

现代仪器分析方法

(上册)

主 编 吕玉光

副主编 刘 君 朱秋双

®

哈尔滨地图出版社

现代仪器分析方法

XIANDAI YIQI FENXI FANGFA

(上册)

主 编 吕玉光

副主编 刘 君 朱秋双

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析方法. 上册/吕玉光主编. —哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2007. 7

ISBN 978-7-80717-661-9

I. 现… II. 吕… III. 仪器分析—高等学校—教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 100992 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

哈尔滨市动力区哈平印刷厂印刷

开本: 787 mm × 1 092 mm 1/16 总印张: 22.875 总字数: 600 千字

ISBN 978-7-80717-661-9

2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1~1 000 总定价: 38.00 元

序

随着仪器分析的发展,不仅仪器性能提高,而且操作更简便、效率更高,特别是引入微型计算机后使仪器操作与测量操作程序化,已往只能依靠专门技术人员进行的特殊测量,现也可由研究人员自行操作,为适应这种需求供初学者阅读的入门书,在仪器操作所需的基础知识和测量方法、结果处理等方面,特别是补充了作者们的一些实际经验和体会,以便读者通过实际测量体验,进而掌握最新的仪器分析方法。本书将许多仪器分析方法汇总在一起,旨当成为实际工作的向导。读者若欲了解更详细的内容可参阅各种有关仪器分析的专著。

在编写本书的过程中,着重注意了以下一些问题:

一、注重基本理论、基础知识和基本技能的培养和训练,以确保本书具有大学基础仪器分析课程教材的特点。

二、主要内容是讲述目前广泛应用的光学分析法、核磁共振波谱法、电化学分析法和色谱分析法的原理、仪器和测试方法。考虑到本学科的发展,对某些已广为应用的现代仪器分析技术,也作了简要的介绍。

三、对各种分析方法重点介绍一种仪器,剖析各种组件的功能,以求对方法原理深入理解,也有助于掌握测试要领。

四、力求条理清晰、重点突出、概念准确;对问题阐述简明、文字通顺,并注意归纳对比,以利于阅读和理解。同时配有习题,便于巩固提高。

本书分为上、下两册,本册由吕玉光担任主编,刘君、朱秋双担任副主编。具体分工如下:吕玉光(佳木斯大学)编写第3章、第4章、第5章;刘君(佳木斯大学)编写第2章、第6章;朱秋双(佳木斯大学)编写第1章。最后由吕玉光统稿、定稿。

本书在编写过程中得到北京化工大学韩丙勇教授、石油化工科学研究院徐广通研究员和中国科学院化学所谢杰研究员的热诚帮助,在此致以诚恳的谢意。

由于编者水平有限,难免有错误及不妥之处,欢迎读者批评指正。

编 者

2006年7月

内 容 提 要

《现代仪器分析方法》是介绍仪器分析方法的入门书,全书共包括分子光谱基础、红外和拉曼光谱、紫外和可见吸收光谱、核磁共振谱、质谱法、X射线衍射与荧光光谱、电子能谱、电分析化学引论、原子发射和原子吸收光谱法、色谱分析法等。本书内容精练、简明易懂,实用性强,除可作为理工科大学本科生、研究生的教学用书外,还可供相关专业的科研人员、工程技术人员和管理人员参考使用。

目 录

第 1 章 分子光谱基础.....	1
1.1 多原子分子的结构和对称性	1
1.2 分子内粒子运动和光谱特征	5
1.3 转动光谱.....	10
1.4 振动光谱	16
1.5 电子光谱.....	25
第 2 章 红外和拉曼光谱	31
2.1 红外光谱仪.....	31
2.2 红外光谱的测量.....	36
2.3 红外光谱的特征吸收峰.....	39
2.4 红外光谱的应用.....	51
2.5 拉曼光谱仪及应用简介.....	54
2.6 红外光谱解析.....	58
第 3 章 紫外和可见吸收光谱	67
3.1 紫外和可见光谱仪.....	67
3.2 影响紫外光谱的因素.....	69
3.3 有机化合物的紫外光谱.....	71
3.4 无机化合物紫外光谱.....	76
3.5 紫外—可见光谱的应用.....	77
3.6 荧光光谱	79
第 4 章 原子发射和原子吸收光谱法	86
4.1 原子发射光谱分析.....	86
4.2 原子吸收光谱法.....	98
第 5 章 电子能谱.....	114
5.1 电子能谱的基本原理	114
5.2 紫外光电子能谱(UPS)	116
5.3 X 射线光电子能谱(XPS)	121
5.4 俄歇电子能谱(AES)	124
5.5 电子能谱仪简介	127
5.6 电子能谱应用	134
第 6 章 质谱法.....	142
6.1 质谱仪	142
6.2 质谱图及其离子峰	150
6.3 质谱分析应用	158
6.4 质谱的联用技术	162

