

4-13

光谱学与光谱分析

第 3 卷

第 2 期



1983

中国光学学会
《光谱学与光谱分析》编委会

光谱学与光谱分析

第3卷 第2期

(双月刊)

1983年10月

目 录

拉曼光谱的发现和最近的发展	吴征铠 (65)
三核钼原子簇化合物的红外光谱	郑瑜 商茂虞 张琳娜 黄金陵 卢嘉锡 (72)
液晶的激光拉曼光谱研究	朱自莹 方一行 何大钧 洪熙君 葛明娟 (77)
胆汁中游离胆红素的光谱测定	李长治 黄威东 陈淑珍 (82)
火焰中镓原子的激光增强电离光谱研究	丁大军 张在宣 金硕 金欽汉 (91)
镧系元素谱线超精细结构的间隔性规律	邱德仁 程晚霞 (98)
火焰原子吸收光谱分析中的增感效应	张九福 (101)
“基线换算”法定量分析分段算法	郭树平 (109)
两种溶液法光电直读光谱分析技术	钱勇之 徐慧敏 李铭健 景秋灵 (113)
氧屏蔽空气-乙炔焰原子吸收法测定钢中铝	张志仲 张义方 陈家桂 罗时英 (116)
地球化学样品中痕量金的测定	罗本锡 (118)
有机相中铁的X射线荧光光谱分析	刘健 何伯廷 (120)
防止试样在弧烧时喷溅的探讨	熊世忠 (123)
双道氢化物无色散原子荧光光谱仪的研制	郭小伟 杨密云 吴堂 张锦茂 许志诚 李养荣 (124)

Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 3 No.2 (Bimonthly) October, 1983

- Raman Spectroscopy, Its Discovery and Modern Progress.....Wu Zhengkai (65)
- The Infrared Spectra of Some Trinuclear Molybdenum Clusters
.....Zheng Yu, Shang Maoyu, Zhang Linna Huang Jinling Lu Jiaxi (72)
- Study on Laser Raman Spectra of Liquid Crystals
..... Zhu Ziying, Fang Yixing, He Dajun, Hong Xijun, Ge Mingjuan (77)
- Spectrometric Determination of Bilirubin in Bile
.....Li Changzhi, Huang Weidong, Chen Shuzhen (82)
- Laser Enhanced-Ionization Spectroscopy of Atomic Gallium in Flame
.....Ding Dajun, Zhang Zaixuan, Jin Shuo, Jin Qinhan (91)
- Interval Rule of Lanthanide's Spectral Line Superfine Structure
..... Qiu Deren, Cheng Wanxia (98)
- Sensibilization Effect in Flame Atomic Absorption Spectrometry
..... Zhang Jiufu (101)
- Segment Calculation of "Base Line conversion" Quantitative Method
..... Guo Shuping (109)
- Two Solution Methods of Photoelectric Direct Reading Spectrometric Analytical Technique..... Qian Yongzhi, Xu Huiming, Li Mingjian, Jing Qiuling (112)
- Determination of Aluminium in Steel by Oxygen Shield Air-Acetylene Atomic Absorption Spectrometry
..... Zhang Zhizhong, Zhang Yifang, Cheng Jiagui, Luo Shiying (116)
- Determination of Trace Gold in Geochemical Samples Luo Benxi (118)
- X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Iron in Organic Phase
.....Liu Jian, He Boyan (120)
- Discussion on prevention of Sample Splatter in Arc.....Xiong Shizhong (123)
- Manufacture of Double Channal Hydride non-disperse AFS..... Guo Xiaowei, Yang Miyun, Wu Tang, Zhang Jinmao, Xu Zhicheng, Li Yangrong (124)

光谱学与光谱分析

第3卷 第2期

(双月刊)

1983年10月出版

编 辑 中 国 光 学 学 会

《光谱学与光谱分析》编委会

(北京海淀区魏公村学院南路24号)

出 版 北 京 大 学 出 版 社

(北京大学校内)

印 刷 北 京 妙 峰 山 印 刷 厂

发 行 处 南 京 市 邮 政 局

订 购 处 全 国 各 地 邮 电 局

北京市期刊登记证第1005号

公开发行

国内刊号 28-103

国内定价 0.50元

历史与发展

拉曼光谱的发现和最近的发展

吴 征 铠

(中华人民共和国核工业部)

拉曼光谱的发现至今已五十五年。有关拉曼光谱的文献有人统计至1978年底为23,600篇,今又四年估计总数已远超过25,000篇了。其影响之大,应用范围之广,在科学发展中是少见的。拉曼光谱为何有如此之强的生命,最近为何又有复兴的势头,是我们广大物理、化学、生物和其它有关领域科学工作者所极感兴趣的。下面就拉曼光谱的发现过程、它的发展和在激光技术出现后的动态、非线性拉曼光谱及拉曼光谱的应用等方面作一简要的介绍。

一、拉曼光谱的发现

拉曼光谱又称拉曼效应，是用其发现者印度人C.V.Raman命名的。德文文献中常称之为史迈克尔-拉曼(Smekal-Raman)效应，而苏联前若干年的文献中则称之为联合散射。对发现权不无争议。从拉曼的学生克里斯南(Krishnan)与商克尔(Shankar)在收集分析全部有关文献之后所写的发现史看，发现的过程是颇有趣味的。早在1919年拉曼即对拉摩尔的“辐射的分子散射”一文发生兴趣，而对分子散射进行研究。1921年拉曼乘船自印度往英国，经地中海。他发现海水之所以呈深蓝色并非如雷莱(Rayleigh)所设想的是由于蓝色天空(这是由大气散射日光所产生)的反射所生成。他从布鲁斯特角观察，并用一个尼柯棱镜消除反射光，此时海水的蓝色并不稍变。因此他认为海水的蓝色是海水自身，即海水中水分子散射所产生的一种现象。在1921年到1928年间，拉曼和他的学生先后发表了五十多篇关于散射的文章。其中拉曼纽申(Ramanathan)在1923年发现的一个新现象是和以后的拉曼效应有关的。用紫色玻璃滤过的日光照射水及乙醇，发现在散射的光中除了紫色光外还存在有绿色的光。最初他认为可能是由于其中微量杂质的“荧光”所致，但经过反复纯化，绿色光并不减弱，表明这一现象并非由于荧光而是由物质本身即水和乙醇所产生的。他还进一步观察到这一绿色光的偏振性质。实际上这是最早观察到的拉曼效应，但在当时量子力学还在幼年，理论方面还未能促使当时的工作者注意这一新现象，唯一的可与比拟的辐射与物质相互作用而改变波长的现象是康普顿效应。拉曼的治学态度比较严谨，只是经过更多的试验和有了更有力的证据，才写信给“自然”杂志，于1928年三月三十一日发表了这一历史性的发现。他并且用汞弧灯找出这样新散射光的波长，然后算成频率，发现入射光频率和散射光频率之差除去二者相等之外，还有一些不随入射光波长而改变的有别于荧光现象的频率，这些频率

