

4-13

光谱学与光谱分析

第 3 卷

第 1 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》编委会

顾问	赵广增	何怡贞	郑华炽	吴学周	吴征铠	高兆兰	沈寿春	张志三	陆婉珍
主编	姚元恺								
付主编	钱振彭	刘颂豪	陈文驹	许国敷	张合义	陈星旦	胡皆汉	郭 础	马光祖
	倪哲明	黄本立	吴廷照	骆东森	杜春耕	吴天彪	孟广政 (常务)		
常务编委	(以姓氏笔划为序)								
	马祖光	王宗明	王昭宏	韦雅文	朱自莹	朱晋镛	朱锦芳	陈连元	陈愈炽
	陈远盘	李安模	李家熙	李维华	李长治	张 锐	林铁铮	林福成	单孝全
	钟攸兰	郭小伟	聂玉昕	殷宁万	陶汝霖	顾国英	盛名铭	章治学	谢忠信
	谢荣厚								
编 委	于家翹	于铨林	计子华	王子尧	王文韵	王正熙	王兆永	邓 勃	卢喜先
	叶如亮	冯强波	江天籁	朱清时	刘近虞	刘胜杰	吉 昂	孙德中	张功抒
	张在宣	张培林	张展霞	张琳娜	陈新坤	陈跃惠	陈 碧	陈隆懋	陈维岳
	李彦奇	何长一	何华焜	吴联源	杜文虎	寿曼立	严慰章	沈瑞平	沈德言
	李 科	吕尚景	杨乐山	肖裕民	邱德仁	邵子文	林 中	金钦汉	郑湘琴
	赵忠玲	赵 祎	赵新娜	赵根锁	荆煦瑛	席时权	侯旅宁	钱时惕	钱国贤
	徐复兴	袁玄晖	郭云枫	凌文庆	秦荣大	黄 旭	黄柏兴	梁家璠	梁映秋
	龚维纯	蒋守规	蒋铁珊	谢晶曦	曾传相	董庆年			

Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 3 No 1 (Bimonthly)

August 1983

光谱学与光谱分析

第 3 卷 第 1 期

1983年 8 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)

排 版 北 京 妙 峰 山 印 刷 厂

印 刷 南 京 日 报 社 印 刷 厂

发 行 处 江 苏 省 邮 电 管 理 局

订 购 处 全 国 各 地 邮 电 局

北京市期刊登记证第1005号

国内刊号 28—103

国内定价 0.50元

光谱学与光谱分析

第3卷 第1期

(双月刊)

1983年8月

目 录

《光谱学与光谱分析》发刊词.....	赵广增 (1)
我国分子光谱发展简史.....	王文韵 曾广赋 (3)
激光原子荧光光谱强度的理论公式及其意义.....	钱时惕 (13)
Ru分散度对CO吸附态红外光谱的影响.....	辛 勤 胡皆汉 郭燮贤 (20)
激光光谱实验的计算机化.....	朱清时 (27)
某些卤代吡啶振动光谱的计算.....	王国楨 胡皆汉 郭和夫 (32)
基本参数法和经验系数法相结合的一种新尝试.....	吉 昂 陶光仪 沈美芬 袁宁儿 (38)
电感耦合等离子体光源中去溶效应的探讨	陈寿根 王玉敏 陈斌斌 吴航英 付 兰 夏 华 刘进琦 (43)
钨钨合金腐蚀层的辉光光谱逐层分析.....	于 波 (48)
研究简报	
正交设计在原子吸收分析中的应用.....	华鲁林 沈淑琴 周红标 (52)
基体改进效应用于石墨炉原子吸收法测定血清中硒.....	陈良璧 廖一平 (58)
原子吸收法测定锂同位素组成.....	蔡起秀 陈跃煥 朱善山 盛怀禹 (60)
学术活动简讯.....	(62)

Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol.3 No.1 (Bimonthly) August, 1983

Foreword to Spectroscopy and Spectral Analysis

-Zhao Guang zheng (1)
- Critical Review of Advances in Molecular Spectroscopy in China
.....Wang wenyun, Zeng Guangfu (3)
- Theoretical Formula and Meaning of Laser Atomic Fluorescence Spectral
Intensity.....Qian Shiti (13)
- Effect of Ru Dispersion on IR Spectra of CO Absorbed Species
.....Xin Qin, Hu Jiehan, Guo Xiexian (20)
- Computerization of Laser Spectral Experiment.....Zhu Qingshi (27)
- Calculation for the Vibrational Spectra on Some Halogenopyridines
.....Wang Guozhen, Hu jiehan, Guo Hefu (32)
- A New Attempt for Combination of Fundamental parameter Method and
Epirical Influence Coefficient Method
.....Ji Ang, Tao Guangyi, Shen Meifen, Yuan Ninger (38)
- Study on Desolvent Effect in ICP Source
.....Chen Shougen, Wang Yuming, Chen Binbin,
Wu Hangyin9 Fu Lan, Xia Hua, Liu Jinqi (43)
- By-Layers Analysis of Corrosion Layer on Molybdenum-Tungsten Alloys by
Glow Discharge Emission Spectroscopy.....Yu Bo (48)
- Application of Orthogonal Design in Atomic Absorption Analysis
.....Hua lulin, Shen Sugun, Zhou Hongbiao (52)
- Application of Matrix Improvement Effect for Determination of Selenium in
Serum by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
.....Chen liangbi, Liao Yiping (58)
- The Determination of Lithium Isotope by Atomic Absorption Spectrometry
.....Cai Qixiu, Chen Yaohuan, Zhu Shanshan, Sheng Huaiyu (60)
- Academic Activity News (62)

《光谱学与光谱分析》发刊词

本刊顾问、赵广增教授

(北京大学物理系)

光谱学是一门极重要的基础科学，正是在光谱研究的基础上建立了关于物质微观结构的量子力学。它一直是研究原子、分子、固体与凝聚态物质微观结构及相互作用过程的主要方法之一。

