

拉曼光谱探究低温对 $\pi\cdots\text{H-X}$ 氢键的影响

姜博文

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2026年5月14日; 录用日期: 2026年8月5日; 发布日期: 2026年8月14日

摘 要

$\pi\cdots\text{H-X}$ 氢键(以下简称 π 氢键)作为X-H质子供体与 π 电子体系间的弱相互作用, 广泛存在于生物大分子中, 在分子识别、超分子组装与生物结构稳定等过程中起到重要作用。本文以费米共振为分子探针, 采用拉曼光谱, 系统研究低温对 π 氢键的调控机制。具体研究结果如下: 测量了苯-甲醇浓度梯度实验, 得到 π 氢键与费米共振之间的关系: π 氢键数量的增加会导致费米共振强度降低。其次对1:1苯-甲醇进行了变温实验, 结果表明, 通过降温使样品发生相变进而强化氢键作用: 约 -10°C 苯率先凝固, 分子有序度提升, 费米双峰峰强上升、半高宽变窄并红移; 约 -90°C 甲醇形成共晶, 氢键网络更加致密, π 氢键对振动非谐性的调控显著增强, 进而使费米共振耦合强度进一步降低。

关键词

π 氢键, 费米共振, 低温

Influence of Low Temperature on $\pi\cdots\text{H-X}$ Hydrogen Bond via Raman Spectroscopy

Bowen Jiang

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: May 14, 2026; accepted: August 5, 2026; published: August 14, 2026

Abstract

The $\pi\cdots\text{H-X}$ hydrogen bond (hereinafter referred to as π -hydrogen bond) is a weak interaction formed between X-H proton donors and π -electron systems. It widely exists in biomacromolecules and plays a vital role in molecular recognition, supramolecular assembly and biological structural stabilization. Using Fermi resonance as a molecular probe and Raman spectroscopy as the research method, this paper systematically investigates the regulation mechanism of low temperature on π -hydrogen bonds. The main research findings are summarized as follows. Concentration gradient experiments

of benzene-methanol mixtures were carried out, revealing the correlation between π -hydrogen bonds and Fermi resonance: an increase in the number of π -hydrogen bonds reduces the intensity of Fermi resonance. Variable-temperature experiments were further performed on benzene-methanol mixtures at a molar ratio of 1:1. The results demonstrate that cooling induces phase transition and strengthens hydrogen bonding interactions. Benzene solidifies first at approximately -10°C with enhanced molecular orderliness, accompanied by increased intensity, narrowed full width at half maximum and redshift of the Fermi doublet peaks. Methanol forms eutectic crystals at around -90°C , constructing a denser hydrogen bond network. The regulation effect of π -hydrogen bonds on vibrational anharmonicity is markedly enhanced, which further weakens the coupling strength of Fermi resonance.

Keywords

π -Hydrogen Bond, Fermi Resonance, Low Temperature

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

π 氢键是一种特殊的分子间或分子内弱相互作用[1]-[3]。 π 氢键由含 π 键体系(如烯烃、芳香环等)作为质子受体,与含极性 H-X 键(X 为 O、N、F、Cl 等电负性较强原子)的分子作为质子供体所形成。与传统氢键中受体依靠孤对电子不同,此氢键中 π 键的成键 π 轨道或反键 π^* 轨道的电子云与 H 原子相互作用。 π 氢键与传统氢键相同,都有饱和性、方向性等特点, π 氢键广泛存在于有机物以及生物大分子之间,其在不对称反应立体选择性、蛋白质结构稳定等化学与生物化学领域有着广泛影响[4]-[7]。

但是 π 氢键强度通常较弱,难以直接观测,所以本文用费米共振(Fermi resonance)作为分子探针来反映溶液中 π 氢键随温度变化的影响。费米共振是分子基团间的振动耦合和能量转移现象[6]-[11]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方面有重要理论意义。而且在材料、生物、化学研究中的谱线认证、归属、分子构象的确定及抗癌药物疗效考证等方面也有重要应用价值[12]-[20]。

目前对于低温对 π 氢键的影响的研究较少,主要集中在电声耦合、二维材料以及拓扑材料等领域研究。基于此,本文以苯-甲醇混合体系为研究对象,以费米共振为分子探针,结合拉曼光谱系统探究低温下 π 氢键的形成、演化及调控机制。通过浓度梯度实验与变温实验,揭示温度与相变对 π 氢键强度、及费米共振耦合行为的影响,明确低温强化 π 氢键的内在规律,为弱相互作用的低温调控、分子识别及超分子结构设计提供实验依据与研究思路。