第1章 分子光谱基础

很早人们就知道,物质的特殊颜色可以用于测定物质的含量,这就是比色分析法的基础。在量子力学诞生以后,人们对于光和物质之间相互作用的认识有了本质的飞跃,光谱技术不仅在定性定量分析上得到了很大发展,同时也演变成了人们了解物质结构信息的主要工具之一。分子光谱,包括紫外可见光谱,红外光谱,荧光光谱和拉曼光谱等。光和物质之间的相互作用,使分子对光产生了吸收、发射或散射。将物质吸收、发射或散射光的强度对频率作图所形成的演变关系,称为分子光谱。分子之所以能够吸收或发射光谱,是因为分子中的电子在不同的状态中运动,同时分子自身由原子核组成的框架也在不停地振动和转动。按照量子力学,分子的所有这些运动状态都是量子化的。分子在不同能级之间的跃迁以光吸收或光辐射形式表现出来,就形成了分子光谱。

本章主要介绍分子光谱的理论基础。物质对光产生的吸收、发射或散射,其本质是光和物质分子的相互作用,将物质吸收、发射或散射光的强度对频率作图所形成的演变关系,就是分子光谱。根据光辐射的波长范围和作用形式的不同,分子光谱又包括紫外可见光谱、红外光谱、吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱等。不同的光谱可提供物质分子内部不同运动的信息,由分子光谱了解物质的结构,这就是学习分子光谱的目的。

1.1 多原子分子的结构和对称性

量子力学的基本原理告诉我们,只要知道了分子体系的波函数,就可以得到关于分子体系的任何信息。尽管写出一个分子的薛定谔(Schrödinger)方程并不困难,但是能够精确求解的微观体系却为数很少,绝大部分分子体系薛定谔方程的求解都依赖于近似方法。因此,利用分子的某些特殊性质对繁复的量子化学计算过程进行简化,就非常有必要了。其中,分子的对称性是可供利用的最重要的性质之一。下面简单介绍一些分子对称性及其数学表示的最基本知识,有关详细内容可参阅相关的参考书。

1.1.1 对称元素和对称操作

显然,诸如苯、甲烷、氨这样的分子都有对称性,但是怎样定量地描述分子的这种对称性高低呢?首先需要给出一个对分子对称性进行分类和描述的方法。

以氨分子为例,它是正三角锥形状,N原子在正三角锥的顶点上,三个H原子位于三角锥基底正三角形的三个顶点上。设想,三个H原子构成的正三角形中心和N原子之间连成一条线,则当整个分子围绕这根线旋转 120° 后,我们不能分辨这个分子和它在旋转前有什么不同。这种在不改变分子中任何两个原子之间距离的前提下使分子复原的操作称为对称操作。对称操作赖以进行的几何元素称为对称元素。

分子可看成是一个有限图形,所以它的对称元素有旋转轴 C_n 、反映面 σ 、对称中心 i 以及像转

(旋转反映)轴 S_n 四种。与之相对应的对称操作是旋转 C_n^k 、反映 σ 、反演 i 以及像转 S_n^k 。此外,为了数学上自洽的需要,还要加上一个恒等操作 E 。这些操作的具体内容是:

(1) 恒等操作 E

维持分子中任何一点都保留在原来位置上不动的操作。

(2) 旋转操作 C_n^k

使分子旋转 $2\pi k/n$ 角度后复原的操作。其中 n 和 k 都是整数, n 称为轴次, $n \geq 3$ 的旋转轴被称为高次旋转轴。当分子中含有多于一根旋转轴时,轴次最高的旋转轴为分子的主轴,其他是副轴。

(3) 反映操作 σ

将分子对某一平面进行反映后进入其等价构型,称该平面为分子的镜面,上述操作叫反映。与主轴垂直的镜面以 σ_h 表示,包含主轴的镜面以 σ_v 表示,平分两个相邻副轴的镜面以 σ_d 表示。

(4) 反演操作 i

将对称中心设在坐标原点,把分子中原来位于 (x, y, z) 的原子移到 $(-x, -y, -z)$ 而使分子复原的操作称为反演。

(5) 象转操作 S_n^k

将分子先旋转 $2\pi k/n$,然后再对垂直于旋转轴的镜面进行反映,使分子进入等价构型的操作。

1.1.2 群和分子点群

对一组元素 $\{A, B, C, \dots\}$ 的集合,定义一种运算法则。集合中任何两个元素 A 和 B ,按照这种法则运算,所得到的结果 $D(D = AB)$,满足封闭性、恒等元素、逆元素和结合律,称上述集合构成群(group)。这里所说的封闭性,指的是 D 一定是集合 $\{A, B, C, \dots\}$ 中的一个元素。恒等元素指集合 $\{A, B, C, \dots\}$ 中一定存在一个元素 E ,它和其他任何元素 A 的运算结果始终满足 $AE = EA = A$ 。对集合 $\{A, B, C, \dots\}$ 中的任何一个元素 A ,总存在另一个与之对应的元素 A^{-1} ($A^{-1} \in \{A, B, C, \dots\}$),使得 $AA^{-1} = E, A^{-1}$ 就是 A 的逆元素。集合中任何三个元素之间的运算满足结合律,即 $A(BC) = (AB)C$ 。