差是物质的特性,而荧光来说,则其本身的频率是物质的特性。一般荧光的频率总是小于入射光的频率,但这种频率差则有时为负值,即散射光的频率大于入射光的频率。这样就正式发现了现在熟知的拉曼效应。这些实验是在1928年二月二十八日进行的。实验结果是在三月八日寄给“自然”杂志而在四月二十一日刊出的。到现在已整五十五年。这两封信是从实验得出定量关系之后的总结。

根据初步的实验,知道拉曼效应有如下几个特点:

1. 每一物质有自己的特征拉曼光谱,因之可以作为表征这一物质之用。

2. 每一物质的拉曼频率(即入射频率与散射频率之差)与入射频率无关,这点和荧光现象不同。以后还发现拉曼散射是瞬时的,即入射光消失时,拉曼散射同时消失。而荧光则在入射光消失后还有荧光,这段时间称为荧光的寿命。

3. 拉曼谱线的线宽一般较窄,并且常常成对出现,即有数值相同的正负频率差。在短于入射光波长的一边的称为反斯托克斯线,在波长长的一边的称为斯托克斯线。这些名称是由在实验方面对拉曼效应的实验方法有重要贡献的美国人武德(R. W. Wood)提出命名的。

4. 拉曼频率的数值可由几个 cm^{-1} 到约 3800cm^{-1} 。

5. 一般的拉曼频率是分子内部振动频率,有时与红外吸收谱所得的频率部分重合,范围也是相同的。

6. 拉曼谱线的强度和偏振性质,对于各条谱线是不同的。

7. 量子力学说明拉曼效应为光子与分子发生非弹性碰撞而产生的,即

$h\nu$ 。(入射光子) + M (分子) $\longrightarrow$ M' (分子内部运动态变化) + $h\nu'$ (散射光子)

$$\nu_0 = \nu' \pm \nu_R \text{ (拉曼频率)}$$

$$M' = M \pm h\nu_R$$

$h\nu_R$ 为分子内部运动的能级差,通常为振动能级差,有时也可作为转动能级差或其他能级差。故一般从斯托克斯线的强度与反斯托克斯线的强度之比代表分子在基态与在第一振动态的布居数之比,这个比值是温度的函数,可以用波尔兹曼公式算出。温度愈低则反斯托克斯线愈弱。 ν_R 愈小,则强度比愈近于1。拉曼效应的存在也是光的粒子性的一个证明。

8. 在分子作拉曼散射的同时,还有比拉曼散射强几个数量级的雷莱(Rayleigh)散射,即波长和入射频率相同的散射。

9. 拉曼效应普遍存在于一切分子中,无论是气态,液态和固态。

历史非常奇怪,在拉曼发现他的效应的几乎同时,也有人在巴黎和莫斯科进行着类似的探索。1927年11月14日布里渊在法国科学院宣读了一篇由罗卡写的论文,这篇论文认为在有振动的偶极矩存在时,应有新的光谱结构产生。但这一文章因为有待于实验的证实而未立即发表。以后进行了实验,但用的物质处于气态,而气态的散射能力极弱,在当时的实验条件下未能获得结果。在4月23日,罗卡已收到了拉曼的论文副本,但他仍请布里渊宣读了另一篇论文,认为分子中偶极振动将对入射辐射起调幅作用,因之可以得到 $\nu_0 \pm \nu_R$ 的新频率。他并且指出拉曼关于戊烷散射所得的 $\nu_R \cong 3000\text{cm}^{-1}$ 的频率是由于CH键振动所产生。在一星期后卡班斯(Cabannes)由法布里什读了一篇关于气体散射的文章,第一次得到分子的旋转运动的拉曼效应。

在莫斯科,兰斯布格和曼捷斯塔姆于5月6日写信给德国物理杂志,公布了关于石英晶体的光散射的结果。他们是否见到过拉曼的文章,无从查考。但苏联文献中直至近几年才放

弃了他们所提出的“联合散射”名称，而改为世界通用的拉曼效应。

在1923年，奥地利人斯迈克尔 (Smekal) 根据量子学说指出光在散射时可能有频率的改变。这在奥国特别是库拉西等人认为是预言拉曼效应。因之他们在收集的当时拉曼效应文献的专著中，题为斯迈克尔-拉曼效应。但斯文未收入当时的文摘，特别在当时量子学说尚不为大家所了解，因之很少有人知道此文。而克雷默与海森堡以及后来的狄拉克均曾从量子力学预测光在散射时可以有改变了的频率的散射光存在。这预示了不仅振动能级的级差可以在拉曼效应中表现为 ν_R ，而分子中的其他能级，只要条件适合均可与入射光子进行非弹性碰撞而交换能量，故继转动拉曼效应之后，陆续发现了电子、声子、极化子、磁子、激子等等的拉曼效应。

在理论方面，虽然运用量子力学可以得到有关的公式，但对于三十年代分子光谱工作者来说，却很难应用上。普拉塞克于1934年应用半经典推理得出关于拉曼效应的选择律、强度、偏振性质等等的定性和半定量的公式。他指出分子在运动中如其极化率随运动改变时才可能出现拉曼效应，这就是选择定则。这一定则和红外光吸收不同，红外光能否被吸收要看分子在运动时有无偶极矩随运动改变。这样，红外与拉曼光谱互相补充，而在分子结构的研究中起了重要作用。

实验方面，从历史已可看出，在二十、三十年代是非常困难的。最初用的光源是聚焦的日光，后来使用汞弧灯。而早期的汞弧灯最强的谱线是 $2537 \text{ \AA}$ ，在紫外区，卡班斯即用之以观察转动拉曼效应，但必须用石英设备，颇不方便。武德在实验方面起了很重要的作用，他改进了光源，创造了一种消除反射的散射管。光谱仪方面也有了短焦距，高集光效率的玻璃或石英的专为拉曼效应用的光谱仪。这样在三十年代获得拉曼光谱的时间大为缩短，由几百或几十小时减为几小时，有时甚至为几分钟。偏振性质的研究也成为常规了。其实验设备远较红外吸收光谱简单，得到的结果特别是在低频段（小于几百 cm^{-1} ），而红外困难就更多。因之在1928年后的十年中，拉曼光谱的论文达数千篇，拉曼于1930年由此获得诺贝尔奖金。