近二十年来在激光发展的基础上出现了一个新的分支学科——激光光谱学，这给予光谱学以新的活力。利用激光光谱方法可以获得原子、分子的更精确的知识，可以研究原子、分子体系与凝聚态物质中极快的动力学过程，具有极高的时间分辨率与空间分辨率。它已成功地应用于原子物理、分子物理、固体物理、表面物理、光化学，等离子体物理等学科。

光谱化学分析是应用光谱学中最活跃的领域，它广泛地被应用于国民经济的各个部门，可以说是我们检验各类材料的一只眼睛，对我国的四化建设起着重要的作用。我国一直十分重视光谱分析的工作，在各个部门都广泛建立了各种类型的光谱分析研究实验室，包括发射光谱、吸收光谱与原子吸收光谱分析、X射线荧光光谱分析、激光拉曼光谱、红外分光光度等等。各个方面工作都开展得十分活跃。我国拥有一支十分壮大的光谱分析工作者的队伍。光谱分析工作的发展推动了我国光谱学研究 with 光谱仪器制造工业的发展。目前我国已形成了一个光谱仪器制造工业的体系，已可以生产从红外直到真空紫外等各类光谱仪器。也可以生产类似真空光量计与激光拉曼光谱仪这类大型的而又带有综合性技术的仪器。当然应该指出的是我国光谱仪器的生产同光谱学与光谱分析工作的要求之间还存在着一定的差距，特别是在仪器的规格品种与质量方面都还有待一个更大的发展。

从光谱学、光谱分析与光谱仪器制造等三个方面工作的发展来看，出版一个全国性的光谱学刊物是十分必要的。这对于促进国内国际的学术交流，对于推动新光谱技术的应用都会起积极的作用。通过交流可以

更好地使在我国各个部门的光谱学工作者取长补短，共同提高，使我国在光谱学与光谱分析这个领域内尽快地赶上世界先进国家的水平，在四化建设中发挥更大的作用。

《光谱学与光谱分析》创办二年来一直受到各界同行的指导、支持与爱护，才使她不断得以发展与壮大。在编辑与出版上虽经努力，尚有不尽人意之处。我们深信在我国光谱学工作者与广大读者的关心与热情支持下，《光谱学与光谱分析》会为我国光谱工作的发展作出应有的贡献。

综述与发展

我国分子光谱发展简史

王文韵 曾广赋

(中国科学院长春应用化学研究所)

光谱是物质的特性之一,每一物质都有其独特的光谱。物质不同,光谱亦异。分子光谱研究紫外、可见、红外光域的电磁波与物质的相互作用。研究分子的振动和转动能级跃迁的主要方法是红外吸收光谱和拉曼散射光谱;研究分子的电子能级跃迁的是电子光谱。

我国自开始分子光谱工作迄今已有五十余年的历史。下面就我国建国以前和以后两个时期来分别概述我国在分子光谱方面的一些主要工作和成就。

建 国 以 前

我国的分子光谱工作是从1930年前后开始的。1930年以前,我国学者研究分子光谱的论文最多不过五篇^[1],1930年以后渐趋活跃。三十年代初期,一些留学国外从事分子光谱研究的科学家回国,在当时国家薄弱的科学基础上,和国内学者一道,开展光谱工作,在引进国外的光谱技术、发展光谱理论方面,做出了显著的贡献。中国化学会成立十周年纪念刊中“中国之分子光谱研究”一文^[2]收集了中国学者在国内外迄至1941年所做的工作,其中约有一半是在国内做的。工作较集中的有当时的北京大学、北平研究院和中央研究院。特别值得提出的是北京大学的饶毓泰,他最早建立起一支力量较强的分子光谱队伍。这里工作的吴大猷撰写了我国第一本分子光谱专著“多原子分子的振动光谱及构造”^[3]。吴大猷及其同事对乙炔的位能函数^[4]、乙烯分子某些频率的指认^[5]、顺式及反式乙烯二卤代物及二取代乙烯的基频指认^[6]、二卤代乙烷的可见光谱与内旋转问题^[7]、苯的拉曼光谱和同位素效应^[8]、卤酸根的拉曼谱线的退偏振度和结构^[9]、 GeH_4 的Coriolis微扰和分子常数^[10]等,都做了很多研究。

国立北平研究院物理研究所的严济慈、翁文波和钱三强,研究了碱金属二原子分子 Na_2 、 K_2 、 Rb_2 、 Cs_2 的电子吸收光谱,求得了此类范得瓦耳分子的位能曲线和分解能^[11, 12],精确测量了 O_2 在3525—2135 Å区内各谱带的吸收系数^[13]。

国立中央研究院化学研究所的吴学周、柳大纲和朱振钧,测定了若干直线型多原子分子 HCN 、 ClCN 、 BrCN 、 ICN 、 C_2N_2 、 C_2H_2 、 C_4H_2 等的电子光谱,并由它们的振动基频算

出力常数^[14]，从异氰酸酯的紫外吸收光谱测得RNCO的连续吸收带波长界限，求出分解能^[15]，测定了硫代氰酸酯和硫代异氰酸酯在气态和甲醇溶液内的连续吸收谱和分解能^[16]，并考察了氯和丁二炔的紫外光谱^[17, 18]。

还有一些光谱老前辈的工作^[1]，包括他们与外国学者合作进行的工作，因限于篇幅，不在此赘述。自1941年后直至1949年中华人民共和国成立这一段时期，由于战争的原因，科研工作不安定，国内正式发表的分子光谱论文很少，这里没有收集到。

当时，我国光谱学家用的都是紫外可见光谱与拉曼光谱，因为红外光谱技术虽早在1900年左右即已出现，但因无商品红外光谱仪（1946年才有出售），所以难于利用。

建 国 以 后

解放后，由于党和政府对科学研究的重视与正确领导，以及国家建设事业对光谱技术的需要，我国的分子光谱也和其它学科一样，出现了发展较快的新局面。1955年采用拉曼光谱进行了低沸点石油馏分的分析研究。1958年开始从国外引进了UR-10型红外光谱仪，此后，红外光谱的应用迅速开展。一年内，就有十几个单位开展了红外光谱工作。建国十周年时，分子光谱工作的进展情况曾有过综述^[19]介绍。下面，我们将按分类表述建国三十多年来，我国在分子光谱方面的主要成就。

