

332

7 E 626

F36

近红外光谱及其在石油 产品分析中的应用

冯新泸 史永刚 编著

中国石化出版社

内 容 简 介

本书介绍了近红外光谱的基本概念、基本理论,阐明了近红外光谱仪的构造、近红外光谱与有机化合物分子结构的关系,近红外光谱分析获得信息的特点,并对近红外光谱进行定量分析时常用的化学计量学方法和近红外光谱分析技术在石油产品分析中的应用情况作了详细论述。

本书可供从事石油产品分析测试、红外光谱分析等专业的科研、工程技术人员以及大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

近红外光谱及其在石油产品分析中的应用/
冯新泸,史永刚编著.

—北京:中国石化出版社,2002

ISBN 7-80164-239-2

I. 近… II. ①冯… ②史… III. 红外分光光度
法—应用—石油产品—分析 IV. TE626

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 031496 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

三河市三佳印刷装订有限公司印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 32 开本 7.625 印张 199 千字 印 1—2000

2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月第 1 次印刷

定价:20.00 元

前 言

近红外光谱作为一种“神奇”的快速光谱定量分析技术，继在农副产品品质快速定量分析方面崭露头角后，又在石油产品品质测定方面再现其快速定量的魅力，为石油产品的质量控制提供了一种新的快速、无损检测手段。随着计算机技术的发展、化学计量学研究的深入、近红外光谱分析仪器的完善，短短十几年，近红外光谱分析经历了被认识、被接受的发展历程，发展成为一项极具竞争力的分析技术。

1986年，一篇发表在《Hydrocarbon Processing》上的用近红外光谱测定汽油辛烷值等质量指标的研究简报揭开了近红外光谱在石油产品品质分析研究方面的序幕。我国在该领域的研究紧跟其后，1987年开展了近红外光谱测定石油产品质量指标的研究，并研制专用分析仪器。近红外光谱在石油化工方面的应用研究得到了国内分析界的高度重视，1995年以来，近红外光谱在石油产品、石油化工方面的应用研究得到广泛开展，20世纪90年代后期，我国炼油厂已开始装备基于近红外光谱分析技术的在线检测设备。

作者自1987年开始进行近红外光谱测定石油产品质量指标的研究，1995年在后勤工程学院学报出版了《近红外光谱测定烃类燃料油质量指标论文专辑》。作者结合自己

多年来在该方面研究的一些经验、体会，参考该领域的研究文献，撰写了本书，希望近红外光谱测定石油产品质量指标这一新技术为更多的人所认识，能为对这一领域有兴趣的科研工作者提供参考并有所帮助。

本书共分八章，第一章简要介绍近红外光谱的发展概况；第二章介绍近红外光谱分析的一些基本理论；第三章介绍各种有机化合物的近红外光谱特征；第四章介绍近红外光谱仪器及相关技术；第五章介绍近红外光谱信息的采集与预处理方法；第六章介绍近红外光谱定量分析中常用的几种数据处理方法；第七章介绍近红外光谱的定量及定性方法；第八章介绍近红外光谱分析技术在石油产品分析中的应用。由于近红外光谱在其他领域的应用已经有专著、专辑出版，在本书中就没有介绍近红外光谱在其他领域的应用。

中国人民解放军总后勤部物资油料部对我们的研究工作给予了资助，使得我们的研究得以顺利开展、完成；后勤工程学院科研部、军事油料应用工程系油品测试评定中心对我们的研究工作给予了大力支持，项目组的李子存、陈朝晖和张新民等同志在本项目研究工作中做了大量的工作；本书在出版中还得到中国石化出版社的大力帮助，在此一并表示感谢。

由于作者水平所限，书中错误或不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

目 录

第一章 引言	(1)
1.1 近红外光谱学的发展史	(1)
1.2 近红外光谱的特点	(4)
第二章 近红外光谱基本理论	(7)
2.1 理想谐振子模型	(8)
2.2 非谐性	(11)
2.3 光谱的辨认	(14)
2.4 影响近红外光谱的因素	(18)
第三章 近红外光谱与分子结构	(22)
3.1 烃的近红外吸收光谱	(23)
3.2 羰基化合物($C=O$)	(34)
3.3 $X-H$ 基团($O-H$ 和 $N-H$)	(38)
3.4 $S-H$ 和 $P-H$ 基团	(50)
3.5 腈基($C\equiv N$)	(50)
第四章 近红外光谱仪器及相关技术	(52)
4.1 滤光片型近红外分析仪器	(56)
4.2 色散型近红外光谱仪器	(62)
4.3 傅立叶变换型近红外光谱仪	(64)
4.4 相关分析技术	(70)
4.5 近红外光纤技术	(76)
第五章 近红外光谱信息的采集与预处理	(85)
5.1 近红外光谱数据预处理	(85)
5.2 近红外光谱信息的定量特征	(90)