在三十年代至第二次世界大战前后，虽然每年发表的拉曼光谱论文数并未见减少，但增加较平缓。主要是因为实验方面没有新的突破。当然汞弧有发展，即有名的多伦多汞弧。而红外技术，由于在第二次大战期间对燃料石油等的工业需要，在仪器方面有飞速的发展，从而形成了仪器工业。相比之下，拉曼光谱进展较缓。

二、激光的发现与拉曼效应

六十年代激光技术的兴起，在很多科学技术方面引起了新跃进。这一势头至今仍未稍减，在拉曼光谱的研究和应用中也给予了难以估量的冲击。激光作为光源是理想的。它的内在强度较最强的汞弧还要高若干个数量级；它不但有无可比拟的单色性，还有可调性；它的偏振性质也是非常适用的；它的相干性使我们可以简单地把光聚焦到非常小的一点，因之可以用它来研究极少量物质的散射。由于探测技术和自动化技术的进步，加以相干性能使光束的发散度很小，因而可以用于远距离探测。这些性质使拉曼光谱的应用无论在广度和特异性等方面都得到了空前发展。这将在下节详述。另一方面，过去认为难以获得的许多数据，如谱线强度、邻近雷莱线的甚小频率拉曼谱、在低温和高温的极度条件下自由基及分子束的拉曼光谱、吸附态分子的拉曼谱、电子拉曼效应、声子和上面所提过的极化子、磁子等等的拉曼

谱等,在分子和物质结构科学中起了重要的作用。把散射物质放在激光腔中,可使光线反复照射,因而许多极弱的谱线也可获得,如高次跃迁,即 $\nu_R = 2h\nu$ 振动、 $3h\nu$ 振动等泛频和混频等。当然要获得弱的谱线必须消除本底,这可用二个或三个光栅的单色器来实现。至最近,激光拉曼光谱已成为有机化学实验室基本仪器装备之一了。

激光的可调性又使拉曼光谱的研究开拓了一个新的领域。在过去,研究拉曼光谱通常总是设法避免能被物质吸收的光。因为在可见或紫外区,光的吸收为电子态的跃迁,通常伴有振动态及转动态的跃迁,因之形成通常所谓带光谱,在液体或固体中则成为连续带,宽度可达数千 cm^{-1} 。因之拉曼散射也被吸收。更麻烦的是常常有荧光产生,其强度远超过拉曼谱线。所以早期用汞弧作为光源,对无色的物质,即吸收谱带在紫外的物质,常用4047Å或4358Å,而对有色的物质则应用5461Å线或5793Å黄线。

从理论上考虑,拉曼效应的产生要经过中间态,这个中间态通常不是分子中的固有的态,所以散射的强度很小。如以分子中实际存在的态作为中间态,则可以得到有时强度很强的散射,强度可以提高若干数量级。甚至还未真正到这个态,而是接近这个态,散射强度即有增加。这种应用吸收线作为光源的拉曼光谱称为共振拉曼光谱。一个有趣的例子是用蓝色激光去照射天然的胡萝卜时,其中所含胡萝卜素的拉曼光谱即可被观察到,其灵敏度之高可谓惊人。因之这一共振光谱对生物化学的研究极有用途,常用于直接测定若干微量成分,加上聚焦至一极小的微区,还可以进行成分分布的测定。由于共振拉曼光谱强度极高,故不仅一次振动可以测出,高次振动跃迁,即 $\Delta n = 2, 3, \dots$ 也可观察到,因之可得到类似于电子光谱的结果,即在电子基态中的各振动能级的分布,从而可以得到非谐振常数等一系列分子常数。共振拉曼并不是对所有的振动频率同样加强,而是有选择性,对某些振动跃迁的强度显著加强,而对另一些则甚少加强。利用可调频率激光去研究物质的共振拉曼效应是非常理想的。从不同频率光源所得某一拉曼线的强度变化作图可以得到这一频率的激发曲线,而它是和分子内部电子运动和振动运动的相互作用有关的,由此可以得到有关的信息。在两个吸收谱重叠时,这一方法也有用途。由于共振拉曼有非常高的灵敏度,所以也可以应用于吸附态分子的研究。

在进行共振拉曼光谱工作时,因为激光能量集中,而又为分子所吸收,如不采取冷却措施则分子易受破坏,故通常将研究对象不断旋转或采用其它有效的冷却措施。

三、非线性拉曼效应

通常认为拉曼效应是由于光的电磁场与物质相作用,光有一个频率为 ν_0 的交变电磁场,分子在电磁场中产生极化而成为偶极,这一偶极随着电磁场变化而变化,变化的偶极放出辐射,这就是雷莱散射,其频率与入射光相同。如这一分子在振动着,而振动时分子的极化率随着振动幅度变化,则显然起了调幅作用,此时 ν_0 上要附加一个 $\pm \nu_R$ (ν_R 为振动频率),而 $\nu_0 \pm \nu_R$ 则是拉曼谱。在光强不太大时,电磁场强度也不太大,加以分子的振幅甚小,故仅要考虑一次效应。设 P 为感生偶极矩, E 为电场强度,则

$$P = \alpha E$$

α 为分子极化率。当 E 变大时,则必须考虑高次效应,即

$$P = \alpha E + -\frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots$$

β , γ 远小于 α , 但 E 大时则高次项不能忽略不计。激光强度极高, 其电场强度大得惊人, 简单计算可知 $E \approx 10^8 \sim 10^9 \text{ V/M}$ 。这时高次项不能忽略, 因此产生所谓非线性拉曼效应。在不同情况下产生的非线性效应有多种, 下面介绍几个较重要的非线性拉曼效应。