（一）振动光谱

1. 基础研究 光谱学家的主要任务是阐明反映光与物质相互作用所产生的光谱信息，在某些情况下正确预言光谱的性质，对测得的光谱进行谱带归属；从对称性出发确定振动与分子本身的对称类型；利用其它方法测定的构型参数如键长、键角进行简正坐标分析，来预言或拟合光谱频率，求出力常数，从光谱求转动惯量、能级、位能面结构、几何参量与热力学函数；从大量不同类型化学结构的光谱归纳出光谱与结构的关系。

六十年代初，我国开始有分子光谱方面的基础工作。1962年，徐积仁^[20]用价力场与GF矩阵法对乙腈及其同系物的振动频率与力常数进行了计算，修正了文献中 $\nu_6(E)$ 的归属；潘振华等^[21]运用碘与氙代反应以及红外偏振光谱，归属了聚酰胺-6的一些主要吸收带；张德和等^[22]用低分子模型化合物确定了聚丁烯二酸二乙酯的顺反构型谱带。1965年胡皆汉^[23]导出了计算环偶氮甲烷分子振动振幅的均方振幅矩阵；还利用Crawford法对六氟代苯的面外振动进行分析后重新归属了一些基频，对部分合频与组频作了新解释。1966年，于宝善等^[24]在分析丙烯酸及其酯系在 1630cm^{-1} 附近的红外吸收带双分裂时，排除了氢键和旋转异构体等可能性，确定是费米共振所致；朱砚馨等^[25]讨论了自旋声子耦合对反铁磁体红外吸收光谱的影响。

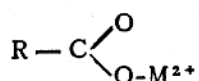
然而这类基础工作在1966年以后中断了，至七十年代末期才又恢复。1979年杨华光等^[26]讨论并测定了静电场对 α -碘酸锂单晶拉曼光谱的影响。1980年，吴国楨^[27]分析了分子晶体中偶极矩作用和声子对称性，求出单胞群不可约表示的声子拉曼张量与处在位群对称性下单胞中原子基团的拉曼张量的关系；沈德言等^[28]通过付里叶变换红外光谱归属了对苯二甲酸二乙酯的结晶带与某些构象。陈文驹等在六十年代初期曾对振动频率的近似算法作过改进，并通过一系列磷酸酯及硫代磷酸酯的红外光谱分析，考察了 $600-1100\text{cm}^{-1}$ 间的吸收带，确定有机磷化合物的 ν_{as} 在 $580-750\text{cm}^{-1}$ 之间，1980年^[29]他们又对有机磷多硫化物

的P—S和S—S伸缩频率作了探讨,发现P—S伸缩频率在红外和拉曼谱中均以中弱强度谱带出现在 $540-490\text{cm}^{-1}$,而S—S伸缩频率作为一个强谱带,只在拉曼谱中出现在 $\sim 478\text{cm}^{-1}$,红外无吸收。也在1980年,王宗明等^[30, 31]报导了 P_4S_6 的简正坐标处理,用U.B.力场和GF矩阵计算出的 A_1 振动频率与观测值吻合较好;还用相关法对 P_4S_6 、 P_4S_{10} 和 P_4S_7 进行了对称分析,求出选律;张本志等^[32]采用从头计算法对 CO_2 的简正振动频率和力常数进行了计算。1982年,胡皆汉等^[33]计算了2-氯-6-(三氯甲基)吡啶的振动光谱和气态热力学函数;黄贻深等^[34, 35]应用EHMO法计算了二茂锆衍生物分子轨道能量组成和这类络合物在可见紫外光区的电子跃迁。

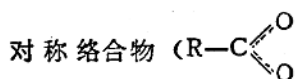
简正坐标分析的通用计算程序的编写已成为光谱基础研究的重要组成部分。1981年胡皆汉等^[36, 37]在FELIX-C512型计算机上第一次利用通用计算程序计算了八个卤代吡啶的简正频率,得到这些分子的一套力常数。王宗明等^[38]移植了加拿大的分子振动计算程序。曾为此举办学习班,推广这两种程序的使用。

2. 络合物研究 根据络合物振动光谱的吸收带数目、配合基振动频率的移动与强度变化,可以确定络合物的形成、配位基数目及配位形式等,从而确定络合物的空间结构与配位键的性质。

吉林大学固氮组探讨了络合物的稳定性与其振动频率的关系^[39]。在萃取络合物的研究中,李树森等^[40]用N-取代酰胺萃取铈钼时,由红外证明在有机相中有 MF_6^- 存在。后者随 H^+ 浓度的增加而增加,N-仲辛基乙酰胺由氧原子配位逐渐转向氧与氮原子同时配位。利用N,N-二仲辛基乙酰胺萃取苯酚^[41]是基于两者之间形成氢键,因为 $\nu_{\text{C=O}}$ 从 1640cm^{-1} 下降到 1598cm^{-1} 。在二甲庚基乙酰胺萃取镓的反应中,包昌年等^[42]发现, 370cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 谱带。聂崇实等^[43]发现,二苯基甘油醇酸与 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 形成络合物后,其 $\nu_{\text{C=O}}$ (COO)按上面的顺序增大,而 $\nu_{\text{C=O}}$ 则正相反,证明形成了不对称的结构