2. 实验步骤及数据处理方法

我们选取了苯作为实验的研究对象,因其本身具有费米共振并且含有大 Π 键可以作为 π 氢键受体,选取结构较为简单并且含有氢键供体的甲醇作为溶剂。对摩尔比 1:1 的苯-甲醇混合溶液开展变温拉曼光谱测试。实验中使用的试剂购自阿拉丁化学试剂公司,试剂无需进一步提纯,将配置好的溶液放置在低温台,实验使用 labRAM HRE 拉曼光谱仪进行测量,变温实验采用林克曼公司的显微镜用变温台进行样品降温,以 10°C 为起始温度,逐步降温至 -160°C ,每间隔 10°C 采集一次拉曼光谱,测试条件设定为激光功率 100 mW、积分时间 5 秒、积分次数 5 次。并将收集的实验数据使用 fity 软件进行基线处理以及

分峰拟合, 使用 Origin 软件作图。

3. 结果与讨论

3.1. 苯 - 甲醇溶液中 π 氢键与费米共振的关系

在不同的情况下氢键对于费米共振的影响不同, 所以第一步我们测量了常温下苯 - 甲醇溶液的浓度梯度拉曼光谱, 揭示在苯的浓度发生变化时 π 氢键与费米共振之间的关系。根据 Mino 等人的研究[6]可知苯与甲醇混合后, 苯的大 Π 键会与甲醇的羟基之间产生电荷吸引作用, 从而形成 π 氢键。溶液中 π 氢键的数量受到苯分子浓度的影响。图 1 是苯体积浓度从 0.1 到 0.9 的费米双峰拉曼光谱, 可见苯的基频 ν_8 与和频 $\nu_1 + \nu_6$ 的双峰强度均随苯浓度升高逐渐增大, 费米双峰的峰位也逐渐向低波数移动, 在苯浓度升高时, 苯 - 甲醇溶液中 π 氢键的数量也随之上升, 说明 π 氢键的增多会导致费米双峰红移。

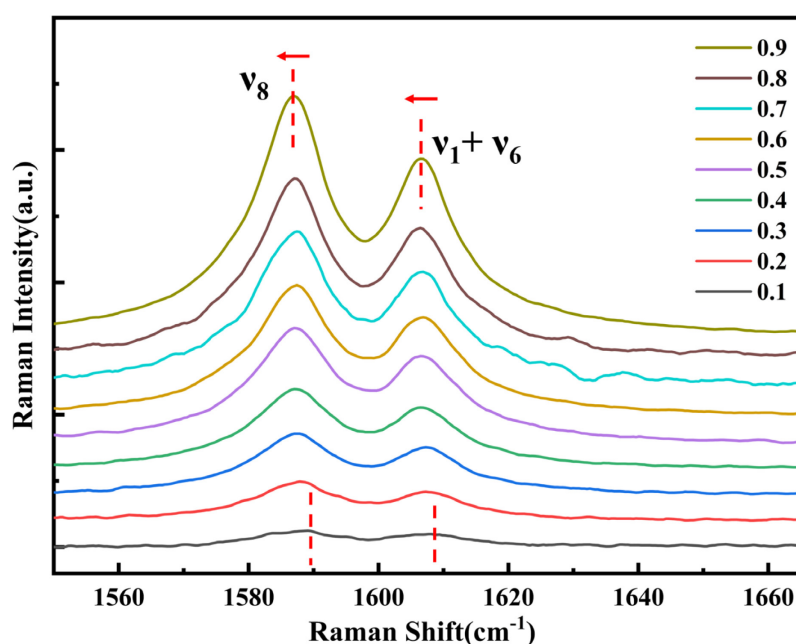


Figure 1. Fermi doublet of benzene in the concentration-gradient Raman spectra of benzene-methanol

图 1. 苯 - 甲醇浓度梯度拉曼光谱中苯的费米双峰

为了表明浓度对费米共振的具体影响, 我们对苯的费米共振具体参数进行分析, 利用 J Bertran 方程 [21]-[24] 计算耦合系数方程得出费米共振系列参数随浓度的变化关系为:

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 + 4W^2 \quad (1)$$

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

其中 Δ_0 为固有频率差, Δ 为费米共振频率差, R 为费米共振双峰强度比和费米耦合强度 W , I_f 和 I_a 分别为基频与和频的拉曼强度。费米共振频率差可以通过光谱中费米双峰的峰位差值得到, 同理费米共振双峰强度比 R 也可以从实验数据中得出, 然后将两个参数代入方程得到费米耦合强度 W 以及固有频率差 Δ_0 。计算的费米参数如图 2 所示。