1. 受激拉曼效应

通常的拉曼效应是非相干的, 也是非常弱的, 在共振拉曼效应中虽然强度增加很多, 仍然是非相干的。但在受激拉曼效应中, 情况则有所不同, 散射强度极大, 可以将入射能量的百分之几十转化为受激发射的拉曼效应, 产生与激光相似的光束, 因而可以用为改变激光频率的一种手段。例如某一工作需要 $16\mu\text{m}$ 的激光, 在没有合宜的激光体系时, 可以采取受激拉曼的方法, 用高能的二氧化碳激光束使仲氢产生受激拉曼效应, 利用仲氢转动拉曼效应产生 $16\mu\text{m}$ 的激光束。受激拉曼效应产生的机构大致是这样的。因为拉曼效应有一个零中间态, 入射光使基态的分子瞬时跃至这一零态, 然后跃回至基态上的第一个振动态或转动态, 产生 $\nu_0 - \nu_R$ 的拉曼线。如入射光强度增加至一定强度时, $\nu_0 - \nu_R$ 的散射光的强度也增加至某一强度, 这一强光诱发零态至基态上的第一振动或转动态而产生受激发射。一旦这一发射开始, 即迅速自催化增加而成为受激拉曼发射。显然入射光强要有一个阈值, 低于此值即不能产生受激拉曼效应。这个阈值要求分子密度不要太小, 故通常均在液态得到受激拉曼效应。但在凝聚态中常有一个有力的竞争者即受激布里渊散射, 它是由物质中声子能级变化而产生的。布里渊散射常较拉曼散射容易出现, 故在有些情况下得不到受激拉曼效应。

受激拉曼效应出现后, 大量分子均跃迁至基态上第一个振动能级或转动能级, 因之受激拉曼效应除用作光源时, 还可作为将分子跃迁至第一振动态的一个方法, 由此可以测定分子在这一能级态的态寿命, 也就是态的弛豫。

有时因为上述布里渊效应而不能得到受激拉曼效应, 此时可采用另一方法, 即所谓相干拉曼放大法。用 ν_0 照射物质, 但强度控制在产生受激布里渊的阈值下, 另用一个频率为 $\nu_0 - \nu_R$ 的激光照射, 此时也产生分子在第一 ν_R 态上的富集, 其机制与上述类似。这一方法也用于分子振动态弛豫的研究中。

2. 超拉曼效应

在上节式中, 如 β 也随着振动而变化, 则可得超拉曼效应。(普通的拉曼效应的产生是由于 α 随振动变化。) 如入射光的频率为 ν_0 , 则可得 $2\nu_0 \pm \nu_R$ 的超拉曼散射。这种散射一般很弱, 现在只能用光子计数器观测。实验方法困难, 故至今文献不多。超拉曼效应的选择定则不同于普通拉曼效应, 偏振性质也不同, 故对解决某些特殊的分子结构问题有时有一定的用途, 可作为补充。

和普通拉曼效应一样, 超拉曼效应也受共振加强。

3. 四波混合

β 项在超拉曼效应中起作用, 是三波混合, 即入射两个光子, 散射一个光子。倍频的产生也是三波混合。 γ 项则在四波混合中起作用, 如用频率为 ν_0 及 ν_1 的二个激光照射某物质, 如条件适合, 则可产生频率为 $2\nu_0 - \nu_1$ 的新波, 此时四波混合。因为这是一个参数振荡过程, 需要相位匹配, 所产生的新波是相干的, 形成一个与激光相似的狭光束。

如 $2\nu_0 - \nu_1 = \nu_R = \nu_0 + \nu_R$ (ν_R 为分子振动频率), 则此种四波混合称为相干反斯托克斯拉

曼光谱, 简称为CARS。一般调整 ν_i 使之符合频率条件, 因为 $\nu_0 + \nu_R$ 是拉曼反斯托克斯频率, 又是相干的, 故名叫相干反斯托克斯拉曼光谱。在一个有色散现象的分子体系中, ν_0 , ν_i 及 ν_R 不在空间同一个方向, 才能相位匹配, 所以观察起来很方便。和普通拉曼效应不同, 分子从基态开始, 仍然回到基态, 而普通拉曼效应则是从基态开始到第一振动激发态(斯托克斯线)或从第一振动态开始到基态。CARS的选择定则和普通拉曼效应相同, 而强度则与分子数的平方成正比。CARS的散射总强度弱于普通拉曼, 但因为它是相干的, 形成一个狭光束, 而普通拉曼则向 4π 空间角发射, 故CARS比普通拉曼容易观察。

也可以使 ν_0 及 ν_i 同时可调, 以得到不同 ν_0 时的CARS谱。这在有染料激光器的今天是很容易做到的。

CARS可以应用于气体, 故可作研究高温火焰之用。它的空间分辨率很好, 可测火焰不同部分的温度和组成。测温度时一般用旋转CARS谱, 应用玻尔兹曼分布规律求得。作分析用时灵敏度不算太高, 但在火焰及燃烧研究中很有用。

CARS不受荧光干扰。

等离子体也可用CARS进行研究。

另一方面, 如用连续的染料激光器, 运用稳频等方法, 可以作高分辨光谱研究之用, 其分辨率约可达 10^{-3} cm^{-1} 。

CARS的缺点是要用两个激光器, 其中最少一个是可调的染料激光器, 故价值较昂贵。

另一种四波混合的光谱是相干斯托克斯拉曼光谱CSRS, 与CARS不同之处是得到 $\nu - \nu_R$ 的斯托克斯拉曼谱线。

4. 其它非线性拉曼效应

其它的尚有一反拉曼效应, 用一个 ν_0 的激光与一个可调频的 ν_i 的激光, 二者均不足以产生受激拉曼发射, 如 $\nu_0 - \nu_i = \nu_R$ 时, 可以得到 ν_0 的吸收, 服从比尔定律, 即

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

超CARS或CAHRS, 即产生 $2\nu_0 + \nu_R$ 的相干谱线。

四、拉曼效应的应用

拉曼效应的迅速发展与它有极广泛的应用是分不开的。我们很难一一列举各种各样的应用, 只能举例说明。

1. LIDAR激光遥测分析器 利用激光的狭窄而不发散的光束去测定几公里外的目标。将一束激光对准工厂的烟囱, 如其中有某种有害气体妨害环境保护时, 它们受激光照射产生拉曼散射, 用望远镜收集这些散射光, 再经分光计分析即可测出其种类和浓度, 而达到环境监测的目的。