,并用氘代化合物帮助指定OH基变形振动和 COO^- 基对称伸缩振动。在苯甲酸希土与磷酸三丁酯合成苯甲酸希土络合物中,陈滇等^[44]发现羧基与中心金属离子形成



梁映秋等^[45]在研究希土乙酰丙酮络合物时,利用激光拉曼与

红外光谱,把 401 和 405cm^{-1} 附近的振动带归属为金属与氧的伸缩振动 $\nu_{\text{M-O}}$,并发现 $\nu_{\text{M-O}}$ 随希土元素原子序数的改变而呈现“四分组”与“斜W”效应。徐广智等^[46]发现希土与噻吩甲酰丙酮络合物中三个 $\nu_{\text{M-O}}$ 拉曼谱峰 607 、 584 和 454cm^{-1} 对希土金属的改变并不灵敏。但此络合物在 469 、 314cm^{-1} 附近随希土离子原子序数变化表现敏感,基本符合前两效应^[47]。聂崇实等^[48]的工作表明,可用低频红外光谱区别络合水数目,并试行指定了某些谱峰,推测了配位多面体的构型。潘家来等^[49]在邻甲氧基苯酚络合物的低温红外光谱研究中发现,在低于室温时,随着温度的急剧下降,其中某些吸收带强度的增强效应非常明显。

3. 催化剂研究 确定催化剂结构、催化剂表面化合物的吸附状态、动态测量反应过程中各组分的表面浓度,是振动光谱的一个重要应用领域。辛勤等由红外光谱发现,CO在Pt/ Al_2O_3 上可形成八种稳定性不同的吸附化学态,设想了催化剂表面形成羧基与羧酸盐的机理^[50],认为在该表面,由于水的共吸附,OH与CO形成氢键,使吸附的CO伸缩振动显著红

移、加宽和变强^[51]，由差示红外光谱发现吸附的CO经由歧化反应形成CO₂^[52]，研究了A型、X型和Y型沸石的双环振动频率与催化剂表面阳离子半径、电荷密度及骨架氧离子半径间的关系^[53]，归属了ZSM-5型沸石中特征晶体结构单元的特征振动带，并以化学吸附为探针，在HZSM-5型沸石的羟基振动区，归属了质子酸中心与非质子酸中心的特征带——OH伸缩振动带^[54]。曹守镜等^[55]用红外光谱追踪了低压聚乙烯高效催化剂MgCl₂-BuOH-SiCl₄-TiCl₄体系的形成过程，确定其结构与催化活性的关系。吴通好等^[56]发现乙烯在Pd/SiO₂表面上可产生三种吸附态，由红外光谱提供的信息推测了形成机理。邱醒宇等^[57]研究了双(三苯基硅烷)铬酸-硅胶-三异丁基铝高效催化剂，用红外光谱法证明了其催化活性是由于硅胶表面形成了Cr—C或Cr—O的低价表面络合物所致。傅文通等^[58]用红外光谱研究了原子簇化合物[Fe₃S₃(NO)₃]⁻的络合物的吸附性质。李宣文等^[59]用红外光谱法研究了镧离子在Y型分子筛中的定位和移动性，证明La在Y型分子筛中是可移动的，移动性与脱水过程有关。

4. 有机反应机理研究 在有机合成中，借助振动光谱可适时鉴认在不同反应条件下、不同时间过程的中间物和产物的组成和结构，为阐明反应机理，控制和选择反应条件提供依据。黄维垣等^[60,61]根据红外光谱数据推导了癸硼烷的反应机理，鉴认出芳基三氟化硫与甾醇反应生成构型反转的甾体化合物。张德和等^[62]研究了腐植酸的氨化反应。在避孕药、前列腺素、昆虫激素、仿生药物和其它特异功能物质的化学合成中也广泛应用了红外光谱^[63-66]。

5. 高分子研究 从全面考察高分子科学来看，振动光谱比其它物化方法更简便有效，用它可在各种物态下测定高分子的化学组成、主链结构、端基、枝化、构型与构象、空间规整性与结晶，考察聚合反应动力学与机理等。

1964年吴学周等^[67]用红外跟踪聚丙烯腈在不同气氛中的热处理过程，推测了环化机理。1978年黄志镗等^[68]由红外证明芳香族二腈聚合中氰基环化成均三嗪环结构。沈德言等^[69]用红外光谱考察了丙烯酸与醋酸乙烯酯共聚物的序列分布与组成。张宪旺等^[70]测定了甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物的序列结构。陈庆云等^[71]发现偏氟乙烯与金属卤代烷调聚反应中，亲电子自由基·CCl₃和·C(CF₃)₃主要进攻偏氟乙烯的无氟碳原子。黄维垣等^[72]用红外鉴认了聚三氟氯乙烯热裂产生的十三个产物的结构。黄长凯等^[73]证明了具有光催化活性的钉络合物可以接到高分子链上。

6. 结构分析 早期以红外、拉曼和紫外可见光谱为主要的结构分析手段。六十年代开始结合核磁共振，七十年代又结合了质谱。现在绝大多数的分子结构测定问题是由好几个仪器分析方法联合解决的。

五十年代时，张志三等^[74]用拉曼光谱技术进行了石油馏分的分析研究，为我国石油分析奠定了初步基础。徐世秋^[75]利用红外吸收的积分强度测定了若干种简单碳氢化合物系统中的原子团CH₂和CH₃的数目。

光谱用于天然产物的结构测定，在我国以研究中草药最广泛，大部分工作是在中国医学科学院药物研究所^[76]和中国科学院药物研究所^[77]进行的，其它单位也做了不少工作。意义较大的有抗癌活性物质^[78-81]、治疗肝炎药^[82]和气管炎药^[83,84]的有效成分、神经系统活性分子^[85-87]、抗寄生虫药^[88,89]、抗菌药^[90,91]、止血活性分子^[92]、治心血管病药^[93]等结构的测定。

