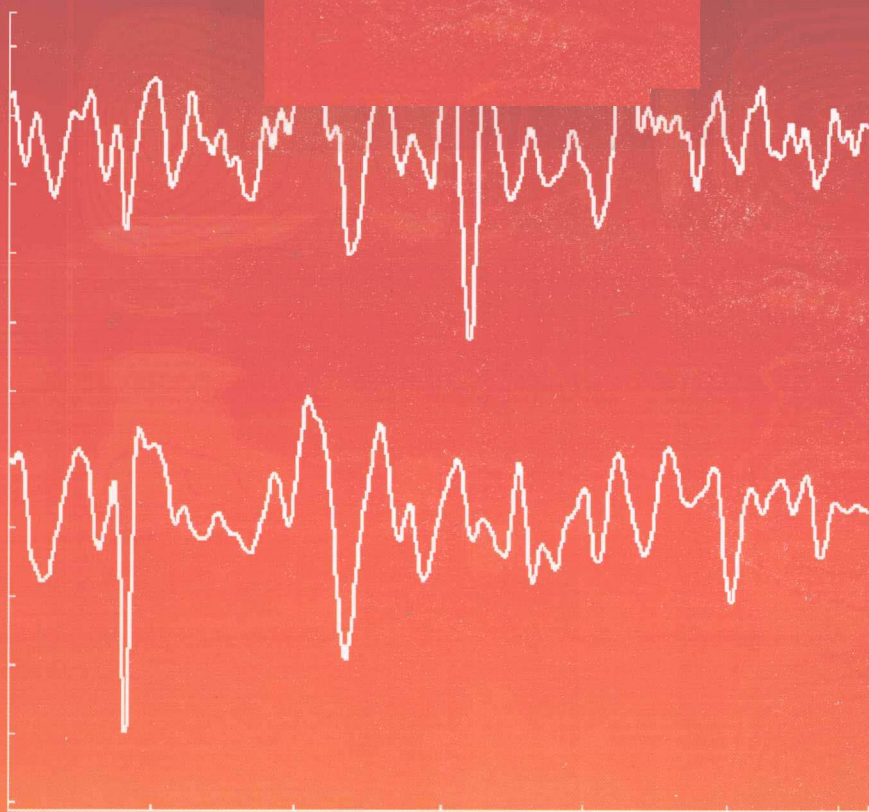


中药

红外光谱 分析与鉴定

Analysis of Traditional Chinese Medicine
by Infrared Spectroscopy

孙素琴 周群 陈建波 著

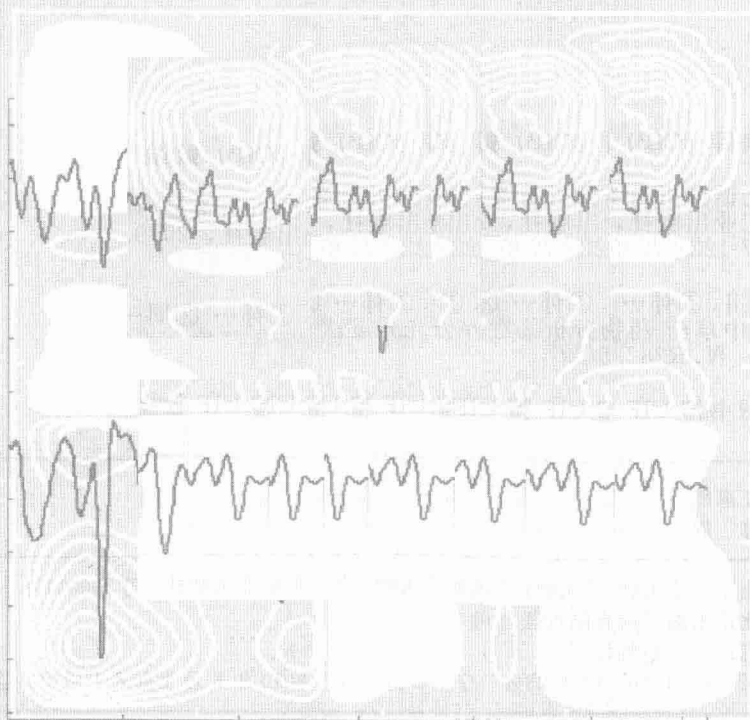


化学工业出版社

中药 红外光谱 分析与鉴定

Analysis of Traditional Chinese Medicine
by Infrared Spectroscopy

孙素琴 周 群 陈建波 著



化学工业出版社

· 北京 ·

中药是成分复杂的混合物,其分析研究与质量控制一直是科研和实践领域的重大难题。本书阐述了“中药红外光谱宏观指纹分析法”的理论基础与应用实例,提出了将红外光谱用于中药分析与质量控制的方法与特点优势。全书共9章,前两章提出了红外光谱法用于混合物分析的基本理论和方法,以及将红外光谱法用于中药质量控制的方法优势,并对混合物红外光谱解析所需的一些化学计量学方法做了简单介绍。第3章至第9章,用具体的研究实例说明红外光谱法在中药材、中药饮片和中药制剂等领域的研究应用,包括中药成分分析、炮制机理分析,以及中药提取物、中药配方颗粒和中药制剂的分析。

本书重在实践,可供化学和药学等相关专业的师生、中医药领域的科研人员以及中药生产企业的管理和检验人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

中药红外光谱分析与鉴定/孙素琴,周群,陈建波著.
北京:化学工业出版社,2010.4
ISBN 978-7-122-07795-0

I. 中… II. ①孙… ②周… ③周… III. ①红外分光
光度法-应用-中草药-药物分析 ②红外分光光度法-应用-
中草药-鉴定 IV. R282.5-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 027812 号

责任编辑:任惠敏
责任校对:陈 静

文字编辑:刘志茹
装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张23¼ 字数598千字 2010年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:78.00 元

版权所有 违者必究

序

在当今化学、生物、医药和材料等诸多学科的发展进步中，分析化学均做出了不可或缺贡献。分析化学方法与技术的进步，不仅有力地支持了各个学科的研究与应用，也直接关系到国民生活的诸多领域。

作为分析化学的重要组成部分之一，红外光谱法是一种非常传统且经典的化合物结构分析方法。适用范围广，特征性强，操作简便，是红外光谱法的优势所在。传统的红外光谱法一般都是用于纯化合物的结构分析与鉴定，很少用来进行复杂混合物体系分析，主要是因为后者谱图重叠复杂，难以进行有效的解析。然而随着仪器硬件技术的进步与数据分析方法的发展，红外光谱法也越来越多地应用到混合物分析中，并表现出巨大的优势和潜力。