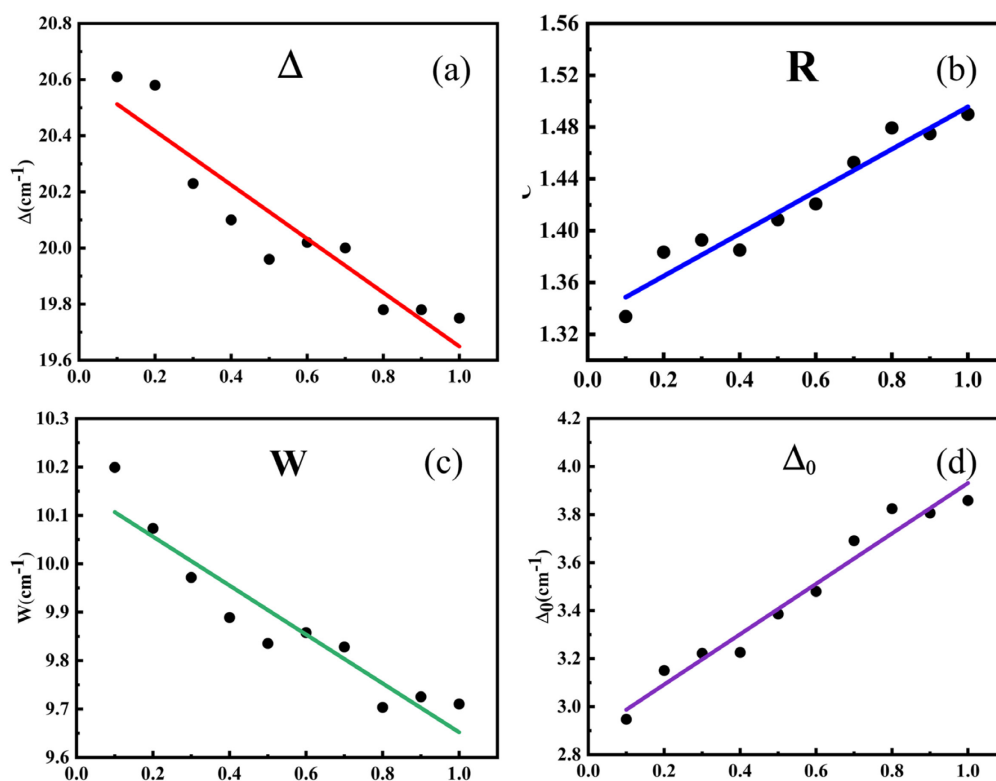


Figure 2. Relationship between Fermi parameters and benzene concentration: (a) Frequency difference Δ of Fermi doublet; (b) Intensity ratio R of Fermi doublet; (c) Fermi coupling strength W ; (d) Intrinsic frequency difference Δ_0

图 2. 费米参数与苯浓度的关系(a)费米双峰频率差 Δ ; (b)费米双峰强度比 R ; (c)费米耦合强度 W ; (d)本征频率差 Δ_0

图 2 中实线均为数据线性拟合结果,可以观察到费米共振频率差 Δ (图 2(a))随苯浓度升高而降低,与本征频率差 Δ_0 (图 2(d))的变化趋势相反,这一变化表明, π 氢键的作用促使费米双峰的能量从基频向合频转移。费米双峰强度比 R (图 2(b))随苯浓度升高而升高,费米耦合强度 W (图 2(c))随苯浓度升高而降低,说明溶液中 π 氢键的增多抑制了苯分子中的费米共振,进而说明 π 氢键数量与费米共振耦合强度呈反比关系。

3.2. 苯 - 甲醇低温实验

下面我们测量了苯 - 甲醇溶液浓度为 1:1 的低温拉曼光谱,图 3 为苯分子费米双峰对应的拉曼光谱图。在实验过程中,温度 10°C 至 0°C 区间内,样品维持液态,此时液态样品的拉曼峰半高宽相对较大,峰强较低,基频位于 1587.5 cm^{-1} , 和频位于 1607 cm^{-1} ; 在 -10°C 附近,样品发生第一次相变,样品由液体转变为固体,在样品池中形成白色晶体状物质,对应光谱中拉曼峰出现显著变化。相变后,样品处于固态,其拉曼峰半高宽(FWHM)减小、峰强度显著增强、峰位发生红移(向左频移,即向低波数方向移动):基频峰 ν_8 从 1587.5 cm^{-1} 移至 1585 cm^{-1} , 和频峰 $\nu_1 + \nu_6$ 从 1607 cm^{-1} 移至 1604 cm^{-1} 。同时,固态样品的拉曼峰形呈现出更丰富的细节特征,在费米双峰的的低波数侧(左侧)各出现一个次级小峰。