若定义两个对称操作之间的运算是两个操作的连续作用,容易验证,由分子全部对称操作所组成的集合构成了数学上的群。由于分子是一个有限图形,其所有对称元素都通过分子的质心,所以分子对称操作所构成的群被称为分子点群。按照分子中所包含对称元素的多少,可以将分子划归到一定的点群中。分子点群是对分子对称性高低的定量描述。

常见的分子点群有以下几类:

(1) C_n 群:它只包含一根 C_n 旋转轴;

(2) C_{nh} 群:在 C_n 群的基础上再增加一个垂直于 C_n 轴的 σ 反映面;

(3) C_{nv} 群:在 C_n 群的基础上,增加 n 个通过 C_n 轴的反映面;根据对称操作的组合规则,一定存在 n 个通过 C_n 轴的反映面;

(4) S_n 群:只包含一根 S_n 轴的点群;

(5) D_n 群:在 C_n 群中加入 n 根垂直于 C_n 轴的 C_2 轴(C_n 轴是轴次最高旋转轴,被称为主轴),根据对称操作的组合规则,一定存在 n 根垂直于 C_n 轴的 C_2 轴;

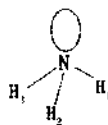
(6) D_{nh} 群:在 D_n 群的基础上再加一个垂直于主轴的 σ 反映面;

(7) D_{nd} 群: 在 D_n 群的基础上再加上 n 个 σ_d 面, 形成 D_{nd} 群;

(8) T_d 群: 具有正四面体构型的分子属于 T_d 点群;

(9) O_h 群: 正八面体和立方体构型的分子属于 O_h 点群。

以铵离子 NH_4^+ 为例, 从孤电子对到 N 是一根 C_3 轴, $\text{H}_1-\text{N}-$ 孤电子对、 $\text{N}-\text{H}_3-$ 孤电子对和 $\text{N}-\text{H}_2-$ 孤电子对分别构成了三个 σ_v 面, 所以它是 C_{3v} 点群。



1.1.3 群表示及其性质

在数学上, 图形可以用代数方法表示, 所以代数方程是图形的数学表示。图形经过对称操作后, 其数学表示就演变成另外一个代数方程。而两个代数方程之间可以通过矩阵运算得以转换。所以对称操作可以用代数方法的矩阵 R 来表示。

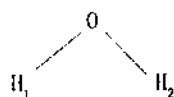
设 X 是另外一个矩阵, 则矩阵运算

$$X^{-1}RX = R' \quad (1.1.1)$$

叫相似变换。对一个分子, 如果其所有对称操作的表示矩阵经过相似变换后都具有下列准对角形式

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \quad (1.1.2)$$

称该表示是可约的, 其中再不能约化的二个更小的矩阵表示(1个二维和1个一维)称为不可约表示。将可约表示分解为不可约表示的过程叫约化。



但是对称操作矩阵表示的具体形式和对称操作的具体对象有关。为了避免由此带来的复杂性(而且事实上也没有必要去求解具体的矩阵), 我们只需要知道表示的特征标。特征标是对称操作表示矩阵的对角元之和。它的物理含义是, 在所指定的对称操作下, 操作对象保持不变的成分。以水分子为例, O 原子到两个 H 连线的中点是 C_2 轴, $\text{H}_1-\text{O}-\text{H}_2$ 构成了一个 σ_v 面, 通过 O 原子到两个 H 连线的中点并垂直于纸平面的是另外一个 σ_v 面。所以 H_2O 是 C_{2v} 点群。以两个 $\text{H}-\text{O}$ 键为操作对象(被称为基), 经过 C_2 操作后, H_1-O 和 H_2-O 对换, 即它们在各自原来的位置上都没有留下任何痕迹, 所以特征标为零。同样对于垂直于纸面的 σ_v 反映操作, H_1-O 和 H_2-O 也是对换位置, 所以特征标也是零。而对于纸平面内的 σ_v 反映, H_1-O 和 H_2-O 都保留在各自原来的位置上, 所以特征标是 2。综上所述, H_2O 分子以两个 $\text{H}-\text{O}$ 键为基, 在 C_{2v} 点群各对称操作作用下的特征标见表 1-1。

表 1-1

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v
χ_i	2	0	0	2

这是一个可约表示。利用特征标表, 利用公式我们可以对该可约表示 χ 进行约化:

$$a = \frac{1}{g} \sum_R \chi_i^*(R) \chi(R)$$

式中: a —— χ 中包含第 a 个不可约表示的数目;

g ——群的阶数(群元素的个数);

R ——对称操作;