2. 拉曼光谱分析显微镜 在显微镜下用激光照射物质, 如某矿石。矿石中的不同组分产生不同的拉曼光谱。可以作微区分析, 不但能测出组分而且能观察到分布。

3. 共振拉曼效应在生物化学中的应用 共振拉曼效应通常要求有某一吸收带。这样有色的生物大分子的共振拉曼光谱是很易得到的。在无色的大分子中, 其吸收带在紫外区, 现在还较少可调的紫外激光器, 另外紫外光子能量较大, 极易产生光化学分解, 故对这类大分子通常设法接上一个生色团, 使它能吸收可见光而得到共振拉曼光谱。这一方法也可大大增加

分析的灵敏度,并且可以灵活运用。当然这比原有生色团的大分子说来问题比较复杂。

对无机络合物的研究,特别是过渡元素的络合物的研究中,共振拉曼的应用极为广泛,通常用来了解分子的振动与电子运动的关系。

4. 表面加强拉曼散射(SERS) C_6H_5N 在Ag电极上吸附时,其拉曼谱线的强度可提高几个数量级。电极上电位及放电充电次数等均似有影响。这一问题的研究还在发展,对现象的了解还不太清楚。除这一著名的体系之外,也还发现有几个其它体系。

5. 自由基的拉曼光谱 由于共振拉曼效应的灵敏度极高,对微量的自由基亦可观测其拉曼效应。通常是将自由基冷冻在介质中,或就在冷冻的介质中通过光分解产生。

6. 偏振拉曼效应对晶体的研究 拉曼效应可以获得低频数据,故对较重分子的振动较有利。在运用FT红外之后,远红外数据渐多,而拉曼效应则较易获得。因为可以用少量粉末状晶体即可获得数据,这比红外方便得多。对于薄晶体,红外光谱就更难观测。考察偏振性质用拉曼效应亦比用红外容易得多。

7. 在有机化学中的应用 这一方面为大家所熟知,它对特征频率的获得,微量样品,特别是从液相色谱分离后的微量样品等的应用均有优点。过去仪器较难得到,现在情况正在不断改变。

8. 在分子结构研究中的应用 这在最近几年发展很快,特别是谱线强度测定、分子间的相互作用考察等方面正配合理论的发展而发展。本文在此不再赘述。

(上接123页)

喷溅现象。如喷溅现象严重,则可采用二氧化硅或碳粉与试样按1:1比例冲稀后摄谱。

以上办法,对于防止试样喷溅是有一定的效果。然而,由于手续太烦杂,有时也不理想,还得事先知道矿种。最近,河北省地质局实验室采用锯口电极,确也能较好地解决上述问题。然而车制锯口电极较困难,同时也会出现丢失较多样品的问题。

为了更有效的防止试样从碳电极上喷溅,本法用车制带孔的碳电极。办法是在车制好的电极孔穴的底部,打一个横穿碳电极孔穴底部的相对称的小孔。

为了车制带孔电极较方便,可以预先做一个带孔电极的木(或铝)模车制器。此车制器的大小,可以根据需要来制作。

本法的道理很简单,试样在弧烧时,一旦产生二氧化碳或二氧化硫气体,由于熔珠本身有一定重量,气体即可从这种电极的底部排出去,不致发生将熔珠喷溅出来。

为什么要在电极孔穴的底部打洞呢?通过试验表明:带孔电极的孔径位置太上,起不到排气的作用,而试样照样喷溅;而孔径太大,试样丢失量较严重,影响质量。通过多次试验,表明带孔电极的孔径以0.8~1毫米为好,位置在底部。

操作时,将带孔电极按照通常方法装样,滴一滴稀盐酸或糖水,烘干后摄谱。

摄谱时,采用直流(或交流)电弧,起弧电流为4安培,然后缓慢地将电流升至10~12安培,20~30秒钟后,板移一次,接着加大电流,使难挥发元素激发出来。

通过对比试验,分析结果较为理想。

研究论文

三核钼原子簇化合物的红外光谱

郑瑜 商茂虞 张琳娜 黄金陵 卢嘉锡

(中国科学院福建物质结构研究所)

摘 要

本文考察了自己合成的含 μ_3 氧和 μ_3 硫原子的三核钼原子簇化合物的红外吸收光谱。提出了关于 $\text{Mo}-(\mu_3-\text{O})$ 振动频率的归属的见解,同时讨论了 $\text{Mo}-(\mu_3-\text{S})$ 的振动吸收频率。由特殊基团振动频率的归属可以迅速确定簇合物中所含有的特殊结构单元,因而有可能利用红外光谱法预测簇合物的构型、监测簇合物的合成过程,并推论簇合物的基本组成。

近年来,不少化学家和生物化学家对固氮酶进行了深入的研究,证明了其活性中心是含有钼、铁、硫等元素的原子簇,从而使人们对此类元素的原子簇产生了浓厚的兴趣。我们采用红外光谱法研究了一系列三核钼原子簇化合物,对比了已测出晶体结构的簇合物的红外吸收谱图,找出了它们之间的相互联系,提出了对于 $\text{Mo}-(\mu_3-\text{S})$ 及 $\text{Mo}-(\mu_3-\text{O})$ 的归属的见解,并推广应用于新合成的簇合物的鉴定。

(一)样品的来源及测试

在含有氯化氢的乙醇介质中,用三价或五价钼为原料,在适当配位基存在下制备了簇合物中具有 $\mu_3-\text{S}$ 和 $\mu_3-\text{O}$ 原子的一系列三核钼原子簇化合物^[1]。它们是晶体I: $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu_2-\text{Cl})_3\text{Cl}_3]$; 晶体II: $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu_2-\text{S}_2)_3\text{Cl}_7]$; 晶体III: $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu_2-\text{S}_2)_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3\text{Cl}_3$; 晶体IV: $(\text{PYH})_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu_2-\text{S}_2)_3\text{Cl}_7]$ (以上为含有 $\mu_3-\text{S}$ 的簇合物); 晶体V: $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_3-\text{Cl})(\mu_2-\text{Cl})_3\text{Cl}_9]\text{EtOH}$; 晶体VI: $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{S}_2)_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3\text{I}$; 晶体VII: $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{Cl})_3(\text{OAc})_2\text{Cl}_5]$; 晶体VIII: $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{Cl})_3(\text{OAc})_3\text{Cl}_3]$; 晶体IX: $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{Br})_3(\text{OAc})_3\text{Cl}_3]$ (以上为含有 $\mu_3-\text{O}$ 的簇合物。)