苯的熔点约为 5°C , 甲醇熔点约为 -90°C 。当混合溶液凝固形成晶体状物质时,苯组分因熔点更高而率先析出,形成苯晶体与液态甲醇的混合体系。苯分子从液态下的无序分布转变为固态下的规整排列,这一结构变化利于甲醇分子与苯分子之间 π 氢键的形成,进而引发苯的费米双峰向低波数方向发生红移。

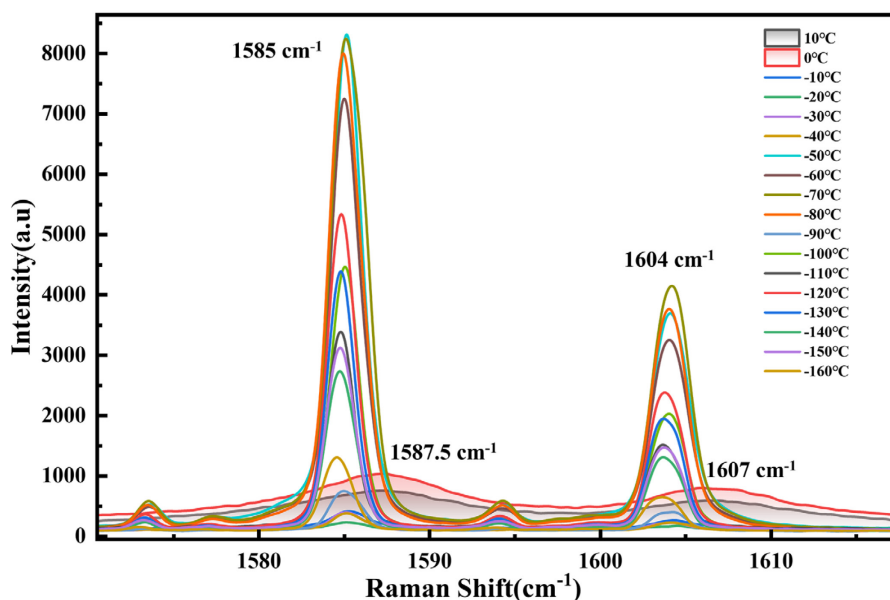


Figure 3. Temperature-dependent Raman spectra of Fermi doublet of benzene

图 3. 苯的费米双峰随温度变化拉曼光谱图

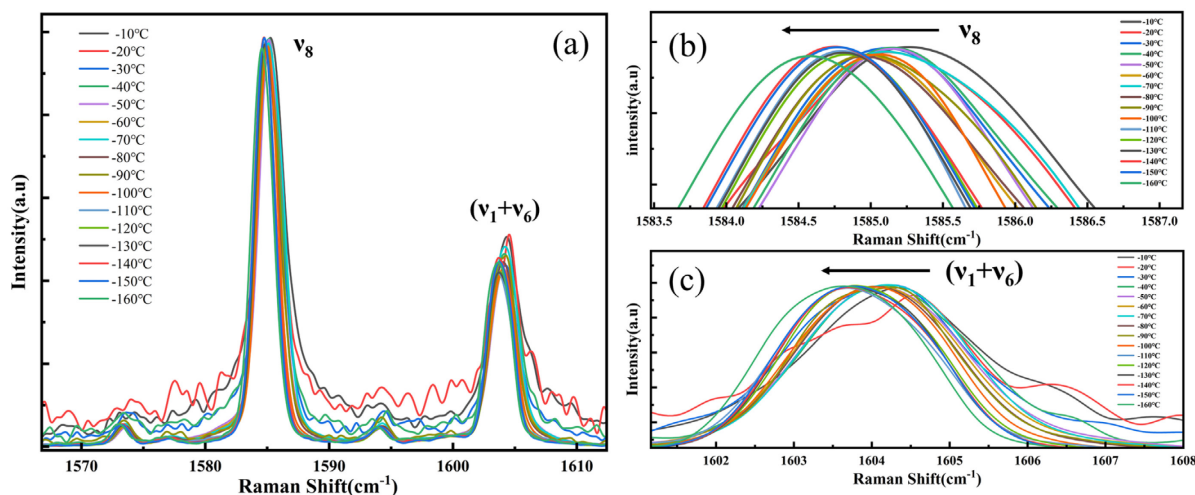


Figure 4. Normalized Raman spectra: (a) Fermi resonance doublet; (b) Combination peak $v_1 + v_6$; (c) Fundamental peak v_8