$\chi_a(R)$ ——第 a 个不可约表示的特征标。

群论的有关书籍上提供了常见点群的特征标表,从中可以查阅到,例如,对 C_{2v} 点群的特征标表见表 1-2 所示:

表 1-2

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

这样, z 中包含不可约 A_1 的个数是

$$\frac{1}{4}[2 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + 2 \times 1] = 1$$

同样,包含 A_2, B_1 和 B_2 的个数分别是 0, 0 和 1。于是我们知道可约表示 z 是由一个 A_1 和一个 B_2 组成的,写成

$$R = A_1 \oplus B_2, \quad (1.1.3)$$

符号叫直和。

在分子光谱中,经常需要计算诸如 $\int \psi_a^* \mu_x \psi_b dx$ 形式的跃迁矩阵元的大小。由于这是一个多中心积分,计算通常是非常困难的。但是,在许多情况下,跃迁矩阵元的数值是零。依靠群论,我们往往不必通过计算就直接能对这一点做出判断。

具体方法是:设跃迁前后分子的波函数分别是 ψ_a 和 ψ_b , 它们分别属于分子点群的不可约表示 Γ_a 和 Γ_b , 而偶极矩 μ_x 属于 Γ_μ 不可约表示。则跃迁矩阵元 $\int \psi_a^* \mu_x \psi_b dx$ 所属的表示可以写成:

$$\Gamma_a \otimes \Gamma_b \otimes \Gamma_\mu \quad (1.1.4)$$

$\otimes$ 称为直积。直积的特征标等于单个表示特征标的乘积。直积一般是分子点群的可约表示,可以按照前面所讲的方法进行约化。经过约化后,如果直积中包含了全对称不可约表示,积分 $\int \psi_a^* x \psi_b d\tau$ 才可能有非零值。

例如,对 C_{3v} 点群,特征标表见表 1-3 所示。

表 1-3

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	(x, y)

若有两个状态 $\psi_a \in E$ 和 $\psi_b \in A_2$, 且从表 1-3 中知 $x \in E$, 则

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$E \otimes A_2 \otimes E$	4	1	0

对直积进行分解,得到

$$E \otimes A_2 \otimes E = E \otimes A_1 \otimes A_2,$$

其中包含了全对称不可约表示 A_1 , 所以积分 $\int \psi_a^* x \psi_b dx$ 可能有非零值。

1.2 分子内粒子运动和光谱特征

分子的微观运动状态是量子化的,分子光谱中的每一条谱线反映了分子在两个能级之间跃迁的情况。量子力学的原理告诉我们,分子的微观状态可以用波函数来表示,而波函数则可以通过求解 Schrödinger 方程来获得,能级是分子微观状态的能量本征值。如果知道了分子体系的波函数,我们就可以获得包括能量本征值在内的所有可测物理量。

所以,求解分子的 Schrödinger 方程(即设法获得分子的状态波函数),是从理论上了解微观结构和光谱关系的出发点。

1.2.1 核运动和电子运动的分离

包含核和电子的分子总的 Schrödinger 方程是

$$\hat{H}\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (1.2.1)$$

这里 R, r 分别是核运动和电子运动的坐标。分子哈密顿算符 $\hat{H}$ 的具体形式是

$$\hat{H} = - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 - \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} \quad (1.2.2)$$

式中: $[- \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2]$ —— 原子核的动能;

$[- \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2]$ —— 电子动能;

V_{NN} —— 原子核之间的静电相互作用;

V_{ee} —— 是电子之间的静电相互作用;

V_{eN} —— 电子和原子核之间的静电相互作用。

但是,即使是对最简单的分子,要想直接精确求解 Schrödinger 方程也是很困难的(主要问题是无法直接对 Schrödinger 方程进行分离变量)。

由于原子核的质量比电子的质量大三个数量级,所以前者的运动速度比后者慢得多。这样在考虑电子运动时,可以将原子核近似看成是不动的,或者说电子在固定核的势场中运动。这就是著名的 Born—Oppenheimer(波恩—奥本海默)近似。关于 B. O. 近似的物理理解是,在分子中,电子运动虽然受到核的势场的影响,但对原子核的瞬时运动并不敏感,此时可把核坐标作为参数考虑;同样,分子中原子核的运动对电子的瞬时运动也不敏感,可看做是在电子运动的平均势场中运动。这样就有利于方程的分离变量。