第六章 近红外光谱的数据处理方法	(113)
6.1 近红外光谱数据分析特点	(113)
6.2 线性回归分析	(115)
6.3 定性分析模式识别方法	(158)
6.4 人工神经网络	(167)
第七章 近红外光谱的定量及定性方法	(178)
7.1 近红外光谱定量分析方法	(178)
7.2 样品光谱分析	(182)
7.3 训练集样品的选择	(184)
7.4 校正模型的评价	(187)
7.5 近红外光谱法定量分析烃类化合物组成	(188)
7.6 近红外光谱定性分析方法	(196)
第八章 近红外光谱分析技术在石油产品中的应用	(201)
8.1 近红外光谱定量测定石油产品质量指标的基础	(204)
8.2 近红外光谱法测定烃类燃料油化学组成	(211)
8.3 近红外光谱法测定烃类燃料油质量指标	(217)
8.4 近红外光谱法测定润滑油质量指标	(231)

第一章 引言

1.1 近红外光谱学的发展史

早在 1800 年, William F Hershel 就发现在可见光区红光外侧存在人肉眼观察不到的电磁辐射, 这种辐射能使照像底板变黑, 或者使温度计的温度指示值增大。由于肉眼观察不到, 他就将这种电磁辐射定义为红外光 (Infrared)。

鉴于红外光谱难于测定, 长期以来一直是人们研究的课题。摄谱法的出现使人们能够有效地研究物质的可见和紫外光谱, 并从中获取大量知识, 但忽视了红外光谱的研究。尽管如此, 也有一些不畏艰难的科学工作者对红外光谱进行了卓有成效的研究。1881 年, Abney 和 Festing 采用摄谱法对 700 ~ 1200nm 光谱区有机化合物的红外光谱进行了测定, 发现在此光谱区的吸收带均与氢密切相关。1892 年, Julius 发现了红外光敏感装置, 并利用岩盐棱镜和测温辐射计(电阻温度计), 测定了 20 多种有机化合物的红外光谱, 发现凡含有甲基的物质均在 $3.5\mu\text{m}$ 处有吸收。这一开拓性实验使许多学者测定了一些羟基、羰基化合物的红外光谱。18 世纪末和 19 世纪初, W W Coblentz 自己制作了一台手动的红外光谱仪, 并应用它测定了几百个化合物 1 ~ $15\mu\text{m}$ 光谱区的红外光谱, 引起了许多光谱学家的极大兴趣。他发现每种化合物都有其独特的光谱, 俗称这种光谱为化合物的“指纹”。

Coblentz 也研究了红外光谱的一些特定特征, 如具有类似化学基团的化合物具有类似的红外吸收带(醇在 $2.7\mu\text{m}$ 附近有一吸收带, 酚和羧酸也是如此, 这些化合物中均含有 OH 基)。

Coblentz 的发现为科学家获取化合物的结构信息开辟了一条新的道路。但当时只有极少数的化学家能够进行红外光谱测量。二次世界大战以后，美国人制造了第一台商用红外光谱仪。此后，出现了红外光谱研究的热潮，并且在材料科学的各个领域得到了广泛的应用。

Julius 的红外传感器虽然促进了红外光谱的发展，但是这种检测器对近红外光不灵敏，故以此发展起来的红外光谱仪主要用来研究 $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ 光谱区物质的红外光谱。 $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ 光谱区物质的红外光谱有很强的特征性，广泛地被化学家采用。红外光谱区定义为 $0.7 \sim 25\mu\text{m}$ 的电磁波谱区，其中 $0.7 \sim 2.5\mu\text{m}$ 光谱定义为近红外光谱区。Herschel、Julius 和 Coblentz 的研究工作使人们对 $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ 中红外光谱区得到了深入的研究，但由于检测的原因，在早期人们只能通过摄谱的方法得到物质的近红外光谱。在近红外光谱区，吸收带的相互重叠严重，灵敏度相对较低，由于谱带是基频的泛频和组频或泛频吸收带，对谱带的指认相当困难，这些使人们对近红外光谱的研究止步不前，正如人们后来所描述的那样：近红外光谱区是一个被人遗忘的光谱区。