图 4. 归一化后拉曼光谱图(a) 费米共振双峰; (b) 基频峰 v_8 ; (c) 和频峰 $v_1 + v_6$

考虑到液态与固态样品的拉曼峰在强度及峰位上存在显著差异, 为聚焦固态下的光谱特征, 我们剔除液态区间的拉曼峰后, 对 -10°C 至 -160°C 的固态拉曼峰进行归一化处理, 得到图 4(a), 将基频与和频峰放大得到图 4(b)和图 4(c)。由图可知, 随着温度的降低, 苯的费米双峰均持续向低波数方向红移: 其中和频峰 $v_1 + v_6$ 在红移过程中峰形保持稳定, 未出现明显畸变; 基频峰 v_8 则在 -90°C 时呈现双峰叠加特征(如图 5(b)所示), 右峰肩的峰位与 -10°C 至 -80°C 区间的峰位(1604.2 cm^{-1} , 如图 5(a)所示)相近, 左峰肩的峰位与 -100°C 至 -160°C 区间的峰位(1603.7 cm^{-1} , 如图 5(c)所示)接近。

上述峰位的显著移动源于 -90°C 左右发生的二次相变: 此时苯与甲醇形成共晶体系[25], 甲醇由液态转变为固态, 与苯分子与甲醇分子间构建起更规整、致密的氢键网络。这一结构变化使 π 氢键对苯费米共振的调控作用进一步增强, 分子振动势垒拓宽, 最终导致振动峰向低波数方向红移。

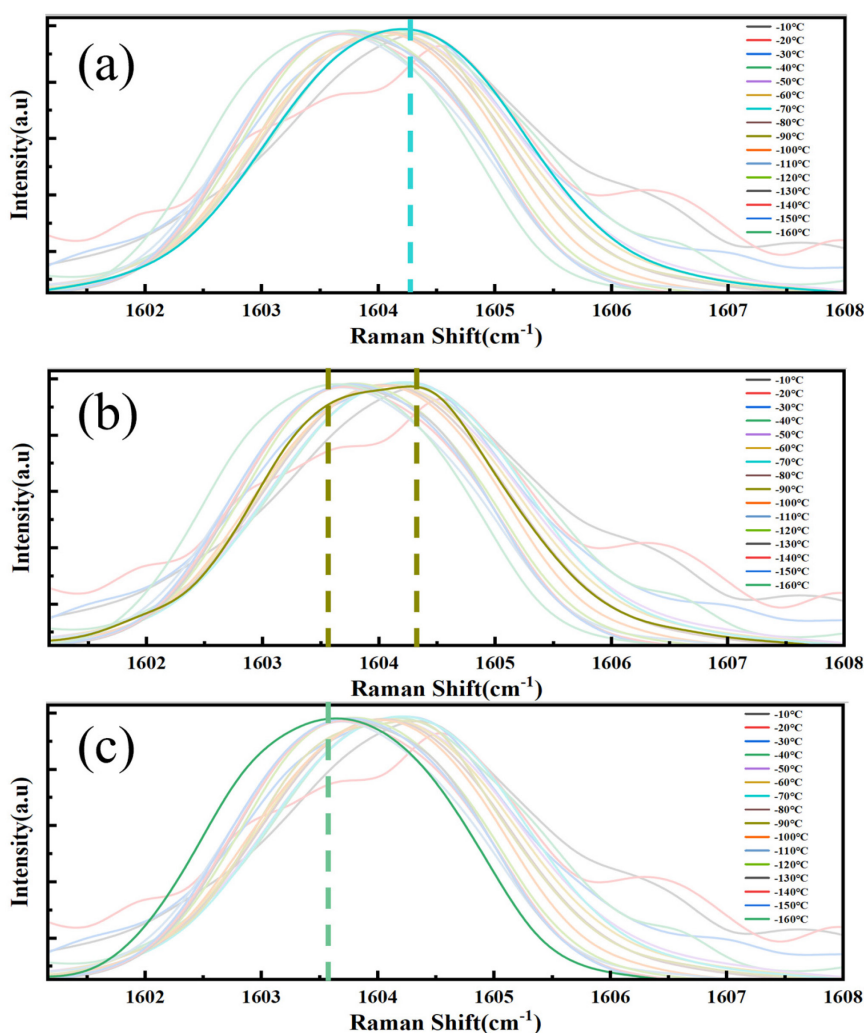


Figure 5. Raman spectra of fundamental peak ν_8 : (a) -70°C ; (b) -90°C ; (c) -160°C