在采用了 B. O. 近似后,我们只要考虑电子在固定核势场中的运动就可以了,而原子核的坐标 R 只是作为一个参数来处理。分子的全波函数可以写成核波函数 $\Psi_N(R)$ 和电子波函数 $\Psi_e(r, R)$ 的乘积:

$$\Psi(R, r) = \Psi_N(R) \Psi_e(r, R) \quad (1.2.3)$$

尽管 $\Psi_N(R)$ 和 $\Psi_e(r, R)$ 都是原子核位置 R 的函数, 但是按照 B. O. 近似, $\Psi_e(r, R)$ 对 R 的变化率比 $\Psi_N(R)$ 对 R 的变化率小得多, 于是, 有

$$\nabla_N \Psi_e(r, R) \approx 0.$$

代入 Schrödinger 方程, 采用分离变量处理, 得到核和电子运动的两个 Schrödinger 方程:

$$\left[- \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 + V_{NN} + E_e(R) \right] \Psi_N(R) = E \Psi_N(R) \quad (1.2.4)$$

$$\left[- \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V_e + V_N \right] \Psi_e(R, r) = E_e(R) \Psi_e(R, r) \quad (1.2.5)$$

核运动方程(1.2.4)中包含了分子的平动、振动和转动, 由于平动的能量是连续变化的, 不产生光谱, 所以核运动方程决定了分子的振动光谱和转动光谱。

电子运动方程(1.2.5)决定了分子的电子光谱。但是 $E_e(R)$ 中包含了核坐标 R , 这说明描写分子中的电子状态, 不仅需要和电子状态相关的量子数, 而且需要核的坐标及和核状态相关的量子数。解电子运动的 Schrödinger 方程, 得到电子能量本征值 $E_e(R)$, 从 $E_e(R)$ 出发再解原子核运动的 Schrödinger 方程, 得到原子核的运动情况。电子运动速度比原子核快得多, 所以 $E_e(R)$ 在核坐标确定的情况下只有统计平均的含义。

同时必须看到, 电子运动也深刻地影响了核的运动状态。由(1.2.4)式可见电子运动的能量 $E_e(R)$ 是核运动的势能, 只有电子运动所形成的电场的改变, 才使得两个原子核有相互靠近形成化学键的可能。

1.2.2 分子光谱的分布和特征

分子的总能量可以写成

$$E = E_e + E_r + E_v + E_T + E_N + E_i \quad (1.2.6)$$

式中: E_e ——电子能量;

E_r ——分子转动能量;

E_v ——分子振动能量;

E_T ——分子质心在空间的平动能量;

E_N ——分子的核内能;

E_i ——分子基团间的内旋转能。分子光谱来源于分子内部不同能级之间的跃迁, 由于平动能量和内旋转能是连续的, 而核的能级要在磁场中分裂, 所以光谱主要取决于电子能量、分子的振动能量和转动能量的变化, 即:

$$E = E_e + E_r + E_v \quad (1.2.7)$$

为简单起见, 设想分子有两个状态: ψ_m 和 ψ_n , 且能量 $E_m < E_n$ 。开始时分子的状态为 ψ_m , 一束含有频率 $\nu_{mn} = (E_n - E_m)/h$ 的光通过分子。由于光子的能量刚好等于分子两个能级之间的差值, 分子就有可能从光电场中吸收一个能量子 $h\nu_{mn}$ 而从低能级 m 态跃迁到高能级 n 态, 这一过程称为受激激发。一个频率为 ν_{mn} 的电磁场也可以使处在高能级 n 态的分子发射一个 $h\nu_{mn}$ 的能量子而返回到低能级 m 态, 这一过程称为受激发射。

此外, 处在高能级 n 态的分子在没有交变电磁场激励的情况下, 也可以自发发射一个量子 $h\nu_{mn}$ 而返回低能级 m 态, 这一过程称为自发辐射。

分子内部的电子能量、振动能量和转动能量都是量子化的。所以在这些状态之间跃迁产生的

光谱频率 $\tilde{\nu}$ (用波数表示) 可以写成:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = (E_2 - E_1)/hc = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (1.2.8)$$

由于转动能级差最小、振动其次、电子最大,所以转动光谱是指在同一电子态的同一振动态内不同转动能级之间跃迁所产生的光谱。

转动能级的能量差在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ eV, 所以转动跃迁所吸收光子的频率很低, 波长 λ 很长 ($25 \sim 500 \mu\text{m}$), 位于远红外到微波区。

转动光谱是线光谱。

振动光谱是指在同一电子态内不同振动态之间跃迁所产生的光谱。由于振动能级的能量差在 $10^{-2} \sim 1$ eV, 光谱的波长在近红外到中红外区 ($1 \sim 25 \mu\text{m}$)。由于振动跃迁的同时会带动相应的转动跃迁, 所以振动光谱呈现出明显的谱带特征, 谱带中的每一条谱线对应于一对转动能级之间的跃迁。

电子的能级状态由电子光谱项标记, 电子光谱反映分子在不同电子态之间的跃迁。由于电子能级的能量差在 $1 \sim 20$ eV, 所以电子光谱的波长在紫外可见区 ($400 \sim 800 \text{ nm}$)。在分子发生电子能级跃迁的同时, 一般会同时伴随有振动和转动能级的跃迁, 所以电子光谱呈现谱带系特征, 是带状光谱。不同的谱带系对应于不同电子能级之间的跃迁, 而谱带系中的每一个谱带则对应于一对振动能级之间的跃迁。