孙素琴等人创立的“多级红外光谱宏观指纹分析法”，充分发挥了红外光谱法的特长，并融合了很多化学计量学技术，是混合物分析方法和理念上的一个重大突破，具有很好的实践可操作性与长远的发展应用前景。将红外光谱应用于混合物分析，能够在无先验知识的情况下给出混合物所含组分整体结构信息，能够借助指纹特征的差异考察体系微小的改变，借助于各种附件技术可以对各种状态的样品进行测试。其方法操作简单，节约时间和人力物力。在中药分析领域的成功运用，充分证明了“多级红外光谱宏观指纹分析法”的合理性与有效性。红外光谱能够真实反映样品的整体信息，既可进行定性分析，又可进行定量分析，为解决中药质量控制问题提供了一种很好的方法途径。

中药的研究是一个庞大复杂的体系，其质量控制应该是多种分析技术的综合应用，要求建立从原药材到制剂成品的一整套中药生产体系质量检控方法。广大分析化学家与中医药工作者还要继续不懈努力，以求真正实现中药的现代化、标准化和国际化。

姚守拙
二〇〇八年十二月一日

姚守拙 湖南大学教授，中国科学院院士。

前言

红外光谱法是化合物结构分析与鉴定的传统方法之一，主要用来确定化合物分子所含的官能团，或者根据其指纹特征对未知物样品进行鉴定。正是由于不同化合物分子的红外光谱都有其独特的指纹性，各国药典都将红外光谱法作为确认化合物结构的重要手段。作为复杂的混合物体系，中药（包括中药材、中药饮片和中药制剂等）的红外光谱具有不同于单纯化合物的“宏观指纹特征”，而在此基础之上建立的“多级红外光谱宏观指纹分析法”已经逐渐发展成为中药质量控制的重要方法手段之一。

中药红外光谱宏观指纹分析法是中药学与分析化学相结合的产物，是一种基于中药红外光谱宏观指纹特征的综合分析方法，主要由整体分析法、三级鉴别法和专家识别法等几类方法组成。“整体解析法”包括主体成分解析、特定成分解析、相对含量比较等具体措施。通过官能团指认或者与标准谱图比较，可以根据混合物红外光谱上的多种成分叠加峰或某种成分特征峰对混合物的成分进行定性分析，也可以根据特征峰相对强度的变化得知某些成分相对含量的改变。“三级鉴别法”建立于傅里叶变换红外光谱、二阶导数红外光谱以及二维相关红外光谱三种分辨能力逐级递增的光谱之上，主要用于解决中药等混合物红外光谱上谱峰重叠而难以解析的问题。将被测样本的红外光谱与相对标准的药材或制剂直接进行比对，从而鉴别中药的真伪与优劣，称为“一级鉴别”；谱峰叠加严重以致常规的红外光谱尚不足以对中药样本进行鉴别时，可利用分辨能力更高的二阶导数红外光谱进行分析比较，称为“二级鉴别”；如果不同样品间高度相似以致二阶导数红外光谱也难以区分，则需要使用二维相关红外光谱，称为“三级鉴别”。与传统的光谱方法相比，二维相关光谱引入了外界扰动，将传统光谱在第二维上展开，因此具有更高的分辨能力。“专家识别法”包括光谱数据库检索、相似度量评价、多组分定量分析等措施。借助于光谱数据库、模式识别和多元校正模型，可以通过计算机软件完成对待测样本的分析，而无需十分专业的红外光谱知识。通过基于红外光谱的模式识别和多元校正等化学计量学方法，既可以对中药的品种、产地和栽培方式等进行有效的分类识别，又可以对特定的指标成分进行快速准确的定量分析。

真实反映样品整体信息、宏观与微观相结合、定性定量分析可同步进行等是红外光谱宏观指纹分析法的显著特点，是其适用于中药质量控制的根本所在。

首先，红外光谱可以真实反映中药样品的整体信息。中药样品无需分离提取即可进行红外光谱测试，所含组分不会因各种前处理而发生改变，得到的是其最为真实的原本性信息。红外光谱反映的是中药样品所有组分的信息，契合中医整体用药的原则，避免了只针对个别组分进行检测所产生的弊端。例如，黄连与黄柏中均含有小檗碱，对其进行提取分离需要使用酸性溶液，所以只能将盐酸小檗碱作为这两种药材的指标成分。显而易见，无法只用该指标成分的含量对上述两种药材进行区分。使用红外光谱分析法，既可以直接观察到药材

中小槲碱及其结构类似物的特征官能团吸收峰，又可以根据其他组分的光谱特征差异对黄连和黄柏两种药材进行有效的鉴别。

其次，红外光谱既可以对中药组分进行宏观物质群组分析，又可以针对特定组分进行微观分析。根据中药样品红外光谱上表现出的叠加峰可以对其进行整体成分解析。譬如，富含淀粉的根类药材、黄酮类化合物含量较高的花类药材和蛋白质含量丰富的动物类药材在红外光谱上均具有明显的特征，根据其主体成分的不同就可以进行有效的分类识别。通过淫羊藿苷类化合物的共同特征峰，即可知道淫羊藿中此类主要有效成分的相对含量。根据某些化合物的特征吸收峰，可以针对单一组分进行分析。譬如，很多种中药材都含有草酸钙，这也是药材显微鉴别中的重要特征之一。将中药材的红外光谱与草酸钙标准谱图进行比对，根据特征吸收峰的相对强度，可以判断各药材中草酸钙的相对含量。通过红外光谱分析，可以知道地黄炮制过程中发生了水苏糖分解反应，并且砂仁制地黄中酯类成分明显减少，与传统经验相一致。

再者，红外光谱只需要一次简单快速的样品测试过程，即可以对中药样品进行定性和定量两种分析。物质红外光谱的指纹特征是定性分析的基础，而化学计量学方法的应用使定量分析得以实现。以正红花油的红外光谱分析为例，通过红外光谱定性分析，可以知道其主要成分为水杨酸甲酯、 α -蒎烯和丁香酚，不同厂家的产品中这几种组分的相对含量有所不同；通过红外光谱定量分析，可以简单快速地知道每个样本中水杨酸甲酯、 α -蒎烯和丁香酚三种指标成分的准确含量。

在中药生产过程中，通过相应的红外光谱数据库检索，可以快速确定未知样本是哪一种药材或产品；先选定一些有代表性的品质已知的原材料、半成品或成品样本，通过比较未知样本与这些样本的红外光谱间相似度，即可对未知样本的质量进行有效的判断；通过预先建立的定量分析模型，可以根据未知样本的红外光谱迅速准确地得到其中特定成分的含量。对未知样本进行一次简单快速的红外光谱测试，将所得光谱输入预先建立的数据库检索系统与定量分析模型，即可知道样本的种类、品质与特定成分含量。操作过程简单易行，无需专业的谱图解析和数据计算能力。