尽管如此，仍有一些化学家和光谱学家做着坚持不懈的努力。1917 年，Case 发现一些矿物质，如 PbS 、 Sb_2S_3 和 Bi_2S_3 ，当受到光的照射时，电阻减小，人们称之为光波电导效应。此后，短短的几年，光电导检测器就在近红外光谱仪上得到了应用。从此，近红外光谱进入了一个新的发展时期。

1928 年，Brackett 首先应用高分辨红外仪器研究了大量有机化合物的近红外光谱，指出与碳原子相连接的伯、仲、叔氢在 $1.2\mu\text{m}$ 附近存在吸收带。1937 年，Rose 研究了 19 种烃，包括 10 种高分子烃的近红外光谱，求得各吸收基团的摩尔吸收系数。1938 年，Rose 测定了 55 种烃的近红外光谱，确定了甲基、亚甲基、次甲基和芳基的摩尔吸收系数，并依此测定了各种烃的结构

组成。1949年, Hibbard 应用近红外光谱对烃的 C—H 结构基团进行了研究, 并估测了脂肪烃的支化程度、环烷烃和芳烃的取代程度。20 世纪 50 年代中期, Kaye 发表了两篇关于近红外光谱基本理论和仪器设备的重要综述。1957 年, Goddu 应用近红外光谱法测定了有机化合物中的不饱和烃含量。1959 年, Wheeler 详细地讨论了 X—H ($X = C, N, S, O, P$) 基团的近红外光谱吸收带, 指出近红外光谱不仅可以用来研究氢键, 而且可以用来鉴定未知结构化合物的存在及对不同结构基团进行定量分析, 并于 1960 年, 就近红外光谱的发展及应用前景发表了自己的见解。1960 年, Goddu 回顾了近红外光谱的发展, 公布了近红外光谱的结构/关系表及近红外光谱在有机功能团定量方面的应用。1968 年, Whetsel 就近红外光谱的理论、仪器及相关技术, 以及近红外光谱在无机物和有机化合物方面分析中的应用做了全面的回顾。

在近红外光谱的这一发展阶段, 大多数的研究工作仍沿用前辈的工作模式, 即应用物质在特定波长处的吸收带进行该物质的定量分析。这种工作模式在 Tossi 关于近红外光谱的综述及 Bernhard 的文章中体现得极为具体。

1968 年, Ben - Gera 和 Norris 将多元线性回归技术应用于近红外光谱分析, 使得近红外光谱分析进入了一个新的发展阶段, 他们的杰出贡献建立了现代近红外光谱分析的基础。此后, 近红外光谱分析的大量研究工作集中在近红外光谱的各种校正技术上。

1985 年, Honigs 详细地论述了近红外光谱分析涉及的方方面面, 如标准样品的选择和各种校正方法的应用等, 给出了进行近红外光谱分析的总体思路。同年, Honigs 应用近红外光谱成功、准确地预测了混合烃的物理性质(甲基含量、热量和平均相对分子质量), 正是这篇论文开创了近红外光谱预测石油产品物理性质的先例, 从此, 近红外光谱分析技术迅速地进入石油化工领

域。Stark 详细介绍了近红外光谱仪器技术、校正技术及数据处理和应用方法。Kelly 采用多元校正技术用近红外光谱成功地预测了汽油的辛烷值和主要成分(烷烃、芳烃和烯烃)。

随着化学计量学的诞生,近红外光谱和化学计量学相互结合产生了现代近红外光谱学。20 世纪 80 年代后,光谱仪器和计算机技术水平有了很大程度的提高,使得近红外光谱分析技术在工业领域得到了广泛的应用,在石油化工行业的应用特别引人注目,并带来了巨大的经济效益。