用溴化钾压片法制备样品,在Perkin-Elmer 577型红外分光光度计上录谱。

(二)红外吸收光谱图的解析

我们综合比较了已有结构数据的三核钼簇合物的红外光谱,并由其规律性推断某些谱带的归属。

1. 含 $\mu_3-\text{S}$ 桥的三核钼簇合物的红外光谱解析

此类簇合物的红外光谱如图1所示。图中标注*者为阳离子或阴离子基团的吸收谱带,其值列于表1,其余则为簇合物部分的吸收谱带。

1983年3月28日收到。

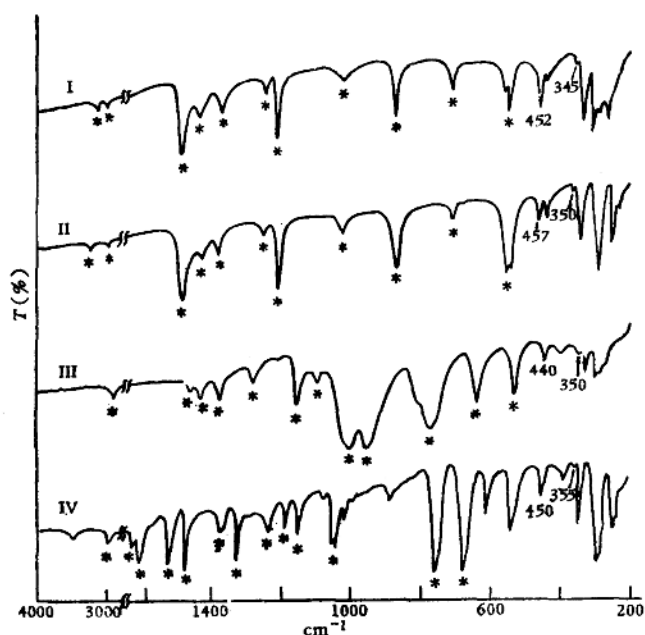


图1 四种含 μ_3 -S桥的三核钼簇化合物的红外吸收光谱
(图中I、II、III、IV代表簇合物结构, 见文中说明)

表1 三核钼簇合物中阳、阴离子基团的红外吸收谱带

	谱 带 位 置 (cm^{-1}) ^[2-9]										
$(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)^+$	3040—2950	1480	1430	1370	1350	1240	1210	1020	950	870	710—705
	(m)	(s)	(s)	(m, s)	(m)	(s)	(m)	(m)	(m)	(w)	
$(\text{Et}_4\text{N})^+$	2980	2970	1475—1410	1390—1350	1180	1170	1080—1000	~800			
	(m)	(s)	(s)	(m)	(s)	(s)	(m)	(s)			
$(\text{PYH})^+$	~3500	3040	1700—1600	1525	1475	1370—1325	1235—1025	750	675		
	(w, b)	(m)	(m, s)	(s)	(s)	(s)	(m)	(s)	(m)		
$[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$	2960	2880	1460—1380	1280	1155	1090—950	770	635	530		
	(w)	(m)	(w)	(m)	(vs)	(s)	(s)	(s)	(m)		

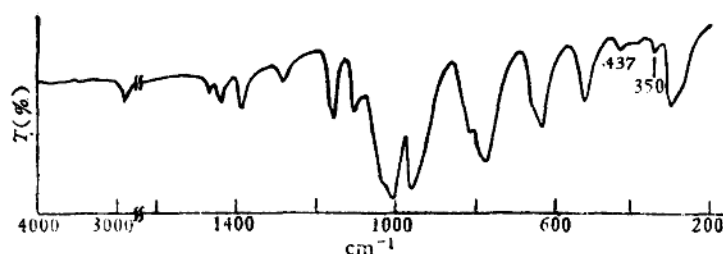
从图1可以看出, 在 $457\text{--}440\text{cm}^{-1}$ 和 $355\text{--}345\text{cm}^{-1}$ 区域中存在一个中强和一个偏弱的特征吸收峰, 它们应归属于 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ 的伸缩振动, 这比W. E. Newton等^[10-12]对二核钼簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_2\text{-S})$ 吸收频率所归属的数值($485\text{--}455\text{cm}^{-1}$ 和 $386\text{--}340\text{cm}^{-1}$)稍为偏低, 反映出三核钼簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ 的键要弱于二核钼簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_2\text{-S})$ 的键^[1]。A. Müller等^[13]对 $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$ 中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ 的振动频率归属为 459cm^{-1} , 与我们对这四个晶体中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ 的振动频率归属是一致的, 如表2所示。

最近我们又合成了一个新晶体 $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-S})\text{Cl}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4$ ^[16]。根据其红外谱图中存在 437cm^{-1} 和 350cm^{-1} 的吸收谱带(图2)。我们推断此晶体具有 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$

表2 簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ 的振动吸收频率

簇合物	$\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ 振动频率 (cm^{-1})	
I	452	345
II	457	350
III	440	350
IV	450	355
$[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_8)_6]^{2-}$	459	—*

* A. Müller未指出这条谱带。

图2 簇合物 $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-S})\text{Cl}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4$ 的红外吸收光谱

结构单元, 这个论断已为后来的晶体结构测定所证实。

2. 含 $\mu_3\text{-O}$ 桥的三核钼簇合物的红外光谱解析

三核钼簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 的振动吸收频率的归属迄今尚未见报道。显然, 这一问题的解决将有助于迅速确定新合成的化合物中是否存在这一结构单元。我们从两个具有相似构型的簇合物(III和VI)的红外吸收光谱图中发现了这一特征振动频率, 见图3。这两个簇合物的化学组成基本相同, 构型完全一样^[1], 最主要的差别在于晶体III的 μ_3 桥原子是硫, 而晶体VI的 μ_3 桥原子是氧, 两者的红外谱图十分相似, 所不同的是含有 $\mu_3\text{-O}$ 桥原子的簇合物在 688 cm^{-1} 处多呈现一个中强吸收峰, 显然这应归属于 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 的特征吸收。

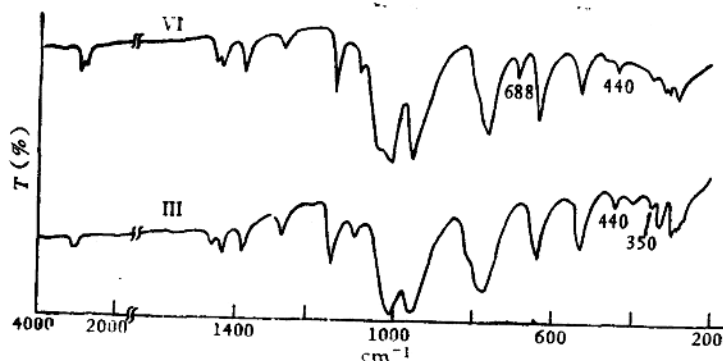


图3 簇合物III和VI的红外吸收光谱

上述看法用于分析所有五个含 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 键的簇合物的吸收光谱时(见图4), 可以看出