图 5. 基频峰 ν_8 拉曼光谱图(a) -70°C ; (b) -90°C ; (c) -160°C

随后对低温实验的费米共振使用 J Bertran 方程求出苯分子随温度变化时费米共振参数的变化规律, 如图 6 所示, 图 6(a)中费米双峰频率差在 -10°C 减小, 是由于样品由液态变为固态所以发生一次明显突变, 在 -10°C 到 -160°C 之间保持相对稳定, 说明费米双峰随温度降低, 基频与和频向低波数移动的速度基本一致, 所以费米双峰频差未发生明显变化。图 6(b)反映的双峰强度比在 -10°C 和 -90°C 时分别发生明显改变, 对应样品在降温过程中发生的两次相变, 样品在液态时 R 值为 0.8 左右, 样品转变为固态后 R 值在 0.5 附近, -10°C 到 -90°C 之间 R 在 0.5 左右, -90°C 到 -160°C 之间 R 值进一步下降接近 0.4。在整个降温过程中影响拉曼峰强度的因素有两个, 首先是温度降低分子间距减小使得苯分子与甲醇分子间形成更多 π 氢键, 其次温度对基频与和频的影响也不同, 最终使强度比呈现两次下降趋势。图 6(c)和图 6(d)由费米双峰频差 Δ 与费米双峰强度比 R 计算得出, 其中图 6(c)的费米耦合参数 W 与费米双峰强度比 R 趋势相似, 在 -10°C 有明显降低, 后随温度降低到 -90°C 时耦合参数 W 再次小幅度降低。

结合浓度梯度与低温实验结果可知: 温度降低引发样品两次相变, 使苯与甲醇分子间距减小, 从费米耦合参数变化分析得到 π 氢键数量的变化与耦合参数 W 呈反比关系, 所以, 随着温度降低耦合参数降低, 说明样品中形成了更多的 π 氢键, 从而抑制了苯的费米共振。