关于近红外光谱的发展历史远比上面的叙述丰富,有兴趣的读者可查阅相关的科学文献。

1.2 近红外光谱的特点

近红外光谱是由于分子化学键的倍频和组频吸收引起的,主要反映了含氢基团($C-H$ 、 $O-H$ 、 $S-H$ 、 $N-H$ 等化学键)的特征信息。

由于产生近红外光谱吸收的泛频和组频吸收带的几率远比中红外光谱的基频吸收带的几率小,谱带吸收强度也有显著的差别。一般来讲,泛频的级数每增加一级,吸收带的吸收强度大约降低一个数量级。近红外光谱具有以下的特点:

(1) 易于制样和便于测量。固体样品只需将其磨碎就能进行分析。液体样品不经稀释就能直接进行测量,近红外光谱较弱的吸收强度可以通过使用较长光程的样品池来弥补,避免了中红外分析制样的困难和不便。近红外光谱的重复性较好,受外界干扰少,这对定量分析是相当重要的。

(2) 仪器设备简单、可靠。近红外光谱仪器设备的结构十分简单,这就使得使用该仪器可以取得可靠的分析数据。另外,由于近红外光可以在玻璃和石英材料中顺利传播,因此近红外光可以由一般光纤传导,使得近红外光谱能够用于在线测量。

(3) 提取含氢基团的丰富信息。含氢基团的泛频和倍频吸收带主要出现在 700~1900nm 的近红外光谱区,而其他化学基团对该区的影响较小,从而取得丰富的含氢基团的信息。

(4) 化学计量学的广泛应用。近红外光谱谱带严重重叠,依据常用的建立工作曲线的方法进行定量分析是十分困难的,这也是影响近红外光谱分析发展停滞不前的主要原因,化学计量学的发展为这一问题的解决奠定了基础。

(5) 非化学性质的测量。近红外光谱包含了大量的关于样品结构组成的信息,而样品的性质与其结构组成密切相关,因此可以应用近红外光谱预测样品的有关性质,这也是近红外光谱在石油产品品质分析中最具特色的地方。

参 考 文 献

- [1] W F Hershel. Phil Transact Roy Soc, 1800, 90: 284 ~ 292
- [2] Abney W, Festing E R. Phil Trans, 1881, 172: 887
- [3] W H Julius, Verhandel. Akad Wetenschappen, Amsterdam, 1892(1): 1
- [4] O H Wheeher. J Chem Educ, 1960, 37: 234
- [5] Brackett F S. Natl Acad Sci U S, 1928, 14: 857
- [6] Frank W Rose Jr. J Res Natl Bur Stand, 1937, 19: 141 ~ 161
- [7] Frank W Rose Jr. J Res Natl Bur Stand, 1938, 20: 129 ~ 157
- [8] R Hibbard, A P Cleaves. Anal Chem, 1949, 20(4): 486 ~ 492
- [9] Wilbur Kaye. Spectrochimica. Acta, 1954, 6: 257 ~ 287; 1955, 7: 181 ~ 204
- [10] Robert F Goddu. Anal Chem, 1957, 29(12): 1790 ~ 1960
- [11] Owen H Wheeler. Chem Rev, 1959, 59: 629 ~ 666
- [12] Owen H Wheeler. J Chem Educ, 1960, 37(5): 234 ~ 236
- [13] Robert F Goddu. Adv Anal Chem. Instrum, 1960, 1: 347 ~ 424
- [14] Kermit B Whetsel. Appl Spectrosc Rev, 1968, 2(1): 1 ~ 67
- [15] C Tossi, A Pinto. Spectrochimica Acta, 28A. 1972, 585 ~ 597
- [16] Ulrich Bernhard, Peter H Berthold. Jena Rev, 1975, 50: 248 ~ 251
- [17] I Ben - Gera, K Norris. J Feed Sci, 1968, 33: 64; Israel J Agr Res, 1968, 18: 117; OP Cit. 1968, 125

· 6 · 近红外光谱及其在石油产品分析中的应用

- [18] David E Honigs. Analytical Chemistry, 1985, 14(1): 1 ~ 62
- [19] David E Honigs, T B Hirschfeld, G M Hieftie. Anal Chem, 1985, 57: 443 ~ 445
- [20] E Stark , K Luchter. Appl Spectrosc Rev, 1986, 22(4): 335 ~ 399
- [21] J J Kelly, C H Clyde, T M Jinguju , et al. Anal Chem, 1989, 61: 313 ~ 320; J J Kelly, J B Callis. Anal Chem, 1990, 62: 1444 ~ 14517
- [22] J W Jerome, Appl Spectrosc Rev , 1996, 31: 73 ~ 124
- [23] Diaz A et al. Hydrocarbon Processing, 1996, 27: 71