需要强调的是, 上述分离方法仅是一个近似。事实上, 分子的电子运动、振动和转动是无法严格分离的, 原因在于不同形式的运动之间有耦合作用。

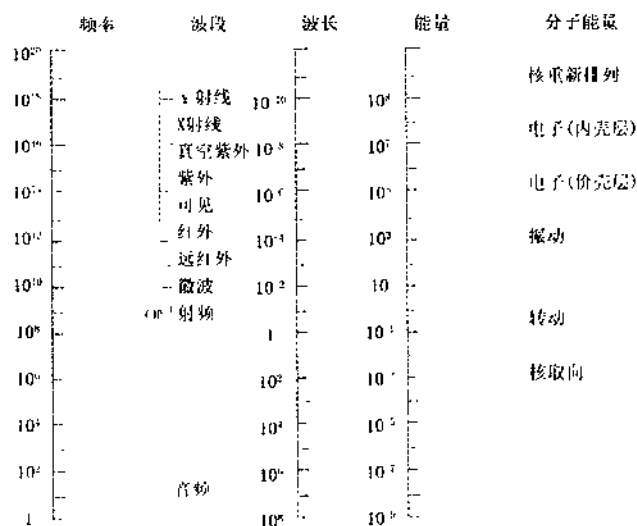


图 1.2.1 不同种类分子光谱所在的波长和波数区域示意图

1.2.3 跃迁几率和选律

一个能量为 $h\nu_{mn}$ 的光量子被分子吸收的必要条件是该分子有两个状态 ϕ_m 和 ϕ_n , 且它们的能量差是 $\nu_{mn} = (E_n - E_m)/h$ 。这样, 当处在 ϕ_m 状态的分子刚好位于光波行程中时, 就有可能吸收一个能量为 $h\nu_{mn}$ 的光量子而发生能级跃迁。

同样, 若分子处在 ϕ_n 状态, 则有可能借发射一个 $h\nu_{mn}$ 的光子返回到低能量状态 ϕ_m 。但这仅仅

说明上述分子具有了跃迁的可能性(外部条件),还不是充分条件。有些跃迁由于受到对称性的制约而被禁阻,也有些跃迁虽然没有被对称性禁阻,但是由于其他原因造成其强度很低,因而在实验上仍然难以观察到。

量子力学指出:一个分子在遇到辐射时,电磁场的作用相当于是对分子产生了一个微扰 $\hat{H}(t)$ 。 $\hat{H}(t)$ 可以进行多级展开,它们表示了光场和分子的不同作用形式。其中零次项所对应的电偶极跃迁是光和分子作用的最重要方式,而其他以高次项所表示出来的作用形式相比于电偶极跃迁一般被认为是比较小的。如果只考虑电偶极作用(称为电偶极近似),有:

$$\hat{H}(t) = \vec{E}(t) \cdot \vec{\mu} \quad (1.2.9)$$

则微扰后体系的波函数可以表示为

$$\hat{H}(t)\psi_m = \sum_k a_{kn}(t)\psi_k \quad (1.2.10)$$

这里的 $\{\psi_k\}$ 是激发态的完备基, a_{kn} 是展开系数。显然

$$\begin{aligned} \int \psi_n^* \hat{H}(t) \psi_m d\tau &= \int \psi_n^* \sum_k a_{kn}(t) \psi_k d\tau \\ &= \sum_k a_{kn}(t) \delta_{nk} = a_{nn}(t) \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

$|a_{nn}(t)|^2$ 就是跃迁几率,它的大小取决于跃迁矩阵元

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nm} &= \int \psi_m^* \hat{H}(t) \psi_n d\tau \\ &= \int \psi_m^* \vec{E}(t) \cdot \vec{\mu} \psi_n d\tau \end{aligned} \quad (1.2.12)$$

若场函数 $E(t)$ 和空间坐标无关,跃迁矩阵元化为:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nm} &= \vec{E}(t) \int \psi_m^* \vec{\mu} \psi_n d\tau \\ &= \vec{E}(t) \vec{\mu}_{nm} \end{aligned} \quad (1.2.13)$$

$\vec{\mu}_{nm}$ 是偶极矩阵元

$$\vec{\mu}_{nm} = (\vec{\mu}_x)_{nm} + (\vec{\mu}_y)_{nm} + (\vec{\mu}_z)_{nm} \quad (1.2.14)$$

其中

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{nm} &= \int \psi_m^* \mu(x) \psi_n dx; \\ (\mu_y)_{nm} &= \int \psi_m^* \mu(y) \psi_n dy; \\ (\mu_z)_{nm} &= \int \psi_m^* \mu(z) \psi_n dz; \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