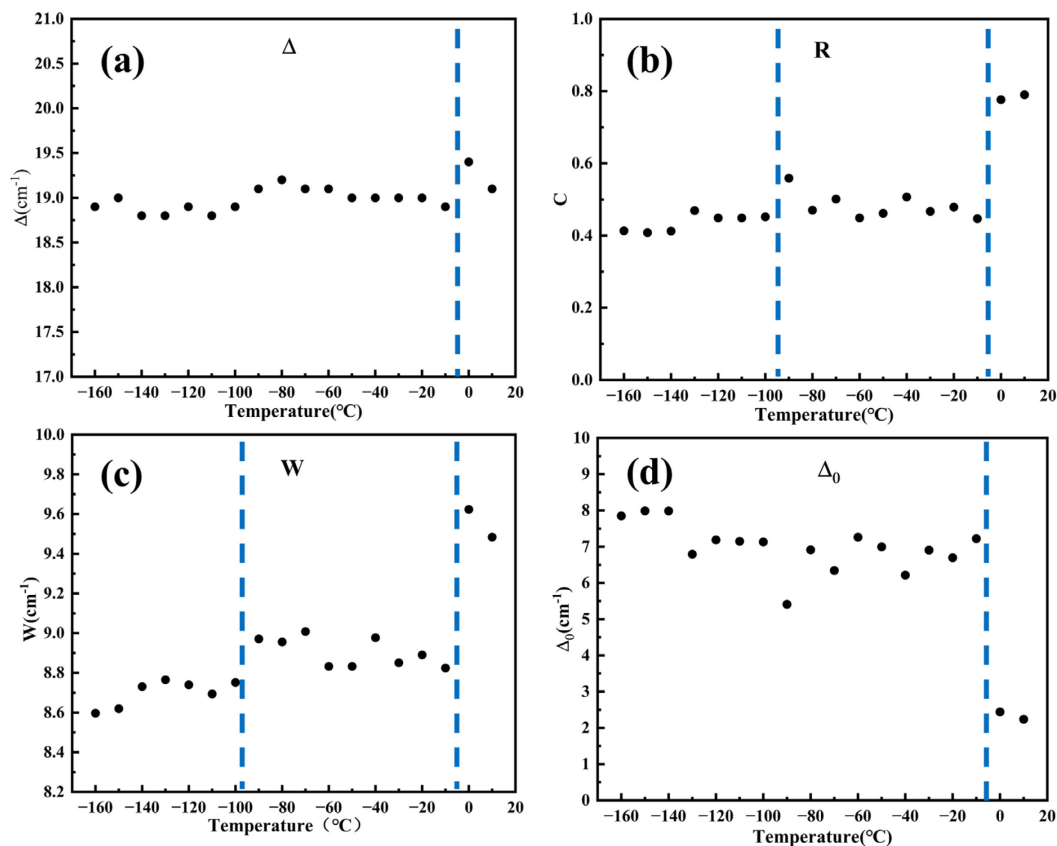


Figure 6. Relationship between Fermi parameters and temperature: (a) Frequency difference Δ of Fermi doublet; (b) Intensity ratio R of Fermi doublet; (c) Fermi coupling strength W ; (d) Intrinsic frequency difference Δ_0

图 6. 费米参数与温度的关系(a) 费米双峰频率差 Δ ; (b) 费米双峰强度比 R ; (c) 费米耦合强度 W ; (d) 本征频率差 Δ_0

4. 结论

本文以苯-甲醇混合体系为研究对象,以费米共振为分子探针,结合拉曼光谱,系统探究了低温对 π 氢键的调控规律与作用机制,主要结论如下:

首先,浓度梯度实验表明苯浓度升高会增加溶液中 π 氢键数量,使苯的费米双峰发生红移,费米共振频率差 Δ 降低、耦合强度 W 减小,证明 π 氢键可显著抑制苯分子内的费米共振耦合。其次,变温拉曼实验揭示了降温通过两次相变逐步强化 π 氢键作用。约 -10°C 时苯率先凝固,分子有序度显著提升,费米双峰峰强上升、半高宽变窄并明显红移;约 -90°C 时甲醇与苯形成共晶,氢键网络更致密, π 氢键对振动非谐性的调控进一步增强,费米共振耦合强度 W 持续降低。低温调控氢键机制为:温度降低使分子间距减小、排列更规整,促进更多 π 氢键生成; π 氢键数量与费米耦合强度 W 呈负相关,即 π 氢键越多,对费米共振的抑制作用越强。

综上所述,低温可通过相变与分子有序化强化 π 氢键,并可利用费米共振特征信号实现 π 氢键的灵敏表征。为弱相互作用的低温调控与光谱识别提供了实验依据与方法参考。

参考文献

- [1] Ghosh, S. and Wategaonkar, S. (2019) C-H $\cdots$ Y (Y=N, O, π) Hydrogen Bond: A Unique Unconventional Hydrogen Bond.