相应的吸收谱带均在这些簇合物中出现,而且在吸收频率的位移和簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 键长变化之间有一定的规律性,即随着键长的变短,吸收波数有规律地增加,见表3。此外,在 $555\text{--}408\text{cm}^{-1}$ 区域出现的中强吸收峰也应归属于 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 的特征吸收,但这一区域则与 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ 的振动吸收频率相近,不便用来区分这两种 μ_3 桥原子。

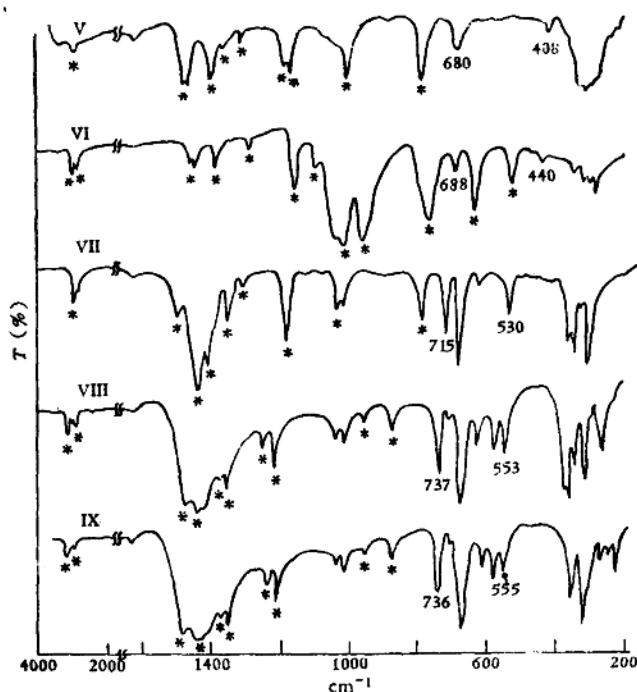


图4 五种含 $\mu_3\text{-O}$ 桥三核钼簇合物的红外吸收光谱
(图中V, VI, VII, VIII, IX代表簇合物结构,见文中说明)

表3 含 $\mu_3\text{-O}$ 簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 的平均键长与红外吸收频率的关系

簇合物	$\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 键长($\text{\AA}$)	吸收频率(cm^{-1})
V	2.079	680 408
VI	2.036	688 440
VII	1.996	715 530
VIII	1.992	737 553
IX	1.973	736 555

上述 $737\text{--}680\text{cm}^{-1}$ 区域的吸收用于判定是否存在 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 颇为有效。实际上,我们在合成过程中,当得到簇合物V和VIII的红外吸收光谱(见图4)时,便已推断它们具有 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 的结构单元,后来元素分析和X射线衍射实验结果证实了这一推断的正确性。

最近,我们又用不同的方法合成了一个晶体,其红外谱图如图5所示。根据谱图中有 732cm^{-1} 和 550cm^{-1} 吸收谱带,推断此晶体具有 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 结构单元,后来也为元素分析及

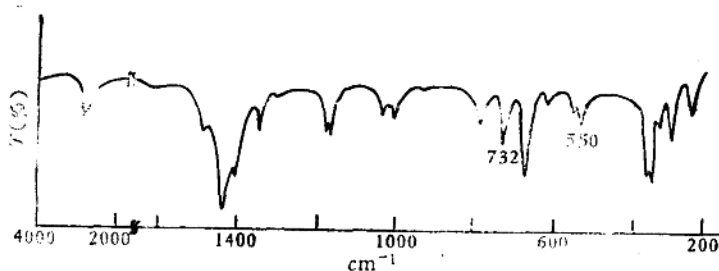


图5 簇合物 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3(\text{OAc})_3\text{Cl}_3]$ 的红外吸收光谱

初步的结构分析所证实, 其结构式为 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{OAc})_3\text{Cl}_3]$ 。

在二核钼簇合物中, $\text{Mo}-(\mu_2\text{-O})$ 有一个特征吸收谱带落在 $760\text{--}730\text{cm}^{-1}$ 区域^[11,12,14], 鉴于三核钼簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_3\text{-O})$ 的键长比二核钼簇合物中 $\text{Mo}-(\mu_2\text{-O})$ 的稍长^[15], 即键能比较弱些, 故振动频率应低些。至于 $\text{Mo}-(\mu_2\text{-O})$ 的另一特征谱带落在 $435\text{--}520\text{cm}^{-1}$ 区域, 由于此区的振动频率对结构比较敏感, 与结构的关系比较复杂, 频率波动范围很大 (这与在三核钼簇合物中观察到的现象一致), 因此难以作为比较这两类簇合物间桥基键能与频率关系的判据。

综上所述, 三核钼原子簇化合物在中红外区的吸收光谱, 仍可用经验规律加以解析。同时, 利用已归属的特征振动频率可迅速地推断未知物中该特征基团的存在和监测簇合物的合成过程。

参 考 文 献

- [1] 黄金陵、商茂虞、黄建全、有机化学, 待发表。
- [2] A.Furuhashi, K.Wataruki et al., *Bull.Chem.Soc.Japan*, 41, 110 (1968) .
- [3] G.Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [4] "Sadler Standard Infrared Spectra", Sadler Research Laboratories, INC.
- [5] L.J. Bellamy, "复杂分子的红外光谱", 科学出版社, 第387, 396页, 1975.
- [6] 董庆年, "红外光谱法", 石油化学工业出版社, 第4章, 1977.
- [7] 王崇明, "实用红外光谱学", 石油化学工业出版社, 第4章, 1978.
- [8] D. M. Adams, "Metal-Ligand and Related Vibration", Edward Arnold Ltd, London, 1967.
- [9] K. N. Kamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York-London, P.112; 114, 1963.
- [10] A.Müller and U.Reinsch, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 19, 72 (1980) .
- [11] V.R. Ott, D.S. Swieter et al., *Inorg.Chem.*, 16, 2358 (1977) .
- [12] W.E.Newton, *J. Less-Common Metals*, 54, (1977) .
- [13] A.Müller et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 535 (1978) .
- [14] R. M. Wing and K. P. Callahan, *Inorg. Chem.*, 8, 871 (1969) .
- [15] 商茂虞、黄金陵、卢嘉锡, "三核钼原子簇化合物的研究" (福州大学研究生毕业论文), 1982.
- [16] 商茂虞、黄金陵、卢嘉锡, 中国科学, B辑, 将发表。