(二) 电子光谱

1. 基础研究 五十年代，谢有畅、徐光宪^[94,95]为解释淀粉团与碘复合物的吸收光谱，

建议用三维空间的圆柱体自由电子模型,并用多原子 π 键的形成和 δ 键的消失来解释碘链形成的原因及其性质。六十年代初,吴学周等^[96]关于芳香族化合物与氧所形成的复合物的电子转移光谱研究,得出了电子转移谱线的频率 ν 、各有机化合物的电离电势 I_0 、氧分子的电子亲合势 E 和各复合物在受激态中的离解能 W 等彼此间的关系。在讨论有机半导体的长共轭体系的电子光谱时,郝柏林等^[97]把HMO法推广到无限周期结构,证明聚腈链、聚丙炔链、多联苯与聚丙烯腈环化而成的多吡啶结构,都具有半导体结构。吴学周^[98]认为多环芳烃的半导体电机构,包括分子中电子的激发和载流子从一个分子传递到另一个分子这两步;热导电激发能与分子中的苯环数目、结构和电子激发能之间存在着规律关系。

1974年杜有明等^[99]计算了二价铜离子四配位卤素络离子的基态和激发态能量,讨论了构型与光谱的关系。七十年代后期,蒋明谦^[100,101]在分析大量有机化合物的实验数据后,总结出共轭体系中电子光谱的同系线性规律,发现在多烯链、共轭多烯链、联苯链、联苯链、电子转移光谱以及轮烯的 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁都有这种规律。徐光宪、黎乐明对此给予了量子力学解释。

2. 络合物研究 六十年代,周木易等由紫外光谱发现,没食子酸与 Fe(III) 或铈酰都形成1:1络合物,前者在550nm产生新吸收^[102],后者在320—340nm产生新吸收^[103]。杨文襄^[104]证明了聚乙烯醇与 I_2 只当KI存在下才形成络合物,并提出了形成机理。姚克敏等^[105]确定了胭脂红酸与镉、铈等稀土元素形成1:2络合物。

3. 结构分析 由于天然有机物研究的开展,五十年代我国化学家广泛利用了紫外可见吸收光谱作为验证化学结构的工具,红外光谱于1958年才开始引进,当时只有电子光谱可资利用,借以研究了各种抗生素、植物碱和生物物质等的紫外光谱,有较多的例子列举于文献^[19]。现在,振动光谱则比电子光谱更多地用于结构分析。

(三) 激光光谱

近年来,由于激光技术引入光谱,光谱的分辨率和灵敏度显著提高,同时还产生了许多新的光谱现象,获得了用传统的光谱方法所无法取得的额外信息。

1. 非线性拉曼效应 1964年李荫远^[106]首先从理论上预言了多光子高阶拉曼效应。他的计算表明,当激发光的能量密度 $\geq 0.1 \text{ MW/cm}^2$ 时,就能实现三光子拉曼效应。数年后国外实现的超拉曼效应就是三光子拉曼效应。以苯为对象,朱振和^[107]对三光子拉曼光谱的偏振性质与实现条件又做了进一步分析。

1980年吴存恺等^[108]用氮氛激光器的5314 Å线实现二甲基亚砷的相干受激拉曼现象,发现前向波能量转换达38%,观察了苯及其简单衍生物^[108]、 CS_2 、 CCl_4 、 CHCl_3 等^[108]的 n 阶($n=1-6$)的S线和A_s线,发现苯、甲苯、溴苯的各阶S线的强度并非按公认的阶式理论所预言的那样逐阶降低,而有“阶跳”现象。

CARS(相干反斯托克斯拉曼散射)效率比自发拉曼高 10^5 倍以上,而且抗荧光性能好,是一种具有高光谱分辨率和高空间分辨率的新颖光谱技术。我国也开展了这种光谱的研究^[110-113]。

2. 高分辨激光红外光谱 七十年代后期,国外发展了以半导体二极管激光器作为光源的红外光谱,能够给出优于 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 的分辨率。中国科学院大连化学物理研究所进口了一台LS-3型光谱仪,测量了 N_2O 的 $21^{10}-01^{10}$ 振转谱带中的Q支光谱,在2578.8—2577.1 cm^{-1} 之间不到二个波数的范围内,包含了38条Q支谱线^[114]。观测了3657—3708 cm^{-1} 区域

内 CO_2 各种同位素分子的9个振转谱带,首次观测到 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的10011—00001谱带和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 的11111—01101谱带^[115]。

利用甲烷饱和吸收稳定的氦氖激光器输出,具有 1×10^{-11} 的稳定性和 4×10^{-11} 的复现性,已可作为长度的副基准。中国计量科学研究院开展着这类极高光谱分辨和复现性的频标工作^[116,117]。

3. 光声红外光谱 光声光谱不同于其它光谱技术测量透射、发射、反射的光子通量的原则,以传声器代替光探测器来获得吸收光谱讯号。我国已研制出 CO_2 激光源气体光声光谱仪^[118],并开展了一些工作^[119,120]。

(四)其它

1. 谱图检索 用计算机检索和解释红外光谱,在国外已达到实用阶段,我国也已开始这方面工作。郑崇直等^[121]编制了供红外光谱检索用的IRS-1程序,在DJS-131机上实现。吴天明等^[122]用计算机示差处理红外光谱,得到纯化化合物的光谱,在一定程度上能解决化学分离不能解决的问题。侯旅宁^[123]编制了几个求红外光谱峰面积的程序。

2. 光谱仪生产 我国从1958年开始研制和生产光谱仪器。中国科学院长春光学精密机械研究所首先研制了棱镜红外分光光度计,为红外光谱仪的生产打下了基础^[124]。七十年代后期以来,先后鉴定和试生产了几种型号的光栅红外分光光度计,其主要技术指标接近国际上同类产品的水平^[125—127]。紫外可见、荧光和拉曼分光光度计等也有商品仪器^[128]。但是由于各种原因,目前国内使用的分子光谱仪器主要还是进口谱仪。与国外水平相比,我国光谱仪的制造水平还是低的,尤其是红外光谱仪和拉曼光谱仪的差距更大。