第二章 近红外光谱基本理论

红外光的能量与分子振动能量相当，人们将 $0.78 \sim 2.5\mu\text{m}$ 光谱区定义为近红外光谱区； $2.5 \sim 40.0\mu\text{m}$ 光谱区定义为中红外光谱区，而 $40.0 \sim 1000\mu\text{m}$ 光谱区定义为远红外光谱区。表 2-1 给出了几种不同的电磁波谱区的特征。

表 2-1 有机分析常用的光谱区及其特征

光谱区	波长/nm	特 征
紫外光(UV)	190 ~ 360	离域 π 电子的跃迁
可见光(VIS)	360 ~ 780	电子跃迁
近红外光(NIR)	780 ~ 2500	分子基频振动的泛频和阻频
红外光(IR)	2500 ~ 40000	分子的基频振动(伸缩、弯曲、扭曲)
远红外光(FIR)	$4 \times 10^4 \sim 10^6$	分子的转动

表 2-1 给出不同频率的光与分子的相互作用。在近红外光谱区，吸收带主要是由含氢化学基团的振动的泛频和组频所致，这些化学基团有：甲基、亚甲基、次甲基、芳基、羟基、氨基等。表 2-2 为 C—H 键伸缩振动的中红外吸收谱带和近红外吸收谱带的强度对比。

表 2-2 C—H 键伸缩振动中红外和近红外吸收谱带的强度对比

谱 带	波长范围/nm	相对强度	建议样品光程(液态烃)/cm
基频(ν)	3380 ~ 3510	1	0.01 ~ 0.4
第一泛频(2ν)	1690 ~ 1755	0.01	0.1 ~ 2
第二泛频(3ν)	1127 ~ 1270	0.001	0.5 ~ 2
第三泛频(4ν)	845 ~ 878	0.0001	5 ~ 10
第四泛频(5ν)		0.00005	10 ~ 20

2.1 理想谐振子模型

分子是由原子组成的，而原子是由原子核和围绕它的电子所构成的。在分子中，根据量子力学理论，分子中存在电子能级和振动-转动能级。当电子能级和振动-转动能级发生跃迁时，就会产生分子吸收光谱或分子发射光谱，表现为带状光谱。如果分子的能级是由基态跃迁至激发态，产生吸收光谱；反之，则产生发射光谱。分子吸收或发射光的频率可用 Bohr 频率方程式描述：

$$E'' - E' = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (2-1)$$

式中 E'' ——激发态能级，erg^①；

E' ——初始态能级，erg；

h ——普朗克常数， 6.625×10^{-27} erg·s；

c ——光速， 3×10^{10} cm/s；

ν ——吸收或发射光的频率，Hz (s^{-1})；

$\bar{\nu}$ ——吸收或发射光的波数， cm^{-1} 。

分子不同能级间的跃迁，产生不同的分子吸收或发射光谱。振动能级的间隔一般为 0.05 ~ 1eV，振动能级跃迁所产生的电磁波谱处于中红外光谱区。光具有波粒二相性。根据量子学理论，一定频率的光的能量由下式决定：

$$E_p = h\nu \quad (2-2)$$

式中 h ——普朗克常数， 6.6256×10^{-27} erg·s；

ν ——光的频率，Hz (s^{-1})。

当特定波长红外光与分子相遇时，如果光与分子不发生相互作用，则光随即通过该物质，不产生吸收光谱；如果光与分子以特定的方式发生相互作用，则物质吸收该波长的光，产生吸收光

① 1erg = 10^{-7} J，下同。

谱，这时我们称之为红外活性。对近红外光，我们最关心的是 $X-H$ ($X = N, C, O, S, P$ 等) 键的伸缩振动和弯曲振动的泛频和组频吸收。

为了简单起见，将双原子红外活性分子看作是振动偶极子。偶极子以特定的频率和振幅振动，偶极子两端的原子看作是质量 m_1 和质量 m_2 的质子，化学键看作是无质量的弹簧，模型见图 2-1。