显然,只有当 $(\mu_x)_{nm}$, $(\mu_y)_{nm}$ 和 $(\mu_z)_{nm}$ 不全为零时, m 到 n 态的跃迁才是有光谱活性的,称为跃迁允许;反之, m 到 n 态的跃迁就是禁阻的。使 $(\mu_x)_{nm}$, $(\mu_y)_{nm}$ 和 $(\mu_z)_{nm}$ 不全为零的条件,称为光谱选律。

例如,在一维势阱中一个带电荷 e 的自由粒子,当它从 n 态到 m 态跃迁时,跃迁偶极矩阵元是

$$\begin{aligned} (\mu)_{nm} &= \int \psi_m^*(x) \mu(x) \psi_n(x) dx \\ &= \int \psi_m^*(x) ex \psi_n(x) dx \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

把不同量子态的波函数 ψ_n 和 ψ_m 代入上述方程,可以发现,只有满足某些特定条件的 n 和 m 值,才能使 $(\mu_x)_{nm}$ 不为零。为简便起见,这里采用另外一个方法来简便地求算跃迁选律。从量子力学的

基本知识,我们已经知道了一维势箱中自由粒子的波函数形状,而且当把坐标原点放在势箱中央时,一维势箱中自由粒子的波函数 ψ_n 对于坐标轴具有确定的对称性:

n 为奇数时是对称函数,即 $\psi(x) = \psi(-x)$;

n 为偶数时是反对称函数,即 $\psi(-x) = -\psi(x)$ 。

若势箱宽度为 L ,偶极矩是 $e x$,则跃迁偶极矩阵元是

$$\begin{aligned} (\mu)_{mn} &= \int_{-L/2}^{L/2} \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx \\ &= \int_{-L/2}^0 \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx + \int_0^{L/2} \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx \\ &= - \int_0^{L/2} \psi_m^*(-x) e x \psi_n(-x) dx + \int_{-L/2}^0 \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx \end{aligned} \quad (1.2.17)$$

当 n 和 m 同奇或同偶时,

$$\psi_m^*(-x) \psi_n(-x) = \psi_m^*(x) \psi_n(x),$$

于是

$$(\mu)_{mn} = - \int_0^{L/2} \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx + \int_0^{L/2} \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx = 0 \quad (1.2.18)$$

跃迁是禁阻的。当 n 和 m 中一个是奇数而另一个是偶数时,

$$\psi_m^*(-x) \psi_n(-x) = - \psi_m^*(x) \psi_n(x),$$

代入(1.2.17),有

$$(\mu)_{mn} = \int_0^{L/2} \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx + \int_0^{L/2} \psi_m^*(x) e x \psi_n(x) dx \neq 0 \quad (1.2.19)$$

跃迁是允许的。

所以,一维势箱中自由粒子的电偶极跃迁选律是 $n - m$ 为奇数。

光谱选律的确定,还可以借助群论作为工具。根据第一节所述,矩阵元 $(\mu)_{mn}$ 不为零的条件是 ψ_m, ψ_n 和 μ 对应的不可约表示的直积中必须包含全对称不可约表示。

从上面的公式可以看到,如果一个分子在两个能级之间跃迁时,其偶极矩始终为零,则这种跃迁就不会有电偶极机制的光谱活性。所以同核双原子分子 H_2, O_2, N_2 等就没有振动和转动光谱。而非极性分子,如 CH_4, CCl_4 等在转动时,其固有偶极矩始终为零,所以非极性分子也没有转动光谱。但是上述分子在电子态跃迁时,由于电荷中心发生了移动,所以会有电子光谱。而有些非极性分子,在某些振动模式中,其正负电荷中心分离,也会产生振动光谱。如 CO_2 的弯曲振动就是。

1.2.4 线形和线宽

任何一个光谱的吸收或者发射并不是出现在某一确定的频率,而是呈现了具有一定宽度的分布。谱线的线形一般用洛伦兹(Lorentzian)函数来表示,它的具体形式是

$$\frac{a}{(v - v_0)^2 + b^2}.$$

光谱线的宽度用极大半宽(Full-width Half-maximum, 简称 FWHM)来度量,它是极大值 v_0 处强度降到一半的谱线宽度。早先人们将谱线的宽度归结于光谱仪的狭缝。但是,后来发现,当光谱仪狭缝调到一定宽度后,谱线的宽度将不会再进一步改善。因此除了仪器精度的因素外,引起谱线增宽还有其他原因。

分子在任何一个能级上都具有一定的寿命,否则不会产生光谱。测不准关系指出,具有有限寿命的状态,其能量并不具有唯一的恒定值,而是按照一定的规律分布。此能量不确定性和状态的寿命有如下关系:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \quad (1.2.20)$$

激发态的有限寿命 Δt 及其由此带来的能量不确定性 ΔE , 使谱峰产生了一定宽度,这就是自然加宽。分子在不停的运动中,由于多普勒(Doppler)效应,使在辐射方向 $\vec{k}$ 上有一定速度 $\vec{v}$ 的分子被检测到的光谱频率 ν 相比与其静止的频率 ν_0 有所不同:

$$\nu = \nu_0 \left[1 - \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{c} \right] \quad (1.2.21)$$

