 2010 物理学报 **59** 210]
- [10] Almenningen A, Bastiansen O, Fernholt L, Cyvin B, Samdal S 1985 *J. Mol. Struct.* **128** 59
- [11] Roberts R M G 1985 *Magn. Reson. Chem.* **23** 52
- [12] Eaton V J, Steele D 1973 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **69** 1601
- [13] Wilson E B 1934 *J. Phys. Rev.* **46** 146
- [14] Sandroni S, Geiss F 1966 *Spectrochim. Acta Part A* **22** 235
- [15] Bree A, Pang C Y, Rabeneck L 1971 *Spectrochim. Acta Part A* **27** 1293
- [16] Takahashi C, Maeda S 1974 *Chem. Phys. Lett.* **24** 584
- [17] Bree A, Zwarich R, Taliani C 1982 *Chem. Phys.* **70** 257
- [18] Rumi M, Zerbi G 1999 *Chem. Phys.* **242** 123
- [19] Charbonneau G P, Delugard Y 1977 *Acta Cryst.* **33** 1586
- [20] Murugan N A, Jha P C, Yashonath S, Ramasesha S 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4178
- [21] Bertran J F, Ballester L 1968 *Spectrochim. Acta* **24A** 1765

High pressure Raman investigation on the Fermi resonance of biphenyl*

Zhou Mi Li Zhan-Long Lu Guo-Hui Li Dong-Fei Sun Cheng-Lin[†] Gao Shu-Qin Li Zuo-Wei

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 23 July 2010; revised manuscript received 1 August 2010)

Abstract

Raman spectra of biphenyl have been obtained under pressures up to 15 GPa. The results indicated that with the increase of pressure, the effect of inter- and intra-molecular π - π conjugation and delocalization increases, accompanied by the intensity enhancement of the Raman bands, and blue shift of the frequency. The intensity ratio (R_{ν_a}) of two Fermi resonance bands $\nu'_6 + \nu'_1$ and ν'_8 decreases, and the frequency difference Δ increases with the pressure. The Fermi resonance phenomenon disappears when the pressure goes up to 8 GPa. Using J. F. Bertran's theory, we obtained the relationship of the inherent frequency difference Δ_0 and coupling coefficient ω with pressure. This phenomenon was explained by high-pressure phase transition. The mechanism of high pressure induced Fermi resonance weakening was also discussed.

Keywords: biphenyl, Fermi resonance, high pressure, Raman spectroscopy

PACS: 07.35.+k, 33.20.Fb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974067), the Program of Jilin Province Science and Technology Department (Grant Nos. 20090534, 20101508), the Innovation Project of Frontiers and Interdisciplinary Research of Jilin University (Grant No. 200903322), the Young Teachers Program of Jilin University (Grant No. 201001007), the Graduate Scientific and Technological Innovation Project of Jilin University (Grant No. 20101055).

[†] Corresponding author. E-mail: mzhou@jlu.edu.cn