根据红外光谱的特点与化学计量学方法，结合传统经典的中药质量评价标准，我们历经十余年的研究实践建立了“中药红外光谱宏观指纹分析法”，并在相关研究成果基础上首先编辑出版了《中药二维相关红外光谱鉴定图集》（化学工业出版社，2003），得到了业内人士的鼓励 and 好评。为了进一步全面系统地阐明“中药红外光谱宏观指纹分析法”的理论基础与具体实践方法，我们继而编著了本书。全书共9章，前两章提出了红外光谱法用于混合物分析的基本理论和方法及将红外光谱法用于中药质量控制的优势，并对混合物红外光谱解析所需的一些化学计量学方法做了简单介绍。更详尽的内容还请参阅这些方面的相关书籍和文献。从第3章开始，通过一些实例具体介绍了红外光谱宏观指纹分析法在中药材、中药饮片和中药制剂等方面的研究应用，包括中药材主体成分分析、特定指标成分分析、中药材炮制机理分析，以及中药提取物、中药配方颗粒和中药制剂的定性定量分析。本书重在实践，希望能够给化学和药学专业的教师与学生、中医药领域的科研人员以及中药生产企业的管理和检验人员提供有价值的参考。

书中实例源于由孙素琴研究员主持的清华大学化学系红外光谱课题组的研究成果，其中许多是与众多兄弟院校、科研单位以及制药企业合作完成的，参与研究的师生和有关人员均付出了辛勤的努力。研究过程得到了国家中医药管理局科技重大项目“中药材光谱法快速检测系统的研究”、科技部重大科技专项“重要技术标准研究”中“食品、中药和天然药物有

第 1 章 红外光谱法概述

真正意义上的光谱研究是从牛顿 (Isaac Newton) 开始的。1666 年, 牛顿证明一束白光可分为一系列不同颜色的可见光, 将这一系列的光投影到一个屏幕上便得到了一条从紫色到红色的光带, 他使用“光谱 (spectrum)”一词来描述这一现象, 可以看作是光谱科学开端的标志。

1.1 红外光谱法发展简史

1800 年, 英国科学家赫歇尔 (W. Herschel) 将来自太阳的辐射构成一幅与牛顿大致相同的光谱, 然后将一支温度计通过不同颜色的光, 并且用另外一支不在光谱中的温度计作为参考。他发现当温度计从光谱的紫色末端向红色末端移动时, 温度计的读数逐渐上升。令人吃惊的是, 当温度计移动到红色末端之外的区域时, 温度计读数达到最高。赫歇尔的试验结果有两重含义: 首先, 可见光区域红色末端之外还有看不见的辐射区域存在; 其次, 这种辐射能够产生热。这种射线存在于可见光区域红色末端以外, 因而被称为红外线 (infrared)。

1834 年, 梅洛尼 (M. Melloni) 发现了对中红外非常透明的氯化钠晶体, 从而为研究中红外光谱提供了有力工具。1835 年, 安培 (Ampere) 确认了红外辐射和可见光的性质是一样的。在 19 世纪中期, 红外光谱主要是作为物理研究的一部分。科学家的兴趣集中在热源的辐射测量, 除了对个别光源材料和大气光谱的测量外, 几乎没有进行分子选择吸收研究。

1881 年, 阿布尼 (Abney) 和费斯汀 (Festing) 第一次将红外线用于分子结构的研究。他们用希尔格 (Hilger) 光电直读光谱仪拍下了 46 个有机液体的 $0.7 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 区域的红外吸收光谱。由于这种仪器检测器的限制, 能够记录下的光谱波长范围十分有限。

1880 年, 天文学家兰利 (Langley) 在研究太阳和其他星球发出的热辐射时发明了测辐射热仪。该装置由一根细导线和一个线圈相连, 当热辐射抵达导线时能够引起导线电阻非常微小的变化, 而这种变化的大小与抵达辐射的大小成正比, 这就是测辐射热仪的核心部分。测辐射热仪不仅比热电偶具有更高的灵敏度, 而且具有更小的靶面积, 可以减小狭缝以提高红外分光光度计的分辨率。测辐射热仪突破了光电直读光谱仪的限制, 能够在更宽的波长范围内检测分子的红外光谱。

1889 年, 昂斯特姆 (Angstrom) 首次证实尽管 CO 和 CO_2 都是由碳原子和氧原子组成, 但因为不同的气体分子而具有不同的红外光谱图。这个试验的意义在于它表明了红外吸收产生的根源是分子而不是原子。而整个分子光谱学科就是建立在这个基础上的。

1892 年, 尤利乌斯 (Julius) 用方解石 (CaF_2)、岩盐 (NaCl) 和钾盐 (KBr) 棱镜得到了第一张乙基汞的红外光谱。但当时没有检测确切波长位置, 光谱图横坐标记录的只是棱

镜的角度位置。不久,尤利乌斯发表了 20 个有机液体的红外光谱图,并且将在 3000cm^{-1} 的吸收带指认为甲基的特征吸收峰。这是科学家们第一次将分子的结构特征和光谱吸收峰的位置直接联系起来。

20 世纪初,科布伦茨(W. Coblentz)的工作使有机分子的红外光谱研究得到极大的推进,为近代化学红外光谱学奠定了基础。他测定了 120 种有机化合物的红外光谱,并于 1905 年做出了这些光谱的图册。从此,红外吸收光谱与分子结构之间的联系才开始逐渐得到确认。

20 世纪 50 年代,化学领域已经开展了大量的研究工作,收集了大量单一组分的标准红外光谱图,使红外光谱法成为有机结构分析最成熟的分析手段之一。现在,随着计算机技术与化学计量学等学科的发展和进步,红外光谱法也已经从传统的对单一物质的分析,扩展到对复杂混合物的分析。

随着光电技术的迅速发展,红外光谱仪也不断地革新和完善。红外光谱仪的发展主要体现在分光系统的不断更新上,最初所采用的分光系统是棱镜,它分辨率低,工艺复杂,已经基本上被淘汰;随后采用光栅进行分光,提高了分辨能力,扩大了测量范围,但是在收集红外光谱图时,需要随着光栅转动而逐点收集,扫描速度较慢,现已逐渐减少使用。70 年代以后发展起来的傅里叶变换(Fourier transform, FT)红外光谱仪采用迈克尔逊干涉仪代替分光系统,将来自于光源的信号作用于试样后形成时域的干涉图,经傅里叶变换后而获得红外光谱谱图。FT-IR 的特点是扫描速度快,分辨率高,光通量大,测量范围宽。