此处，偶极子振动频率用 ν 表示，单位为 $\text{Hz} (\text{s}^{-1})$ ；振幅指的是化学键振动时两原子间的最大距离，它取决于红外活性基团所吸收的红外光的能量的多少。当光子与样品中的分子相互碰撞时，会产生两种结果：

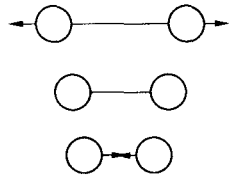


图 2-1 红外活性分子偶极子模型

(1) 光子的振动频率与分子的振动频率不匹配；

(2) 光子的频率与分子的振动频率相互匹配，此时分子就吸收光子的能量，使偶极子的振幅增大。尽管振幅发生了变化，但偶极子的振动频率保持恒定。

偶极子振动模型，也称之为谐振模型。谐振频率取决于化学键的力常数和化学键两端的原子的质量。谐振子的总能量正比于振动的频率。应用虎克定律，则谐振子的振动频率：

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}} \quad (2-3)$$

式中 K ——化学键的力常数，不同的化学键具有不同的力常数；
 m_1 ——原子 1 的原子质量；
 m_2 ——原子 2 的原子质量。

如果知道了化学键的力常数，就可求出特定化学键伸缩振动的谐振频率。反之，由分子振动光谱的振动频率可求得特定化学键的力常数。单键的力常数大约为双键的 $\frac{1}{2}$ 、叁键的 $\frac{1}{3}$ 。随着原子质量的增加，谐振频率减小。

量子力学的研究表明：我们不能简单地将化学键比作无质量的弹簧。根据量子力学理论，分子中化学键的振动能量是量子化的，即分子可以处于不同的振动能级，化学键的振动能级应满足下列形式：

$$E_{\text{VIB}} = h\nu \left(V + \frac{1}{2} \right) \quad (2-4)$$

式中 h ——普朗克常数；

ν ——化学键振动频率；

V ——振动量子数， $V=0, 1, 2, 3, \dots$ 。

对于多原子分子，分子的能级相当多。在理想情况下，可以将多原子分子看作是由一系列独立的双原子谐振子构成的，这样多原子分子的能量可以表达为如下形式：

$$E(\nu_1, \nu_2, \dots) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(V_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad (V_i = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-5)$$

在通常情况下，分子大都处于基态振动，分子吸收红外光从基态跃迁至第一激发态所产生的吸收带称基频吸收带，这种跃迁是选律允许的。由基态到第二、三、四……激发态的跃迁所产生的吸收带称为第一、二、三……泛频吸收带。如果从基态同时跃迁至多个第一激发态，所产生的吸收带称为组频吸收带。理论上讲，泛频和组频是禁阻的，但由于非谐性和费米共振，它们的出现就成为可能，泛频和组频以弱峰出现。

2.2 非谐性

事实上，理想谐振子模型存在局限性。当质点接近到一定程度时，真实压缩力受到弹簧自身的限制。当弹簧伸张时，弹簧伸张到一定程度时会变形，不能恢复原形。理想谐振子模型势能变化曲线如图2-2中B所示抛物线。

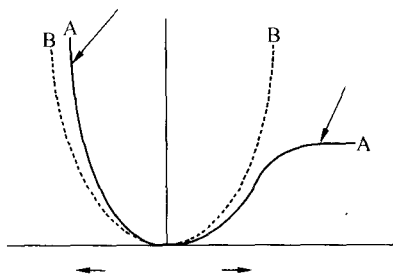


图2-2 双原子分子势能曲线

实际上，在分子中，振动振幅减小的过程中由于两个成键原子的电子云阻碍原子核的接近，存在一个势能垒。在振动振幅增大过程中，如果振动能级达到离解能，化学键最终会断裂。图2-2中A给出了这种情形。随着原子间距离的减小，势能迅速增加。当原子间距离增加时，势能则逐渐接近零。

如图2-2中A所示，对于非谐振子，能级间距是非均匀的。随着能量的增加，能级逐渐靠近。非谐振子的能量用下式表示：

$$E_V = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 Xh\nu + \cdots \quad (2-6)$$

式中 $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}}$ ，基频；

X ——非谐性常数；