液晶的激光拉曼光谱研究

——九种热变液晶的变温拉曼光谱

朱自莹 方一行 何大钧 洪熙君 葛明娟

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文报道九种液晶化合物 H_P PCB, $A_mP_{C_1}A_mPB$, H_PCH_xB , A_mCB , H_PCB , H_POCB , EMAOB, PEBAB和BPAPA的变温激光拉曼光谱。固相和液相的谱带强度相接近, 两者都较液晶相的谱带强度大约高一倍。温度的变化未使拉曼谱带的位置发生明显的位移。从任一化合物的拉曼光谱中选出两个合适的谱带, 以其强度比对温度作图, 所得到的曲线在相转变温度附近有转折, 即准不连续变化 (quasi-discontinuous changes)。由此, 建立了一种比较方便的用拉曼光谱测定液晶化合物的相转变温度的方法。

前 言

液晶材料的热-光效应是液晶物质的基本性质之一。随着温度的变化, 液晶物质通常可呈现固相、液晶相和液相三种完全不同的相态。在不同的相态下, 分子的取向、排列方式和相互作用等不同, 因而表现出各种不同的物理特性, 例如对光的散射作用不同。所以激光拉曼光谱是研究液晶物质相转变的一种有效方法。

我们曾经研究了十九种液晶的固相激光拉曼光谱^[1], 对各化合物拉曼光谱的主要谱带进行了归属, 讨论了化合物结构与光谱之间的关系。Amer等^[2]研究了氧化偶氮苯型液晶 (PAA, PA Φ , PAB和HAB) 的拉曼光谱, 发现在相转变温度附近, 某些振动谱带的强度和位置随着温度的变化呈准不连续变化。例如, 在由固相到液晶相的相转变温度附近, HAB的 1141cm^{-1} 谱带的强度突然大幅度下降, 同时 1178cm^{-1} 谱带的位置突然位移至 1171cm^{-1} , 而由液晶相到液相则无此现象。他们还发现在 $1225\text{--}1300\text{cm}^{-1}$ 范围内固相的谱带的形状, 不同于液晶相和液相。Bulkin等^[3]研究了PAA的低波数拉曼光谱, 认为这些谱带属于分子间的振动。由固相到液晶相, 这些谱带的强度、位置和形状都发生明显的变化, 而到了液相, 这些谱带就消失。此外, 还观察到预相变效应 (pretransition effect)。Sakamoto等^[4, 5]研究了氧化偶氮苯和席夫碱型液晶 (PAA, PAP, AAB, EBHA, ABHA, OHMBPA, BBPA和EMBAC) 的拉曼光谱。讨论了分子间的偶极-偶极、氢键的相互作用, 发现 $1200\text{--}1300\text{cm}^{-1}$ 范围内的谱带强度, 随温度的变化, 在由固相到液晶相以及由液晶相到液相的相转变温度附近都出现反常的准不连续变化, 而在同一相态下谱带强度没有明显的变化。Amer和Sakamoto等都利

用这一准不连续性, 根据某些谱带的相对强度对温度作图所得到的曲线转折点来测定各种液晶物质的相转变温度(熔点和透明点)。

本文对九种液晶的变温激光拉曼光谱进行了考察。发现固相、液晶相和液相的拉曼谱带的相对强度不同。随着温度和相态的变化, 拉曼谱带的位置没有明显的位移。同时考察了拉曼谱带对(从一个化合物的拉曼光谱中选出两个谱带)的强度比随温度变化的规律。用谱带对的强度比对温度作图, 所得到的曲线在由固相到液晶相和由液晶相到液相的相转变温度附近都有转折点。大多数化合物的相应曲线转折点的温度与相转变温度相接近。据此, 我们建立了一种比Amer和Sakatomo利用拉曼光谱测量液晶物质相转变温度更为简便的方法。

实 验

拉曼光谱是在法国JOBIN YVON T-800型激光拉曼光谱仪上记录的。使用RCA-C31034-04型光电倍增管作为激光光源, 采用美国Spectra Physics 125A型氦氖激光器, 波长6328 Å, 功率40~60毫瓦。样品装在玻璃毛细管内, 激光束垂直照射样品管, 在90°方向收集散射光。温度控制 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。波数精度 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 。以谱带高度表示谱带的强度, 精度 $\pm 5\%$ 。

结 果 与 讨 论

九种液晶的结构、简称和室温下的拉曼光谱数据列于表1^[1]。对于这九种液晶, 都没有观察到温度变化引起拉曼谱带位置的位移。对于某个化合物来说, 在同一相态下的不同温度时, 各谱带的强度没有显著的变化, 但不同相态下的谱带强度有较明显的差别。图1是EMAOB

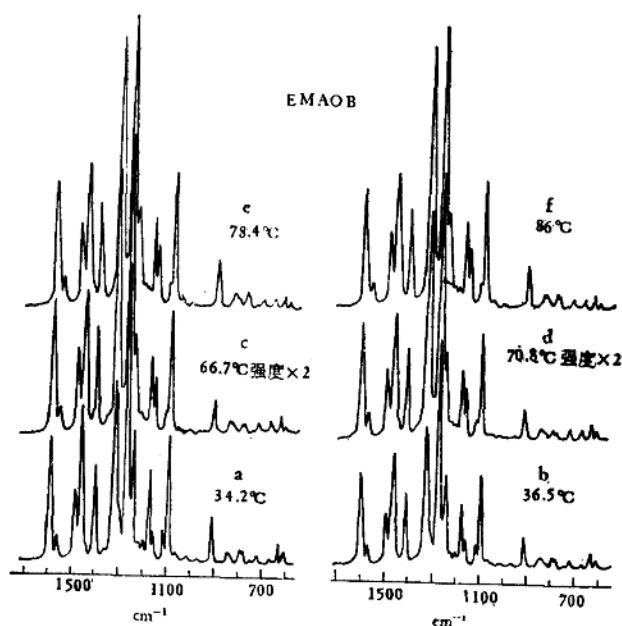


图1 EMAOB的激光拉曼光谱图