与此同时,各种附件的开发和研制也为红外光谱法注入了新的活力。镜面反射附件可以收集平整、光滑固体表面的光谱信息;漫反射附件适合于采集高散射样品(不平整表面和粉末状样品表面)的光谱信息;衰减全反射附件可以用来测量多种状态的样品,并适合于进行定量分析;而用于测量不同样品深度的红外光谱时,则可采用光声光谱等附件技术。

为了拓宽红外光谱的应用领域,多种多样的联用技术应运而生。气相色谱和红外联用技术把分离和鉴别有机地结合了起来,成为催化反应原位分析和环境分析中的重要手段;热重和红外联用技术可以检测到物质在加热失重时,物质的热分解产物;显微红外光谱技术把光学显微技术和红外光谱相结合,可以无损测量十几微米直径的样品,也可以分析大块样品中微小的不均匀区域,在法庭科学和生物样品的鉴定中得到了广泛的应用^[1]。

1.2 红外吸收的基本原理

1.2.1 光的性质与分子光谱

光是一种电磁波,具有波粒二象性。光的传播,如折射、衍射、偏振和干涉等现象可用光的波动性来解释。描述波动性的重要参数是波长 λ 以及频率 ν , 它们与光速 c 的关系是

$$c = \lambda \nu \quad (1.1)$$

波长 λ 是指沿光的传播方向上,相邻两个波峰或波谷之间的距离。电磁波按照波长(或频率)可分为多种波段,从波长约 0.1nm 的 X 射线,到波长可以达到一万米的无线电波。红外光通常指波长在 $0.78\sim 1000\mu\text{m}$ 的这一区域。根据波长的不同,红外光又可以进一步分成近红外区($0.78\sim 2.5\mu\text{m}$)、中红外区($2.5\sim 50\mu\text{m}$)和远红外区($50\sim 1000\mu\text{m}$)。一般所说红外光谱都是指中红外区。

除了波长以外,红外光通常以波数 ν 来表示。当波长 λ 以 cm 来表示时,其倒数即为波

数 $\tilde{\nu}$ ，单位为厘米⁻¹ (cm⁻¹)。当波长 λ 以微米表示时，二者关系如下：

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (1.2)$$

光具有粒子性，物质对光的吸收是以光子（也称光量子）为基本单位的。单个光子的能量 E 决定于光的频率

$$E=h\nu=hc\bar{\nu}=\frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

式中, h 为普朗克常数。光的频率越高, 波长越短, 波数越高, 能量也就越高^[2]。

作为近似，分子的运动可以分为平动、转动、振动和分子内电子的运动。每个运动状态都属于一定的能量，因此分子的能量可以写成

$$E = E_0 + E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}} \quad (1.4)$$

式中, $E_{\text{平}}$ 是分子的平动能, 也就是分子整体在空间运动的能量, 在平动过程中, 可以将一个分子看成一个质点; $E_{\text{转}}$ 是分子的转动能; $E_{\text{振}}$ 是分子的振动能; $E_{\text{电}}$ 是分子内电子的势能。由于分子势能函数的非谐性, 还会存在一个能量项 E_0 , 与振动或转动量子数无关。图 1.1 是分子转动、振动与电子能级的一个简单示意图。

根据量子力学的观点，物质的能量并不是连续变化的，所以物质只能吸收一定能量的光，并从一个较低的能态（初能态）激发到一个较高的能态（终能态）。吸收光的频率 ν 和两个能级间的能量差 ΔE 要符合下列关系

$$\Delta E = E_{\text{终}} - E_{\text{始}} = h\nu \quad (1.5)$$

若初能态与终能态之间的能量差愈大，则所吸收的光的频率愈高（波长愈短）；反之，若两者能量差愈小，则所吸收的光的频率愈低（波长愈长）。当以一定频率区间的光去照射分子时，会使分子发生相应的能级跃迁而产生对光的吸收。将分子对光的吸收强度与对应的

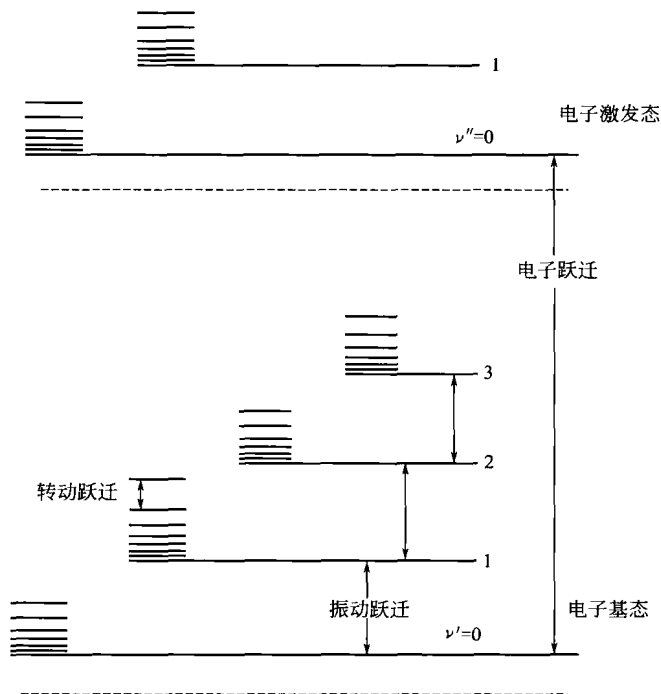


图 1.1 分子能级示意图

光的频率记录下来,即得到分子的吸收光谱。

转动能级间的间隔最小 ($\Delta E < 0.05\text{eV}$),波长在远红外或微波区的光照射即可使转动能级发生跃迁,所以远红外光谱或微波谱又称为分子转动光谱。电子能级的间隔较大 ($\Delta E = 1 \sim 20\text{eV}$),所以电子能级跃迁产生的光谱出现在紫外-可见或波长更短的区域。振动能级间的间隔 ($\Delta E = 0.05 \sim 1.0\text{eV}$) 在转动能级与电子能级之间,振动光谱一般出现在中红外区。近红外区主要包含 X—H 键或多重键的倍频与合频吸收^[3,4],多用于定量分析,而在定性分析中使用较少。一些含重原子的化学键的伸缩振动与弯曲振动也可能落在远红外区。