3. 分子光谱专著 建国前我国还没有分子光谱方面的专著,建国后也编写的不多^[129—132]。此外有几本译著。

结 束 语

上面我们概述了我国建国前、后两个时期内分子光谱的一些代表性工作,有些重要的工作也可能会有遗漏。但由上述已经可以看出,五十余年来,我国分子光谱从无到有地建立起来,造就了一支宏大的专业队伍,为国家的建设做出了贡献。但是,由于分子光谱工作起步较晚,加之经历两度兴衰,与国际水平相比还有较大差距。近年来,分子光谱的研究进展加快,应用较广,但基础研究尚少,创新也不够。

为了形象地表示我国某一时期分子光谱工作的发展情况,我们按年代列出了分子光谱论文发表的篇数(图1)。可见,我国分子光谱工作的发展经历了两度兴衰,现在正处于第三次兴起中。1931至1941年第一次兴起之后,由于战争的延续,光谱工作趋于低落。解放后由于党对科学事业的重视和生产发展的需要,分子光谱工作迅速开展,出现了第二个高潮。但是好景不长,十年动乱破坏了生产,抑制了科学,分子光谱工作也陷于停顿状态。只是到了七十年代中期,科研工作逐步从“文化大革命”的有害影响中解脱出来,分子光谱工作才又出现了生机。特别是党的十一届三中全会和十二大以来,在党的正确路线指引下,生产发展,科学繁荣,分子光谱工作也方兴未艾。分子光谱的第三次兴起,必将避免过去发生过的历史重演,向学科的高峰攀登,为我国的社会主义现代化做出更大的贡献。

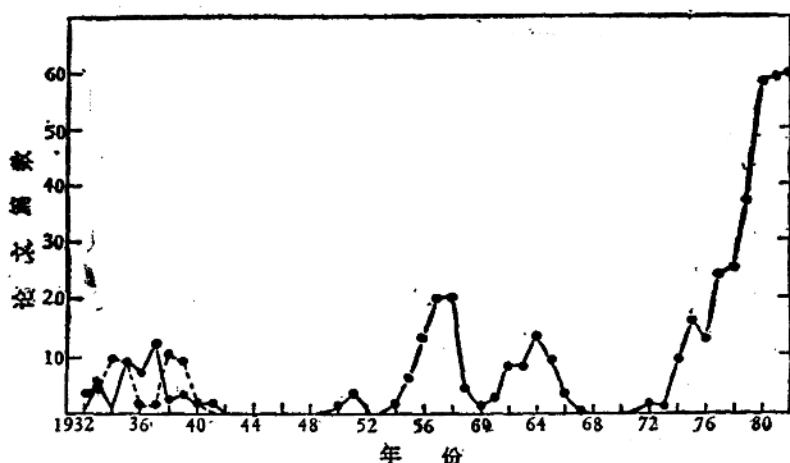


图1 我国分子光谱工作发展的兴衰情况

(虚线表示我国学者与国外学者合作发表的论文)

致谢 吴学周教授对本文的写作给予了指导和审阅, 吴钦义同志对本文提出过宝贵意见, 在此一并表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 吴学周, 化学, 8 (中国化学会十周年纪念刊), 上册, 研究之部, 85 (1944).
- [2] 吴大猷, “多原子分子的振动光谱和构造”, 北京大学印行, 1939.
- [3] 吴大猷 (Td-You Wu)、江安才 (A.T. Kiang), *J. Chem. Phys.*, 7, 178 (1939).
- [4] 吴大猷, *ibid*, 8, 489 (1940).
- [5] 吴大猷, *ibid*, 5, 600 (1937).
- [6] 吴大猷, *ibid*, 5, 392 (1937).
- [7] 吴大猷, *ibid*, 7, 965 (1939).
- [8] 郑华炽 (H.C. Cheng), 薛季访 (C.F. Hsueh), 吴大猷, *ibid*, 6, 8 (1938).
- [9] 沈寿春 (Shen S.T.), 饶毓泰 (Yao Y.T.), 吴大猷, *Phys. Rev.*, 51, 235 (1937).
- [10] 吴大猷, *J. Chem. Phys.*, 9, 195 (1941).
- [11] 严济慈 (Ny Tsi-Ze)、翁文波 (Weng Wen-Po), *Compt. Rend.*, 201, 716 (1935), 202, 1428 (1936), 203, 429 (1936), 203, 860 (1936).
- [12] 严济慈、钱三强 (Tsieng San-Tsiang), *Phys. Rev.*, 52, 91 (1937).
- [13] 严济慈、钟盛标 (Choong Shin-Piaw), *Compt. Rend.*, 195, 309 (1932), 196, 916 (1933).
- [14] 吴学周 (Woo Sho-Chow)、柳大纲 (Liu Ta-Kong)、朱振构 (Chu T.C.), 中国化学会志 (*J. Chinese Chem. Soc.*), 3, 301 (1935).
- [15] 吴学周、柳大纲, *J. Chem. Phys.*, 3, 544 (1935).
- [16] 吴学周、朱振构, 中国化学会志, 5, 162 (1937).
- [17] 吴学周、朱振构, *J. Chem. Phys.*, 3, 541 (1935), 5, 786 (1937).
- [18] 吴学周、柳大纲, *ibid*, 5, 161 (1937).
- [19] 吴学周、吴钦义等, “十年来的中国科学, 1949—1959”, 物理学, 科学出版社, 86—93页.
- [20] 徐积仁, 物理学报, 18, 221 (1962).
- [21] 潘承华、钱人元, 同上, 18, 169 (1962).