式中: c ——光速。

由于光谱中所检测的不是单个分子,而是由大量分子所构成的群体。既然所有的分子都在高速运动中,而且运动的速度和方向也各有不同。按照多普勒效应,分子运动速度的这种分布会导致谱线加宽。大量气体分子的无规则运动,引起了分子之间的碰撞和分子之间相互作用力的变化,也会使定态能量位移,从而造成谱线加宽,这被称做碰撞加宽。

1.3 转动光谱

1.3.1 质心平动的分离

描写整个分子运动的 Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi(R, r) = E\Psi(R, r)$ 在 B. O. 近似下被分离成描写电子运动和描写核运动的两个部分:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e \Psi_e(R, r) &= E_e \Psi_e(R, r); \\ \hat{H}_N \Psi_N(R) &= E \Psi_N(R) \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

同时整个分子的波函数可写成电子运动波函数和核运动波函数的乘积:

$$\Psi(R, r) = \Psi_N(R) \Psi_e(r, R) \quad (1.3.2)$$

转动光谱是由于分子转动状态的改变而引起的光谱现象,所以,它应该由核运动方程来描写。但是分子内部原子核的运动除了包含分子的转动以外,还包含了整个分子的质心平动和分子内部原子之间的振动。其中分子的质心平动不会对分子光谱产生影响。这是因为在没有外力作用的情况下,分子以随机方式运动,而分子平动范围比分子体积大得多,这种运动的能级是连续的,因此不会产生光谱现象。所以,在研究由于核运动而引起的分子光谱现象时,为了直截了当地深入到问题的核心,首先必须扣除分子的质心平动。

要做到这一点,只需要把坐标原点建立在分子的质心上就可以了。分子质心的位置是

$$X = \frac{\sum_p m_p x_p}{\sum_p m_p} \quad Y = \frac{\sum_p m_p y_p}{\sum_p m_p} \quad Z = \frac{\sum_p m_p z_p}{\sum_p m_p} \quad (1.3.3)$$

其中, m_p 是第 p 个原子的质量,它的位置是在 (x_p, y_p, z_p) 。以双原子分子为例,描写两个原子核的位置共需要 6 个坐标: $(q_1, q_2, \dots, q_6)$ 。在笛卡尔坐标系中,核运动的 Schrödinger 方程是

$$\left[-\sum_N^6 \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 + V_{NN} + E_c \right] \Psi_N(R) = E \Psi_N(R) \quad (1.3.4)$$

式中: R ——是6个笛卡尔坐标 $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$;

∇_N^2 ——是这6个坐标的拉普拉斯算符。

先变换坐标系, 令

$$\begin{cases} X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \\ Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \\ Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \end{cases} \quad (1.3.5)$$

$$x = x_2 - x_1 \quad y = y_2 - y_1 \quad z = z_2 - z_1 \quad (1.3.6)$$

这里的前三个坐标描写了分子质心的位置, 后三个坐标描写了分子内原子之间的相对距离。在采用了上述坐标系以后, 再令核波函数为分子质心平动波函数 ϕ_T 和分子内原子相对运动波函数 ϕ_m 的乘积, 即

$$\Psi_N(R) = \phi_T(X, Y, Z) \phi_m(x, y, z) \quad (1.3.7)$$

则相应的核运动方程转化为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_T^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_m^2 + V_{NN}(x, y, z) + E_c(x, y, z) \right] \phi_T \phi_m = E \phi_T \phi_m \quad (1.3.8)$$

上式中, M 是整个分子的质量, μ 是分子的折合质量:

$$M = m_1 + m_2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.3.9)$$

令

$$U(x, y, z) = V_{NN}(x, y, z) + E_c(x, y, z)$$

对核运动方程进行分离变量, 得到:

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_T^2 \right] \phi_T = E_T \phi_T \right. \quad \text{质心平动方程} \quad (1.3.10)$$

$$\left. \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_m^2 + U(x, y, z) \right] \phi_m = (E - E_T) \phi_m \right\} \quad \text{振转方程} \quad (1.3.11)$$

注意到质心平动方程中不包含势能项, 所以, 分子内部的物理化学变化与分子平动波函数无关。

对内部运动方程采用球极坐标:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi & x = r \sin \theta \cos \phi & x = r \cos \theta \\ r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \end{cases} \quad (1.3.12)$$

振转方程转化为

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \psi_m \\ + U(r) \phi_m = (E - E_T) \phi_m \end{aligned} \quad (1.3.13)$$

它决定了分子的振动和转动状况。根据不同的对象, 可以采用不同的模型来处理分子的振转光谱。

1.3.2 双原子分子的刚性转子模型

最简单的分子是双原子分子, 所以我们从双原子分子入手讨论分子的转动光谱和分子结构