1.2.2 谐振子模型

1.2.2.1 谐振子模型经典力学分析

经典力学中一般采用谐振子模型来研究双原子分子的振动^[5~7],即把化学键看做无质量的弹簧,而将两个原子视为连接于弹簧两端的刚性小球。在双原子分子中,原子核之间,原子核与电子之间均有相互作用,其结果使得两原子核间存在一平衡距离 r_e ,而两原子核在平衡位置附近做微小振动,实际距离为 r ,振动图像如图 1.2 所示。

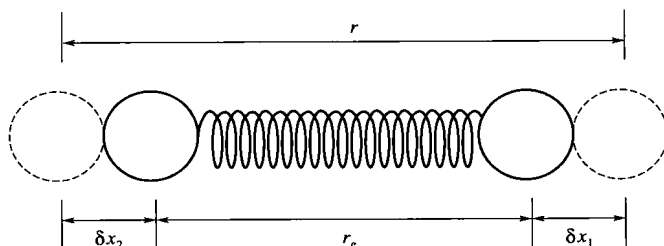


图 1.2 双原子分子振动时原子的位移

按照虎克定律,回复力 F 应和 $r - r_e$ 成正比,即

$$F = -k(r - r_e) = -k(\delta x_2 - \delta x_1) = -kq \quad (1.6)$$

式中, k 为化学键的力常数; δx_1 , δx_2 分别为原子 1 和原子 2 在 x 轴上的位移; q 为平衡距离 r_e 与实际距离 r 之差,称为振动坐标。

$$q = r - r_e = \delta x_2 - \delta x_1 \quad (1.7)$$

根据牛顿第二定律,回复力 F 与物体质量和加速度有关,对原子 1 和原子 2 有

$$F = m_1 \frac{d^2(\delta x_1)}{dt^2} = m_2 \frac{d^2(\delta x_2)}{dt^2} \quad (1.8)$$

对于不改变质心的振动

$$m_1 \delta x_1 + m_2 \delta x_2 = 0 \quad (1.9)$$

结合式(1.7)与式(1.9)可得

$$\delta x_1 = \frac{-m_2}{m_1 + m_2}(r - r_e), \quad \delta x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}(r - r_e) \quad (1.10)$$

定义折合质量 μ 为

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.11)$$

将式(1.10)代入式(1.8),再与式(1.6)联立,可得

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} + kq = 0 \quad (1.12)$$

解此微分方程得

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (1.13)$$

式中, q_0 为一常数, 代表振幅; ν 为振动频率, 有

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ 或 } \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.14)$$

分子振动伴随着偶极矩的改变, 所吸收的光的频率即为分子的振动频率。式(1.14)中 ν 有时加一下标记为 ν_e , 称为谐振子的经典振动频率。

1.2.2.2 谐振子模型量子力学分析

从经典力学分析可知, 双原子分子振动体系的势能为

$$V = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} k q^2 \quad (1.15)$$

当使用分子固定坐标系并将原点置于分子的质心时, 两原子的动能分别为

$$T_1 = \frac{m_1}{2} \left(\frac{d\delta x_1}{dt} \right)^2, \quad T_2 = \frac{m_2}{2} \left(\frac{d\delta x_2}{dt} \right)^2 \quad (1.16)$$

根据式(1.10)和式(1.11), 体系总动能为

$$T = T_1 + T_2 = \frac{\mu}{2} \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \quad (1.17)$$

由式(1.15)和式(1.17)可以得到双原子分子振动的哈密顿算符

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2 \quad (1.18)$$

解双原子分子振动的 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right) \Psi &= E\Psi \end{aligned} \quad (1.19)$$

可以得到振动波函数 Ψ_ν 及相应的能级 E_ν 如下:

$$\Psi_\nu = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{1}{2^\nu \nu!} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha q^2\right) H_\nu(\alpha^{\frac{1}{2}} q) \quad (1.20)$$

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (1.21)$$

式(1.20)中

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \mu \nu}{h} \quad (1.22)$$

H_ν 为第 ν 项厄米多项式

$$H_\nu(\alpha^{\frac{1}{2}} q) = (-1)^\nu \exp(\alpha q^2) \frac{d^\nu \exp(-\alpha q^2)}{d(\alpha^{\frac{1}{2}} q)^\nu} \quad (1.23)$$

式中, $\nu=0, 1, 2, \dots$, 为振动量子数。

分子的振动能量是量子化的, 其最小值为 $E_0 = h\nu/2$, 称为振动零点能。根据振动跃迁的选择规则, 双原子分子可以在振动量子数相差为 1 的两个振动能级间进行跃迁, 吸收 ($\Delta\nu=+1$) 或释放 ($\Delta\nu=-1$) 相应的能量 $\Delta E = h\nu$ 。一般所说的红外光谱是指分子的吸收光谱, 因此主要对应于 $\Delta\nu=+1$ 的跃迁, 即分子会吸收频率为 ν 的光子并产生振动能级跃迁, 这种跃迁称为基频跃迁。 $\Delta\nu$ 也可以是大于 1 的整数, 此时的跃迁称为倍频跃迁。

1.2.2.3 振子的非谐性

在上述经典力学与量子力学分析中, 将双原子分子的势能函数近似为振动坐标 q 的二次

函数, 而实际的势能曲线并非如此。例如, 当两个原子间距离逐步增大至二者分开为独立的原子时, 势能应为零, 显然不是式(1.15)所显示的无穷大, 所以有必要对势能函数加以修正。常用的修正函数是摩斯 (P. M. Morse) 在 1929 年提出的 Morse 势能函数

$$V = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2 \quad (1.24)$$

式中, D_e 为键离解能; β 为常数。

$$\beta = \sqrt{k/2D_e} \quad (1.25)$$

两种势能曲线的比较如图 1.3 所示。

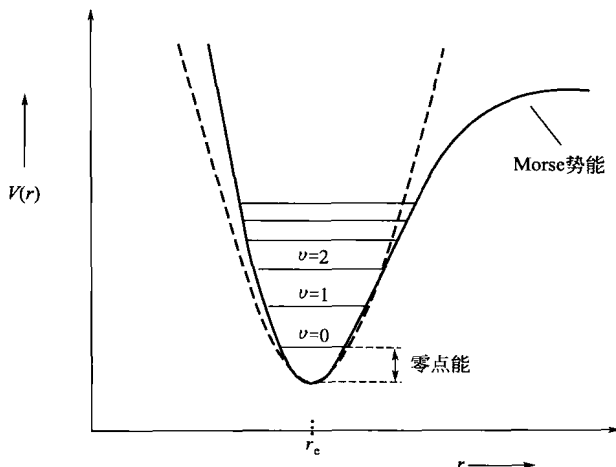


图 1.3 双原子分子位能曲线

相应地, 振动能级修正为

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e h\nu_e \quad (1.26)$$

式中, x_e 称为非谐性常数。

$$x_e = \frac{h\nu_e}{4D_e} \quad (1.27)$$

由式(1.26) 可以看出

$$\Delta E_{0 \rightarrow v} = [1 - (v+1)x_e] h\nu_e \quad (1.28)$$

式(1.28) 所示为分子从振动基态到激发态跃迁时的能量变化。由于非谐性系数的存在, 使得振动量子数增加时, 相邻两个激发态能级差越小。极端情况下, 如果振动能级足够高以致使分子发生解离, 则振动能级由一系列分立的量子化的数值变为连续值。

1.2.3 多原子分子振动

1.2.3.1 简正振动

对于一个含有 N 个原子的分子来说, 其每一个原子在空间的位置均可以用三个空间坐标来表示。研究物体运动最常使用的是空间固定坐标系 (space-fixed coordinate system), 但是在研究分子的振动时, 一般采用分子固定坐标系 (molecule-fixed coordinate system), 后者会随分子的运动而发生平动或转动。

对于分子中任一原子 α , 存在一个平衡位置 ($a_{\alpha,e}$, $b_{\alpha,e}$, $c_{\alpha,e}$), 其中 a 、 b 、 c 表示三个分子固定坐标系的坐标轴, 也称主轴 (the principal axes)。原子 α 会围绕这个平衡位置发生

振动,通常以振动坐标来描述原子 α 的实际位置。如果记某一时刻原子 α 的实际位置为 $(a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha)$,那么可以用振动坐标表示为

$$x_\alpha = a_\alpha - a_{\alpha,e}, y_\alpha = b_\alpha - b_{\alpha,e}, z_\alpha = c_\alpha - c_{\alpha,e} \quad (1.29)$$

为了简化动能的表示形式,一般采用质量权重 (mass-weighted) 的振动坐标 q_i 来表示每个原子的振动位移

$$\begin{aligned} q_1 &= m_1^{\frac{1}{2}} x_1, q_2 = m_1^{\frac{1}{2}} y_1, q_3 = m_1^{\frac{1}{2}} z_1 \\ q_4 &= m_2^{\frac{1}{2}} x_2, \dots, q_{3N} = m_N^{\frac{1}{2}} z_N \end{aligned} \quad (1.30)$$

此时,所有原子的振动动能可以记为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}} \quad (1.31)$$

整个分子的振动势能可以记为

$$V = U(q_1, \dots, q_{3N}) \quad (1.32)$$

为了得到势能 V 的显式表达,可以将式(1.32)在平衡位置 ($q_1 = q_2 = \dots = q_{3N} = 0$) 进行 Taylor 展开,忽略高次项后可以得到

$$U = U_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} u_{ik} q_i q_k = U_e + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{U} \mathbf{q} \quad (1.33)$$

$$u_{ik} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right)_e \quad (1.34)$$

根据牛顿第二定律与势能的定义,可以得到如下关系

$$F_{x,\alpha} = - \frac{\partial V}{\partial x_\alpha} = m_\alpha \frac{d^2 x_\alpha}{dt^2} \quad (1.35)$$

如果以质量权重的振动坐标 q_i 代入式(1.35),则可以得到经典力学下的 $3N$ 个振动微分方程

$$\frac{d^2 q_j}{dt^2} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad (j=1, \dots, 3N) \quad (1.36)$$

式(1.36)中每个方程的解可以得到一个 q_i , 也就是一个质量权重的振动坐标随时间变化的函数关系。将所有 $3N$ 个微分方程解出,便可以得到对于所有原子的振动运动的描述。

从式(1.34)可以看出,将势能 V 对任一个 q_i 进行偏微分运算时,所得结果是一个包含了所有 $3N$ 个质量权重的振动坐标的表达式。换句话说,式(1.36)中每个方程均包含了 $3N$ 个未知量,这就为方程的求解增加了很大的困难。为了简化式(1.36)中各个方程的形式,需要对质量权重的振动坐标进行坐标变换,以期将式(1.34)中的二元函数降为一元函数形式。

从式(1.34)中不难看出,矩阵 $\mathbf{U}$ 为实对称矩阵,因此可以对其进行对角化的相似变换

$$\mathbf{L}^T \mathbf{U} \mathbf{L} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{L} = \mathbf{A} \quad (1.37)$$

式(1.37)中 $\mathbf{L}$ 为 $\mathbf{U}$ 的特征向量组成的矩阵,而 $\mathbf{A}$ 为相应的特征值组成的对角矩阵。此时,可以定义一组新的坐标 $\mathbf{Q}_i$,称为简正振动坐标,简称简正坐标 (normal coordinates)。简正坐标可以经 q_i 的线性组合得到

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_i &= \sum_{k=1}^{3N} l_{ki} q_k, i=1, \dots, 3N \\ q_i &= \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} \mathbf{Q}_k, i=1, \dots, 3N \end{aligned} \quad (1.38)$$

以矩阵形式表示为

$$Q=L^T q, \quad q=LQ \quad (1.39)$$

将式(1.39)代入式(1.33)可以得到

$$U-U_e=\frac{1}{2}q^T Uq=\frac{1}{2}(LQ)^T U(LQ)=\frac{1}{2}Q^T(L^T UL)Q=\frac{1}{2}Q^T \Lambda Q$$

$$U=U_e+\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}\lambda_k Q_k^2 \quad (1.40)$$

所以,以简正坐标表示时,式(1.36)变为

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2}+\frac{\partial V}{\partial Q_k}=0, \quad k=1,\dots,3N$$

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2}+\lambda_k Q_k=0, \quad k=1,\dots,3N \quad (1.41)$$

式(1.41)中微分方程的求解相对容易得多,其一般解的形式为

$$Q_k=B_k \sin(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t+b_k), \quad k=1,\dots,3N \quad (1.42)$$

式中, B_k 和 b_k 是待定系数。

根据式(1.38)或式(1.39),质量权重的振动坐标则可由简正坐标的线性组合得到

$$q_i=\sum_{k=1}^{3N} l_{ik} B_k \sin(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t+b_k), \quad i=1,\dots,3N \quad (1.43)$$

为了解释式(1.43)的物理意义,可以考虑一类特殊情况,在所有 $3N$ 个 B_k 值中,除了一个 B_m 外,所有其他的 B_k 值均为零,那么式(1.43)变为

$$q_i=l_{im} B_m \sin(\lambda_m^{\frac{1}{2}} t+b_m), \quad i=1,\dots,3N \quad (1.44)$$