- [22] 张德和、秦文慰等, 化学学报, 28, 181 (1962).
- [23] 胡皆汉, 物理学报, 21, 1494, 1570 (1965).
- [24] 于宝善、曹广赋等, 同上, 22, 62 (1966).
- [25] 朱砚馨、王志强, 科学通报, 17, 118 (1966).
- [26] 杨华光、李晨曦等, 物理学报, 22, 62 (1966).
- [27] 吴国桢, 同上, 29, 803 (1980).
- [28] 沈德育、杨小震等, 高分子通讯, 1980, 209.
- [29] 陈文驹、荆煦英等, 第七届国际拉曼光谱会议文集, 加拿大, 192页, 1980.
- [30] 王宗明、买虎恒等, 同上, 216页.
- [31] 王宗明等, 同上, 132页.
- [32] 张本志、石广玉, 科学通报, 25, 940 (1980).
- [33] 胡皆汉、王国桢等, 化学通报, No4, 10 (1982).
- [34] 黄贻聚、万邦和, 化学学报, 40, 217 (1982).
- [35] 黄贻聚、陆世维、胡皆汉等, 同上, 40, 311 (1982).
- [36] 王国桢、胡皆汉等, “多原子分子简正坐标计算程序的应用说明”, 1981.
- [37] 王国桢、胡皆汉、郭和夫, “振动光谱的计算程序和若干卤代吡啶振动光谱的计算”, 中国科学院大连化学物理研究所, 1981.
- [38] 王宗明译, “分子振动理论分析和计算程序”.
- [39] 吉林大学固氮组, 科学通报, 19, 22 (1974).
- [40] 李树森、袁承业, 化学学报, 33, 11 (1975).
- [41] 中国科学院有机化学研究所二室, 同上, 38, 167 (1980).
- [42] 包昌年、张德成等, 高等学校化学学报, 2, 251 (1981).
- [43] 聂崇实、马益林, 化学学报, 39, 633 (1981).
- [44] 陈滇、邱发理等, 科学通报, 18, 124 (1973).
- [45] a. 梁映秋、刘举正等, 高等学校化学学报, 2, 97 (1981),
b. 刘国发、王宇天等, 同上, 4, 81 (1983).
- [46] 徐广智、孙家骥等, 科学通报, 26, 474 (1981).
- [47] 赵永年、孙家骥等, 待发表.
- [48] 聂崇实等, 科学通报, 27, 191 (1982).
- [49] 潘家米、袁群等, 化学学报, 40, 366 (1982).
- [50] 辛勤、胡皆汉等, 催化学报, 1, 138 (1980).
- [51] 辛勤、郭爱贤等, 同上, 1, 195 (1980).
- [52] 辛勤、郭爱贤等, 同上, 2, 100 (1981).
- [53] 郭文祺、辛勤等, 同上, 1, 137 (1980).
- [54] 郭文祺、辛勤等, 同上, 2, 36 (1981).
- [55] 曹守镜、林瑞霞等, 厦门大学学报 (自然科学版), No1, 71 (1980).
- [56] 吴通好、杨洪茂等, 高等学校化学学报, 2, 105 (1981).
- [57] 邱雁宇、平学真, 同上, 2, 233 (1981).
- [58] 傅文通、钟哲民等, 物构所通讯, 1979, 128.
- [59] 李宜文、余励勤等, 催化学报, 3, 34 (1982).
- [60] 黄维垣、梁蔚熙, 化学学报, 36, 208 (1978).
- [61] 黄维垣, 同上, 39, 63 (1981).
- [62] 张德和、陈步时等, 同上, 36, 171 (1978).
- [63] 中国科学院有机化学研究所甾族激素组, 同上, 33, 139 (1975).
- [64] 中国科学院化学研究所激素组, 同上, 37, 299 (1979).
- [65] 刘志煜, 同上, 38, 78 (1980).

- [66] 潘百川、潘纯英等, 同上, 33, 171 (1975) .
- [67] 吴学周、朱晋儒等, 高分子通讯, 1964, 428.
- [68] 黄志德、欧玉春, 同上, 1978, 1.
- [69] 沈德言、朱丽兰, 同上, 1979, 135.
- [70] 张宪旺、朱善农等, 同上, 1980, 123.
- [71] 陈庆云、马振中等, 化学学报, 38, 175 (1980) .
- [72] 黄维垣、胡昌明等, 同上, 38, 57 (1980) .
- [73] 黄长凯、莫金媛等, 高分子通讯, 1981, 228.
- [74] 张志三、关德淑等, 化学学报, 22, 524 (1956) .
- [75] 徐世秋, 物理学报, 15, 337 (1959) .
- [76] 梁晓天、谢晶曦等, 药学报, 9, 725 (1962) .
- [77] 方圣鼎、李良泉等, 化学学报, 28, 244 (1962) .
- [78] 孙南君、薛智等, 药学报, 14, 39 (1979) .
- [79] 马广恩、林隆泽等, 化学学报, 36, 129 (1978) .
- [80] 林隆泽、宋纯清等, 科学通报, 24, 478 (1979) .
- [81] 徐任生、赵志远等, 化学学报, 35, 193 (1977) .
- [82] 陈延儒、舒增宝等, 中国科学, 1976, 98.
- [83] 刘永隆, 化学学报, 34, 211 (1976) .
- [84] 钱秀丽、梁晓天等, 同上, 38, 377 (1980) .
- [85] 陈淑凤、谢晶曦等, 药学报, 10, 225 (1963); 中国科学, 1962, 1625.
- [86] 朱任宏、罗尚义等, 化学学报, 30, 265 (1964) .
- [87] 陈泗英, 同上, 37, 15 (1979) .
- [88] 梁晓天、于德泉等, 同上, 37, 215 (1979) .
- [89] 潘百川、方圣鼎等, 中国科学, 1976, 602.
- [90] 杨赞喜等, 科学通报, 22, 318 (1977) .
- [91] 梁柏岭、杨赞喜, 同上, 24, 910 (1979) .
- [92] 余诚芳, 化学学报, 39, 94 (1981) .
- [93] 张人伟、杨生先等, 药学报, 16, 68 (1981) .
- [94] 谢有畅、徐光宪, 北京大学学报.
- [95] 谢有畅、徐光宪, 科学通报, 1958, 107.
- [96] 吴学周、朱晋儒等, 化学学报, 20, 241 (1964) .
- [97] 郝柏林、刘德森等, 物理学报, 17, 289 (1961) .
- [98] 吴学周, 科学通报, No7, 49 (1963) .
- [99] 杜有明、梁家昌, 物理学报, 23, 194 (1974) .
- [100] 蒋明谦, 中国科学, 1977, 547; 1978, 38; 化学学报, 36, 89 (1978); 38, 18 (1980) .
- [101] 陈镇东、蒋明谦, 科学通报, 26, 346 (1981) .
- [102] 周木易、崔贞姬, 吉林大学学报 (自然科学版), 1985, 109.
- [103] 周木易、吴附安, 同上, 1965, 115.
- [104] 杨文襄, 中国科学院应用化学研究所集刊, 11集, 78页, 1964.
- [105] 姚克敏、谢延芬, 同上, 15集, 44页, 1964.
- [106] 李荫远, 物理学报, 20, 164 (1964) .
- [107] 朱振和, 同上, 21, 1584 (1965) .
- [108] 马莹莹、谢沧等, 化学通报, No10, 13 (1980); 第七届国际拉曼光谱会议论文集, 674页, 1980.
- [109] 路跃群、李汉庭等, 激光, No12, 19 (1980).
- [110] 复旦大学激光物理实验室, 同上, No10, 55 (1979) .
- [111] 金耀根、李郁芬等, 同上, No8, 20 (1980) .