- Journal of the Indian Institute of Science*, **100**, 101-125. <https://doi.org/10.1007/s41745-019-00145-5>
- [2] 郭奇洋. 几种类型 X-H... π 氢键的理论研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- [3] 竺青, 王慧, 赵晓冉, 等. 9-溴/碘菲晶体中 C-H... π 氢键或 C-I... π 卤键和 π - π 作用调制的磷光行为[C]//第十三届全国光化学学术讨论会论文集. 西安: 中国化学会光化学专业委员会, 2013: 170.
- [4] Nishio, M. (2012) The CH/ π Hydrogen Bond: Implication in Chemistry. *Journal of Molecular Structure*, **1018**, 2-7. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.012>
- [5] Nishio, M., Umezawa, Y., Fantini, J., Weiss, M.S. and Chakrabarti, P. (2014) CH- π Hydrogen Bonds in Biological Macromolecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 12648-12683. <https://doi.org/10.1039/c4cp00099d>
- [6] Di Mino, C., Seel, A.G., Clancy, A.J., Headen, T.F., Földes, T., Rosta, E., *et al.* (2023) Strong Structuring Arising from Weak Cooperative O-H... π and C-H...O Hydrogen Bonding in Benzene-Methanol Solution. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5900. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41451-y>
- [7] 丁文. 基于杯[5]芳烃的多重氢键自组装超分子胶囊[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2020.
- [8] Chisler, E.V., Davydov, V.Y., Goncharuk, I.N. and Ivanova, E.A. (1976) On Fermi Resonance Theory. *Physica Status Solidi (b)*, **78**, 359-370. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220780137>
- [9] Kondratyuk, P. (2004) Analytical Formulas for Fermi Resonance Interactions in Continuous Distributions of States. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**, 1303-1310.
- [10] 高淑琴, 贺家宁, 李荣福, 等. 四氯化碳费米共振的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 2042-2044.
- [11] 师振, 黄山, 方堃, 等. 含苯混合液拉曼光谱的特征及其应用的研究[J]. 物理与工程, 2007, 17(3): 63-65.
- [12] Plastinin, I.V., Burikov, S., Dolenko, T. and Dolenko, S. (2020) Manifestation of Fermi Resonance in Raman Spectra of Micellar Aqueous Solutions of Sodium Octanoate. *Saratov Fall Meeting 2019: Laser Physics, Photonic Technologies, and Molecular Modeling*. <https://doi.org/10.1117/12.2560462>
- [13] Cao, X., Gong, N., Zhao, H., Li, Z., Sun, C. and Men, Z. (2019) Raman Spectroscopic Study of Nonlinear Modulation on Fermi Resonance of Acetonitrile by Hydrogen-Bonding Network. *Journal of Molecular Liquids*, **279**, 625-631. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.016>
- [14] Okuno, M. (2021) Hyper-Raman Spectroscopy of Alcohols Excited at 532 nm: Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol. *Journal of Raman Spectroscopy*, **52**, 849-856. <https://doi.org/10.1002/jrs.6066>
- [15] Lin, C., Huang, Q., Li, Y., Nguyen, H., Kuo, J. and Fujii, A. (2021) Anharmonic Coupling Revealed by the Vibrational Spectra of Solvated Protonated Methanol: Fermi Resonance, Combination Bands, and Isotope Effect. *The Journal of Physical Chemistry A*, **125**, 1910-1918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00068>
- [16] Huang, Q., Shishido, R., Lin, C., Tsai, C., Tan, J.A., Fujii, A., *et al.* (2020) Strong Fermi Resonance Associated with Proton Motions Revealed by Vibrational Spectra of Asymmetric Proton-Bound Dimers. *Angewandte Chemie*, **133**, 1964-1969. <https://doi.org/10.1002/ange.202012665>
- [17] Dongfei, L., Shuo, Z., Naicui, Z., Chenglin, S., He, S., Mingxing, S., *et al.* (2020) Temperature-Dependent Study of Fermi Resonance of CH₃CN and CH₃CN—Li⁺ Complex in CH₃CN—LiClO₄ Mixture by Raman Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **225**, Article ID: 117507. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117507>
- [18] Dou, Z., Wang, Y., Fang, W., Sun, C. and Men, Z. (2020) Effect of Na⁺ on Fermi Resonance of CH₃CN. *Journal of Molecular Liquids*, **312**, Article ID: 113392. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113392>
- [19] Zhang, S., Jia, H., Song, M., Shen, H., Dongfei, L. and Haibo, L. (2021) Raman Spectroscopy Study of Acetonitrile at Low Temperature. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **246**, Article ID: 119065. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119065>
- [20] Han, B., Song, Q., Li, C., Chen, Y. and Zhou, M. (2020) Fermi Resonance: A New Way to Investigate the Planarization of P-Quaterphenyl under High Pressure. *Chemical Physics Letters*, **756**, Article ID: 137829. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137829>
- [21] Bertran, J.F., Ballester, L., Dobrihalova, L., Sánchez, N. and Arrieta, R. (1968) Study of Fermi Resonance by the Method of Solvent Variation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **24**, 1765-1776. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(68\)80232-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(68)80232-6)
- [22] Fernandez Bertran, J. and La Serna, B. (1979) Effect of Temperature and Pressure on the Raman Spectra of Liquid Ammonia: Solvation vs Molecular Deformation. *Journal of Molecular Structure*, **56**, 283-288. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(79\)80165-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(79)80165-9)
- [23] Fawcett, W.R., Liu, G. and Kessler, T.E. (1993) Solvent-Induced Frequency Shifts in the Infrared Spectrum of Acetonitrile in Organic Solvents. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 9293-9298.

-
- <https://doi.org/10.1021/j100139a007>
- [24] Aoki, K., Yamawaki, H. and Sakashita, M. (1995) Pressure-Tuned Fermi Resonance in Ice VII. *Science*, **268**, 1322-1324. <https://doi.org/10.1126/science.268.5215.1322>
- [25] 王静, 林玉龙, 郭伟, 等. 一种双苯氟嗪-对羟基苯甲酸共晶及其制备方法[P]. 中国专利, CN105601589A. 2016-05-25.