式(1.44)表示所有原子的坐标都以同样的频率和相位发生振动,这种振动称为简正振动模式(normal mode of vibration),简称简振模式。分子的简正振动模式与分子的构型、原子的质量、化学键的强度有关。分子的振动可以用简正振动模式来描述,而每一个简正振动模式则对应着一定的光吸收频率。

$$\nu_m=\lambda_m^{\frac{1}{2}}/2\pi \quad (1.45)$$

实际观察到的含有 N 个原子的分子的振动光谱中吸收峰的数目一般都要远远小于 $3N$, 原因是:①分子整体的平动与转动会使简正振动模式的数目小于 $3N$;②振动能级的兼并,如有些简正振动模式可能具有相同的振动频率;③相当数目的简振模式不具有红外活性。

N 个原子共有 $3N$ 个三维空间运动自由度,而分子整体的平动要占据 3 个自由度。除了分子整体平动外,非线性分子还有 3 个转动自由度,那么其振动自由度便只有 $3N-6$ 个;线性分子有 2 个转动自由度,其振动自由度为 $3N-5$ 。以甲烷分子(CH_4)为例,其有 5 个原子且为非线性分子,应有 $3N-6=9$ 个简振模式,如图 1.4 所示。这 9 个简振模式只有 4 个不同的振动频率,因为简振模式(2, 3, 4)、(5, 6)、(7, 8, 9)分别具有相同的频率。

只有引起分子偶极矩变化的简振模式才具有红外活性,而引起分子极化率变化的模式具有拉曼活性。也可能存在一些简振模式,同时具有拉曼与红外活性,均可以在红外光谱与拉曼光谱上看到对应的吸收峰。分子一种振动方式的红外吸收强度决定于跃迁几率,理论计算说明跃迁几率与跃迁偶极矩的平方成正比,与红外电磁波的电场矢量的平方成正比。因此,分子中含有杂原子时,其红外谱峰一般都较强。反之,两端取代基差别不大时,如 C—C 键的红外吸收则较弱。

1.2.3.2 多原子分子的振动方式

分子的振动一般可以分为伸缩振动和弯曲振动两种基本形式。伸缩振动改变化学键的长

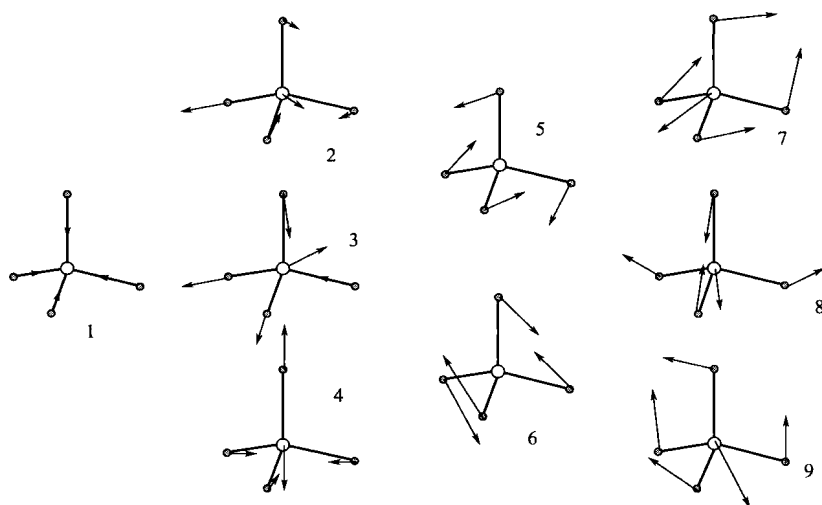


图 1.4 甲烷分子的 9 个简正振动模式

度，如图 1.4 中的振动模式 1~4；而弯曲振动改变化学键的键角或二面角，如图 1.4 中的振动模式 5~9。通常来说，前者的振动频率要高于后者，其吸收峰位于较高波数处，如烷烃 C—H 伸缩振动吸收峰一般在 2800cm^{-1} 以上，而弯曲振动吸收峰在 $1500\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 区域。

需要说明的是，在一个简振模式下，所有的原子都在发生运动，但是一般只有某一个或几个基团的变化起着主要作用，而其他的原子运动相对弱得多。所以，一种简振模式下分子的振动可以简化地看作其中起主要作用的某一个或几个基团的振动。

伸缩振动可分为对称伸缩振动 (ν_s) 与反对称伸缩振动 (ν_{as})，前者指两个化学键在同一平面内同时向内或向外进行伸缩振动，后者指其中一个键向内伸缩的同时另一个键向外伸缩。根据化学键的振动是否发生在同一平面内，弯曲振动可分为面内弯曲振动 ($\delta_{\text{面内}}$) 与面外弯曲振动 ($\delta_{\text{面外}}$)。在面内弯曲振动中，两个化学键同时向内侧弯曲称为剪式振动 (δ_s)，同时向左或向右弯曲称为面内摇摆振动 (ρ)；面外弯曲振动中，

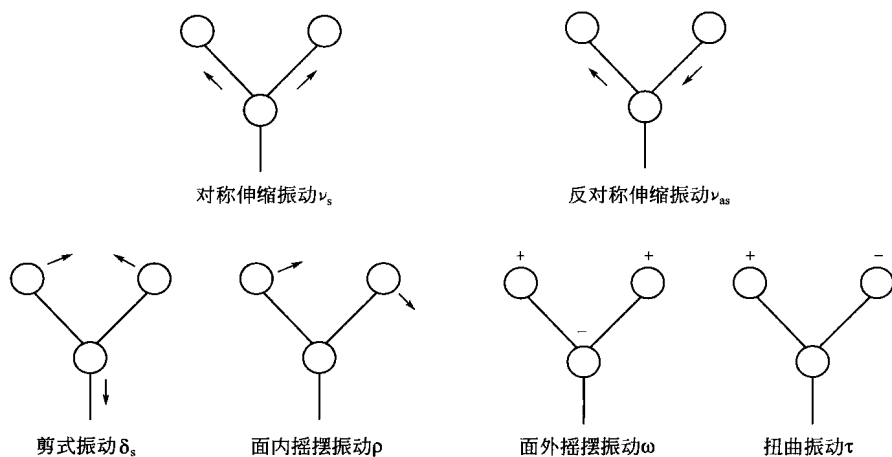


图 1.5 非线性分子的几种振动方式

两键同向的运动称为面外摇摆振动 (ω), 两键异向的运动称为扭曲振动 (τ)。图 1.5 为几种振动方式的简单示意图。

1.2.3.3 多原子分子振动的量子力学分析

在简正坐标下, 省略掉平衡态势能 U_e 这一常数项, 多原子分子的振动总哈密顿算符可以写成

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{H}_k$$

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \quad (1.46)$$

将式(1.46) 代入多原子分子振动的薛定谔 (Schrödinger) 方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.47)$$

可以得到振动波函数 Ψ 及相应的能级 E 如下:

$$\Psi = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_k(Q_k)$$

$$\psi_k(Q_k) = \left(\frac{\alpha_k}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{1}{2^{\nu_k} \nu_k!}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha_k Q_k^2\right) \cdot H_{\nu_k}(\alpha_k^{\frac{1}{2}} Q_k) \quad (1.48)$$

$$E = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k = \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\nu_k + \frac{1}{2}\right) h\nu_k \quad (1.49)$$

即分子振动波函数为所有简振模式波函数的乘积, 而分子振动能量为所有简振模式能量的加和。可以把一个分子的振动能级用该分子所有简振模式的振动量子数表示为 $(\nu_1 \nu_2 \dots \nu_{3N})$, 室温下大多数分子处于振动基态 (ground vibrational state), 此时所有振动量子数均为零。只有一个振动量子数为 1 而其余均为零的称为基础能级 (fundamental level); 一个振动量子数大于 1 而其余均为零的称为泛音能级 (overtone level); 有两个或两个以上非零振动量子数的称为组合能级 (combination level)。图 1.6 所示为具有三个简振模式分子的几种振动能级跃迁示意图。从振动基态 (000) 到 (100) 的跃迁所对应的光子的频率称为基频 (fundamental tune); 从 (000) 到 $(n00)$ ($n>1$) 的跃迁称为倍频 (overtone tune), (000) 到 (200) 的跃迁又称为第一倍频, (000) 到 (300) 的跃迁称为第二倍频, 依次类推; 从

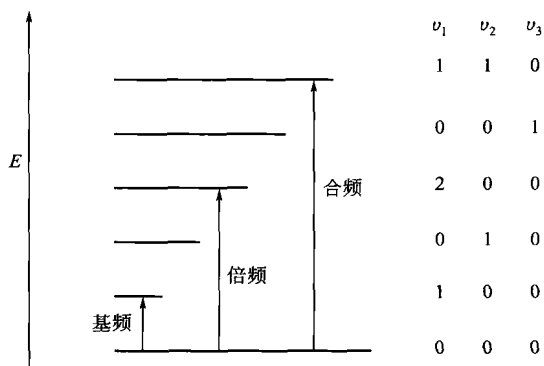


图 1.6 几种振动能级跃迁示意图

(000) 到 (110)、(201)、(112) 等的跃迁称为组合频 (combination tune)。对于这三种跃迁频率也有别的定义方法, 只有一个振动量子数变化时, 如果 $\Delta\nu=1$ 则为基频, $\Delta\nu>1$ 则为倍频; 如果有两个或两个以上的振动量子数发生变化则为组合频。如果将简振模式视作谐振子, 这两种定义的结果没有太大差别; 但是如果考虑到简振模式的非谐性, 则后一种定义方法得到的同一简振模式同一类型频率将不再是定值 (参见 1.2.2 节)。

1.3 红外光谱仪

1.3.1 红外光谱仪的组成

红外光谱仪主要由光源、样品室、单色器以及检测器等几部分构成。

1.3.1.1 光源

红外光谱仪需要能量较小的光源，而黑体辐射是最接近理想光源的连续辐射，满足要求的红外光源是稳定的固体在加热时产生的辐射。常用的光源为能斯特（Nernst）灯、碳化硅棒或镍铬螺旋状灯丝。

能斯特灯是由氧化锆、氧化钽、氧化钇混合烧制的空心圆柱体，两端由铂线引出，其工作温度为1200~2200K。能斯特灯有很大的电阻负温度系数，因此要先从外部加热，通电之后则需控制电流强度，以免灯过热烧坏。

碳化硅棒的长度一般为50mm，直径5mm，工作温度1300~1500K。碳化硅棒具有正电阻温度系数，电触点需要水冷以防放电。在 2000cm^{-1} 以上区域，碳化硅棒的辐射能量输出大于能斯特灯。

白炽线圈一般由镍铬丝或铑丝做成，工作温度约1100K，辐射能量略低于前两种光源。

近红外区光源一般采用钨灯，而远红外区可以使用水银放电灯。

1.3.1.2 单色器

色散型仪器采用棱镜或光栅分光，现今较多使用光栅。红外光谱仪常用几块光栅常数不同的光栅自动更换，使测定的波长（或波数）范围扩展且能得到更高的分辨率。

傅里叶变换红外光谱仪利用迈克尔逊（Michelson）干涉仪得到连续频率的红外光。

1.3.1.3 检测器

红外光谱仪的检测器分为热检测器、热电检测器及光电导检测器三大类。

黑体吸收辐射后温度升高，以此来检测红外吸收。使用热检测器时要注意防止周围环境的热噪声。热检测器包括热电偶、测辐射热计、气体高莱（Golay）检测器等。

热电检测器使用某些具有特殊热电性质的绝缘体的单晶片，如硫酸三甘氨酸酯（TGS）、氘代硫酸三甘氨酸酯（DTGS）、铌酸锂（ LiNbO_3 ）、钽酸锂（ LiTaO_3 ）等。在绝缘体上施加一个电场可以使其发生极化，极化强度与介电常数成正比；当电场移去时，极化作用随之消失。但是对于热电材料来说，极化作用并不随电场的移去而立即消失，且极化强度与温度有关。辐射照射引起温度变化，从而使热电材料晶体电荷发生变化，通过外部电路的电流可以检测这种变化。热电检测器的响应速率快，因此常用于傅里叶变换红外光谱仪。

光电导检测器采用半导体材料薄膜，如锑化铟（ InSb ）、硫化铅（ PbS ）、汞镉碲（ HgCdTe ，MCT）等。吸收辐射后非导电性的价电子跃迁至导带，降低电阻，产生电信号。这种类型的检测器比热电检测器灵敏，但需用液氮（77K）低温冷却，以降低噪声。

1.3.2 色散型红外光谱仪

色散型红外吸收光谱仪采用双光束，即光源辐射被分为等强度的两束，一束通过样品，另一束通过参比光路，使大气中的 CO_2 和 H_2O 等的吸收补偿至零。通过参比的光束经衰减器与通过样品的光束会合于切光器处。切光器由电机驱动，使参比光束和样品光束（经镜面