- [112] 郝承就、王乃光等, 同上, No1, 21 (1981)。
 [113] 刘顺豪、王福贵等, 物理学报, 31, 328 (1982)。
 [114] 沈之炜、刘惠芳, 科学通报, 27, 341 (1982)。
 [115] 张宝书、黄瑞平等, 物理学报, 31, 1354 (1982)。
 [116] 赵克功、张学斌等, 科学通报, 23, 734 (1978)。
 [117] 沈乃徽、安家驹等, 同上, 23, 730 (1978)。
 [118] 陈传文、刘耀田等, 光学与光谱技术, No4, 37 (1982)。
 [119] 王文韶、陈传文等, 科学通报, 27, 34 (1982)。
 [120] 明长江、刘耀田等, 中国科学院应用化学研究所集刊, 19集, 113页, 1982。
 [121] 郑崇直、王源等, 科学通报, 26, 663 (1981)。
 [122] 吴天明、董崇实, 有机化学, 1982, 304。
 [123] 侯旅宁, 同上, 1982, 141。
 [124] 刁永富, 光学与光谱技术, No2, 14 (1980)。
 [125] 上海分析仪器厂, 分析仪器, No4, 76 (1978)。
 [126] 沙荣元, 同上No2, 58 (1979)。
 [127] 叶青登、赵和声等, 同上, No3, 49 (1980)。
 [128] 李树田、周宝虹, 分析化学, 7, 437 (1979)。
 [129] 黄鸣龙, “红外线光谱与有机化合物分子结构的关系”, 科学出版社, 1958。
 [130] 郑一善, “分子光谱导论”, 上海科学技术出版社, 1963。
 [131] 董庆年, “红外光谱法”, 石油化学工业出版社, 1977。
 [132] 王宗明、何欣翔等, “实用红外光谱学”, 石油化学工业出版社, 1978。

* ~~~~~ *

§ 咨 询 服 务 简 讯 §

* ~~~~~ *

中国光学学会光谱学会分子光谱学组正在积极筹备开展有关分子光谱仪器的咨询服务工作。首先开展的是红外光谱仪器(包括色散型和付里叶变换型以及数据处理设备)方面的咨询服务,以后将逐步扩大至其它分子光谱仪器领域。咨询服务的内容包括:

1. 对拟新购置仪器的单位在有关选型、附件配套、安装及调试验收等方面提供调研资料和建议;
2. 组织国内同类型仪器用户间的经验交流活动,如新用户在教育、维护等方面遇到的疑难问题提供帮助指导;
3. 接受国外厂商或国内用户委托,翻译有关仪器的技术资料(包括操作说明书、维修说明书、应用报告以及样本等);
4. 接受国内外厂商委托,组织有关仪器的技术报告、座谈、操作表演以及技术培训等活动。

目前国内外单位如有上述委托事项,可与下列地址联系:上海金山卫上海石油化工总厂研究院或上海零陵路345号科学院上海有机化学研究所,联系人:侯旅宁

激光原子荧光光谱强度的 理论公式及其意义

钱 时 惕

(河北大学物理系)

提 要

从原子体系对激光吸收及再发射的微观物理过程出发,在一定的简化条件下,导出了激光原子荧光光谱强度的理论公式。与目前文献上流行的激光作用下的原子荧光辐射强度的公式相比,该公式突出的优点在于,清晰而明确地揭示了原子荧光辐射强度的瞬态行为对于各种物理参数的依赖关系。根据该公式,讨论并指出了在荧光光谱分析中提高信噪比、获得稳定的工作曲线及扩大工作曲线线性范围的技术途径。

一、引 言

近年来,激光激发的原子荧光辐射引起了大家的关注,它可能成为一种富有成效的分析手段^[1]。

对于激光感生的原子荧光辐射的某些理论问题,G.D. Boutilier等^[2]作过初步研究,导出了一个三能级系统原子荧光辐射强度的理论公式。但G.D. Boutilier所导出的公式,没有充分揭示荧光辐射强度与有关实验参数之间的解析关系,因而,在理论及应用上有较大的局限度。

本文,按照原子荧光光谱实验装置的一般特征,从激光场与原子体系相互作用的微分方程出发,导出了一个三能级系统原子荧光辐射强度的理论公式。与G.D. Boutilier的公式相比,其突出的优点在于:不仅给出了荧光辐射的瞬态特性,同时,荧光强度对于有关实验参数的关系得到了明确的解析表示,为实验工作提供了较佳条件的选择途径。

二、理论推导的实验条件

所谓原子荧光,指的是被激活的原子去活化(Deactivation)而发光的现象。作为观测原子荧光光谱的实验装置,一般包括光源、原子化器室、分光系统、检测系统几个部分。本文的讨论,主要给出投射到分光系统窗口的荧光面辐射强度 B_f 与样品中被检测元素含量 X (百分浓度)的关系。在推导过程中,我们对实验条件作了如下的规定: