

普通高等教育
兵工类规划教材

红外光谱学

理论与实践

王兆民 王奎雄 吴宗凡 编著

837

社

兵器工业出版社

红外光谱学——理论与实践

王兆民 王奎雄 吴宗凡

兵器工业出版社

(京) 新登字049 号

内 容 简 介

红外光谱正在广泛地应用于工业、农业、国防、科技、生物工程等领域。本书主要内容可分两部分。第一部分为第一、二、三、四章,主要讲述红外光谱的基础知识和基本理论。内容包括双原子分子的红外光谱、多原子分子的转动与转动光谱、多原子分子振动与振动光谱以及振动-转动光谱等。第二部分为第五、六、七章,主要讲述各种红外光谱实验方法以及所用的仪器和器件、探测系统的特点,主要参数及选择方法、使用事项等。此外,第八章讲述了红外光谱在各领域中的应用,并给出了某些实用光谱图。

本书可作为工科和理工科大学红外物理与技术和光电子技术应用物理专业本科生的教材,也可供从事红外光谱工作的研究生和科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

红外光谱学:理论与实践/王兆民等编著. —北京:兵器工业出版社, 1995. 4

ISBN 7-80038-829-8

I. 红… I. 王… III. 红外光谱学-基本知识 N. 0434. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 12809 号

兵器工业出版社出版

(北京市海淀区车道沟 10 号)

新华书店总店科技发行所发行

各地新华书店经销

兵器工业出版社 531 印刷厂印装

★

开本: 787×1092 1/16 印张: 14 字数: 338.52 千字

1995 年 4 月第 1 版 1995 年 4 月第 1 次印刷

印数: 1—500 定价: 8.00 元

出版说明

遵照国务院国发〔1978〕23号文件精神,中国兵器工业总公司承担全国高等学校兵工类专业教材的规划、编审、出版的组织工作。自1983年兵总教材编审室成立以来,在广大教师的积极支持和努力下,在国防工业出版社、兵器工业出版社和北京理工大学出版社的积极配合下,已完成两轮兵工类专业教材的规划、编审、出版任务,共出版教材211种。这批教材的出版对解决兵工专业教材短缺问题、稳定教学秩序、促进教学改革、提高教学质量都起到了积极作用。

为了使兵工类专业教材更好地适应社会主义现代化建设需要,特别是国防现代化培养人才的需要,反映国防科技的先进水平,达到打好基础、精选内容、逐步更新、利于提高教学质量的要求,我们以提高教材质量为主线,完善编审制度、建立质量标准、明确岗位责任,建立了由主审审查、责任编委复审和教编室审定等5个文件,并根据兵工类专业的特点,成立了九个专业教学指导委员会和两个教材编审小组,以加强对兵工类专业教材建设的规划、评审和研究工作。

为贯彻国家教委提出的“抓好重点教材,全面提高质量,适当发展品种,力争系统配套,完善管理制度,加强组织领导”的“八五”教材建设方针,兵总教材编审室在总结前两轮教材编审出版工作的基础上,于1991年制订了1991~1995年兵工类专业教材编写出版规划,共列入教材220种。这些教材都是从学校使用两遍以上、实践证明是比较好的讲义中遴选的。专业教学指导委员会从兵工专业教材建设的整体考虑对编写大纲进行了审查,认为符合兵工专业培养人才要求,符合国家出版方针。这批教材的出版必将为兵工专业教材的系列配套,为教学质量的提高、培养国防现代化人才,为促进兵工类专业科学技术的发展,都将起到积极的作用。

本教材由侯兰田主审,经中国兵器工业总公司夜视及激光技术专业教学指导委员会复查,兵总教材编审室审定。

限于水平和经验,这批教材的编审出版难免有缺点和不足之处,希望使用本教材的单位和广大读者批评指正。

中国兵器工业总公司教材编审室

1993年8月

序

兵工红外系列教材在兵器部门领导支持下,即将相继出版,这将为红外专业教学和科研的开展起到一定的推动作用。

红外辐射这一物理现象的发现可追溯到1800年。但直到本世纪的50年代,红外技术才开始进入广泛应用的阶段,从而标志红外物理与技术作为一门新兴学科而逐步形成。随着国际性专业刊物《红外物理》(Infrared Physics)问世(1961年),各种红外专业的学术会议日益频繁,以及60年代激光器的出现,对红外物理与技术的发展产生了深远的影响。

红外光谱学是红外物理与技术研究的重要基础。其中干涉光谱术是近20多年来发展很快,取得显著成就的新技术。它的理论基础虽然可追溯到迈克尔逊早年用干涉图的可见度来估算光谱,但是真正的发展是从1957年国际分光会议开始,特别是把傅里叶变换、干涉,以及快速计算机结合起来,干涉光谱术才得到迅速发展,从实验室的原理实现发展成为现代光学仪器——干涉光谱仪。它具有多重光谱同时测定和辐射通过量更高的显著特点。现在从近红外到远红外,甚至到微波,可以说傅里叶光谱仪占绝对优势。

红外探测器的研究,始终是红外物理与技术进展的核心。一百多年来红外技术发展的历史证明,每种性能更好的新型红外探测器的出现,都标志着人类认识红外辐射现象和本质的进步,有力地推动着整个红外学科的发展。当前,红外探测器研究的前沿是:红外焦平面阵列探测器、红外量子阱探测器、超导约瑟夫森结红外探测器、非平衡模式CMT探测器以及外延TGS₂Se热释电红外探测器。目前,尤其前两种最引人注目。

红外遥感与热成像是红外物理与技术研究和应用的最新进展的重要标志。包括陆地、海洋、大气在内的地球环境遥感技术取得卓著的成果,受到世界各国的广泛重视,其中尤其以红外和多波段遥感最为活跃。红外遥感由于保密性好,抗干扰本领强,能昼夜连续工作等优点,首先在空中军事侦察中占据十分重要的地位。80年代以来,第一代红外热成像和多光谱遥感器进入了成熟时期,目前,已有数十种军用热像仪。多光谱遥感仪的新趋势是从光机扫描结构过渡到推扫结构。

远红外波段的开拓研究是当前各国科学界密切关注的发展领域之一。激光参与的各种非线性过程,包括差频和频、参量振荡、受激拉曼和极化声子散射等过程,能产生相干宽谱可调谐红外辐射。该方面研究的深入发展,必将给远红外光谱带来革命性的变化,必将给红外在军事上的应用提供新的手段。

兵工红外技术专业系列教材包括:红外物理、红外器件、红外技术,以及红外工程系统等诸多广泛的内容。教材配套性将反映红外学科领域及相关技术发展的轮廓,可供红外技术光电技术应用物理等专业的本科学生使用,也可供从事相应技术研究的科学技术人员和工程技术人员参考。

这套教材得到了兵器部门的领导的重视,是在高等工业学校光电技术专业教学指导委员会的指导下编写的,将体现兵工教材特点。它的出版必将在国防科学新技术领域中日益显示出巨大的应用潜力,所以,我认为这是一件很有意义的工作。

王大珩

1992年6月

前 言

自从 17 世纪中叶,伟大的科学家牛顿进行著名的色散实验,开始了光谱学的研究以来,经典光谱学已有三百余年的历史了。但是,红外光谱却是从上世纪末开始发展的。1892 年,朱利叶斯最先测定了 20 多种有机化合物的红外光谱,使人们确认了红外光谱与分子结构之间的对应关系,导致了红外光谱法的诞生并进入了红外光谱学的发展时期。由于红外光谱具有鲜明的特征,即具有“指纹”鉴定特长,可以根据红外光谱的吸收谱带(特别是特征吸收谱带)波长的位置、强度、形状等便可确定分子的空间构型,求出化学键的键长,键角及力常数,推断分子中特殊基团或键的存在,进而确定分子的化学结构。尤其是红外光谱对高分子物质结构的鉴别更具有鲜明的“指纹”特征。因此,它已被广泛的应用于冶金、化工、医药、轻工、食品等各工业部门和国防、科技、生物工程等领域。此外,红外光谱学的迅速发展,也对物理学本身的发展起着重要推动作用。如普朗克由黑体辐射定律提出了量子假设,麦克斯韦的电磁理论等也都渗透着红外光谱学不可磨灭的功绩。但是,在本世纪 60 年代以前,由于受光谱探测水平所限、经典光谱技术所能达到的探测灵敏度、光谱分辨率及分析速度已经不能适应科学技术发展的要求了。

60 年代初,由于高强度、高单色性激光的出现,发展起来许多新的光谱技术。如多光子红外光谱、非线性光谱、相干光谱、瞬态光谱等。特别是傅里叶变换光谱技术以及高灵敏度探测系统和微机处理系统的发展,更给红外光谱学赋予了新的生命。今后,随着科学技术的发展,红外光谱学一定能开辟出更新更广阔的应用领域。

本书讲述了有代表性的、有实用价值的和较成熟的一些原理、方法、技术及仪器设备。全书共分两部分,即原理部分与实践部分。第一章为光谱学基础知识,第二~四章讲述红外光谱学的基本理论。内容为双原子分子和多原子分子的转动、振动及振动-转动能级结构和红外光谱特点。第五章讲述了红外光谱实验中所用的各种光学仪器和元器件。第六章介绍了红外光谱实验中各种探测器和探测仪器。第七章讲述了红外光谱的实验方法,重点介绍了傅里叶变换光谱法和非线性红外光谱法。第八章介绍了红外光谱在工业、科技、军事、医药卫生等各领域的应用,并给出了一些实用光谱数据。

在本书的编写中,考虑到现在本科大学生大都没有群论知识,因此在光谱理论部分尽可能的避免繁复的数学推导和有关的群论证明,力图使学生在不需要具备太多的数学和物理预备知识的条件下能获得有关分子结构和光谱的完整而清晰的物理图象。在实践部分,我们也试图用最少篇幅给出实用的、完整的红外光谱测量系统。因此,我们分别讲述了组成该系统每一部分所常用的主要仪器和器件的特点、结构原理、参数选择和使用知识。

本书的第一、七章由长春光机学院王奎雄教授编写,第六章由长春光机学院张喜和编写,第八章由《红外技术》主编吴宗凡编写,其余各部分(即前言,第二、三、四、五各章)由长春光机学院王兆民编写,最后由王兆民审校全书。吉林大学侯兰田教授、李铁津教授审阅了全稿,提出了许多宝贵意见;长春光机学院马俊芝老师给予了许多具体帮助。在此,作者深表感谢。

由于时间仓促,作者水平所限,书中错误之处在所难免,热忱希望读者批评指正。

作者 1993 年 6 月

目 录

前 言

第一章 红外光谱的一般性质	(1)
§ 1.1 红外辐射和吸收	(1)
§ 1.2 红外光谱的特点	(2)
§ 1.3 红外光谱与喇曼光谱	(3)
§ 1.4 谱线形状和谱线宽度	(4)
参考文献	(6)
第二章 双原子分子的红外光谱	(7)
§ 2.1 刚性转子与简谐振子	(7)
§ 2.2 非刚性转子	(15)
§ 2.3 非简谐振子	(17)
§ 2.4 转动振子	(23)
§ 2.5 双原子分子的喇曼光谱	(32)
§ 2.6 量子态的热力学分布与谱线强度	(39)
§ 2.7 同位素效应	(43)
参考文献	(44)
第三章 多原子分子的转动与转动光谱	(45)
§ 3.1 多原子分子的对称性和点群	(45)
§ 3.2 线性分子	(52)
§ 3.3 对称陀螺分子	(54)
§ 3.4 球形陀螺分子	(58)
§ 3.5 非对称陀螺分子	(59)
参考文献	(63)
第四章 多原子分子的振动与振动光谱及振动-转动光谱	(64)
§ 4.1 多原子分子振动的经典理论	(64)
§ 4.2 多原子分子振动问题的量子理论	(74)
§ 4.3 多原子分子的振动红外光谱与振动喇曼光谱	(76)
§ 4.4 多原子分子的非简正振动作用	(80)
§ 4.5 多原子分子的振动-转动光谱	(84)
§ 4.6 固体的红外光谱	(109)
参考文献	(113)
第五章 红外光谱技术中的分光仪器及器件	(114)
§ 5.1 红外光源	(114)
§ 5.2 红外光学材料	(117)
§ 5.3 红外光谱技术中的光学元件	(119)
§ 5.4 红外光谱分光系统	(124)

参考文献.....	(129)
第六章 红外光谱技术中的探测器及光电探测仪器.....	(130)
§ 6.1 红外探测器的主要特性参数	(130)
§ 6.2 热探测器	(133)
§ 6.3 光子探测器	(139)
§ 6.4 量子阱红外探测器简介	(148)
§ 6.5 光电成像器件	(150)
§ 6.6 光电探测仪器	(153)
参考文献.....	(157)
第七章 红外光谱方法.....	(158)
§ 7.1 傅里叶变换红外光谱法	(158)
§ 7.2 红外反射光谱法	(163)
§ 7.3 激光喇曼光谱法	(165)
§ 7.4 激光光声光谱法	(166)
§ 7.5 非线性光学与非线性光谱学	(171)
§ 7.6 红外光谱的频率变换	(172)
§ 7.7 时间分辨红外光谱法	(173)
§ 7.8 红外-红外双共振光谱法	(174)
参考文献.....	(177)
第八章 红外光谱的应用.....	(178)
§ 8.1 红外光谱在军事上的应用	(179)
§ 8.2 红外光谱在化学上的应用	(187)
§ 8.3 红外光谱在生物医学上的应用	(194)
§ 8.4 红外光谱在天体研究中的应用	(198)
§ 8.5 红外光谱在半导体中的应用	(202)
§ 8.6 红外光谱在其它方面的应用	(212)
参考文献.....	(215)

第一章 红外光谱的一般性质

1800年赫舍尔测定太阳光谱时确认了红外辐射的存在。可以说,这时已经有了红外光谱的萌芽。但由于检测手段的限制,直到约100年后才有人测定了一些有机化合物的红外吸收谱。1905年科伯伦茨(Coblentz)发表了128种化合物的红外吸收谱,揭示了分子结构与红外吸收谱之间的联系,给出了红外光谱方法有实用价值的结果。从本世纪40年代末至今,红外光谱仪器从第一代以棱镜为分谱元件,第二代以光栅为分谱元件,直至70年代发展起来的第三代以干涉图为基础进行傅里叶变换获得分谱的红外分光光度计,经历了大约半个世纪的发展,形成了很多有效的实用光谱技术。特别是激光出现之后,给红外光谱技术注入了新的活力,诞生了更高级的红外光谱方法,推动了众多科技领域研究工作的发展。红外光谱技术与激光技术以及计算技术的结合,无疑在今后的发展中将继续给它增添新的内容。

本章将对红外光谱的一些最基本的性质进行简要的论述,从红外辐射以及物质对它的吸收特征等方面叙述红外光谱方法所涉及的一些基本知识。

§ 1.1 红外辐射和吸收

整个电磁波谱中,比可见光波长红端波长更长直至 $1000\mu\text{m}$ 的范围都属于红外辐射波段。根据红外辐射定律,任何物体,只要温度高于 0K ,都要向周围环境发射红外辐射,只是随温度不同,辐射特性发生变化而已。

一般,将红外波段分成三个区域:

近红外区: $0.78\sim 2.5\mu\text{m}$ ($12821\sim 4000\text{cm}^{-1}$)

中红外区: $2.5\sim 25\mu\text{m}$ ($4000\sim 400\text{cm}^{-1}$)

远红外区: $25\sim 1000\mu\text{m}$ ($400\sim 10\text{cm}^{-1}$)

但各区的界限并不是严格规定的,不同的文献所采用的数值可能不同。下节将给出分成三个区域的物理依据。

上面所给出的波长数值后括号内的数值为波数,其定义是

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (1.1)$$

即波数 σ 表示单位长度中所含波的个数,通常以 cm^{-1} 表示其单位。之所以采用波数这个量,是因为红外光谱仪器中通常用它来标志谱带的位置。因为波数和辐射频率 ν 之间只差一个常数,因此很多书中也有以波数单位 cm^{-1} 来标记频率 ν 的。

另外,经常用到的一个量就是圆波数 k 。其实,它是通常所说的表示波传播时等位相面法线方向的波矢。其数值为

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.2)$$

单位也是 cm^{-1} 。

按照量子理论,物质内粒子所处的稳定的能量状态(能级)不是连续变化的,即所谓量子化的。如果与该物质相互作用的红外辐射的能量量子 $h\nu$ 近似或精确等于二个能级之间的能量差时,就可能使粒子从较低能级跃迁到较高能级。这就是通常所说的能级跃迁,可以写成下列表达式

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.3)$$

式中 E_1 ——粒子初始能态的能量;

E_2 ——粒子终止能态的能量。

但关系式(1.3)并不表明,凡是符合这个能量关系就一定能产生跃迁。能否发生跃迁还要看是否符合一定的选择定则。这在后面的有关章节中要详细加以讨论。

如果发生了跃迁,则相应频率的辐射就被物质吸收了。一物质对红外辐射的吸收强度按频率展开所得的曲线图就是该物质的红外吸收谱图,也就是通常所说的红外吸收光谱。

实际上,红外光谱一词中所用的光这个字是不大确切的。因为光者明也,按其原义在物理学中就应当是对眼睛敏感的波段,即通常所说的可见光波段。其它波段就不应当使用光这个字,而应改用辐射一词。红外光谱,则可按其实际过程说成红外发射谱或红外吸收谱。而作为一种实验方法来讨论时,可以说成红外分谱方法。一切带有光谱的物理量应改用分谱来标记,如分谱发射率,分谱辐射强度等。但为了和目前已形成的用法相适应,本书中仍沿用习惯的红外光谱等定名方法。

§ 1.2 红外光谱的特点

光谱所反映的是光与物质相互作用的结果,因此它必然带有物质内部粒子的状态及其运动规律的信息。这就使光谱成为研究物质结构的一种有效手段。红外光谱也有同样的作用。但因红外辐射能量量子较可见光小,它所对应的能级相应于分子的转动、振动能级。一般,分子的纯转动(能级间隔 $\Delta E < 0.05\text{eV}$)与晶格振动的跃迁均发生在远红外区。振动能级的间隔较大($\Delta E = 0.05 \sim 1.0\text{eV}$),和中红外区对应,绝大多数有机化合物和许多无机化合物的基频振动都出现在这个区域。由于所有的化合物在 $1600 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围内的光谱互不相同,因此可用来鉴定不同的化合物,有人称之为“指纹区”。一般情况下,分子的振动能级跃迁和转动能级跃迁同时发生,因此得到的是两种运动叠加起来的红外光谱,即分子的振动-转动光谱。

近红外区相应于倍频和合频振动。设基频为 ν_1, ν_2 ,倍频为 $m\nu_1, n\nu_2$,而合频则是 $m\nu_1 \pm n\nu_2$ 。

在以下的三章中要讨论上述运动的理论模型,那时才能对运动的模式以及能级跃迁的选择规律等问题给出明确的回答,从而也能自然地了解到红外光谱图上有关谱线的一些特点。

红外光谱的研究工作在相当程度上受到红外探测器件研制水平的影响。红外波段探测器大部分是内光电效应器件,为了保证有足够的灵敏度和较快的响应时间,必须使器件在低温下工作。即使如此,它们也达不到可见光范围内使用光电倍增管探测时可以计数单个光子的程度。但也正是由于红外辐射波长较可见光的长,才使得70年代迅速发展起来的傅里叶变换红外光谱技术成为可能。因为这一技术是让干涉谱图经过傅里叶变换后变成通常的红外光谱,而干涉谱通常是迈克尔逊干涉仪的原理产生的,当波长较短时,其动镜移动的公差要求在技术上难于实现。这就是为什么该方法虽然有明显的优点,但只能在红外区应用的原因。

红外光谱技术主要用于研究分子的结构,根据谱线的形状、吸收峰位置以及特征吸收峰

的强度等进行化学定性和定量分析,从而确定某种化学组分的存在及其含量。但它所对应的能级特性可知,红外光谱方法显然不能给出与原子能态变化有关的信息。这是由红外光谱的波长范围所规定的局限性。

前面所讨论的红外光谱都是由对红外辐射透明的物质吸收了不同波长的辐射后记录透过辐射强度所形成的吸收光谱。然而有些高分子物质如橡胶等是不透明的,因而不能由直接透射的方法来产生吸收光谱。这就产生了反射光谱方法,应用最多的是内反射光谱方法。当红外辐射按一定条件入射到两种介质界面时,会产生全内反射,但入射辐射是在穿透了表面一定深度后再反射出去的。在表面内被吸收的某个频率的反射强度减弱,从而形成了强度变化的反射光谱。事实上,这种界面全反射光谱也是一种特殊形式的吸收光谱。

§ 1.3 红外光谱与喇曼光谱

由前述可知,红外光谱与物质分子的转动、振动等运动状态有关。当这种运动使分子的电偶极矩发生变化时,就可能和入射红外辐射的交变电场发生耦合,使辐射场的能量转移到分子上,从而使其发生能级跃迁,这时就产生了物质对红外辐射的吸收。显然,不伴随电偶极矩变化的运动就不会形成吸收谱带。在偶极跃迁近似条件下,能引起偶极矩变化的振动通常称为红外活性的,否则称为非红外活性的。

由 N 个原子组成的分子有 $(3N-6)$ 个基本振动形式,其中有很多是红外活性的,因此就形成大量的红外吸收谱带,并产生复杂的红外光谱。图 1.1 所给出的是聚苯乙烯薄膜的透射光谱。

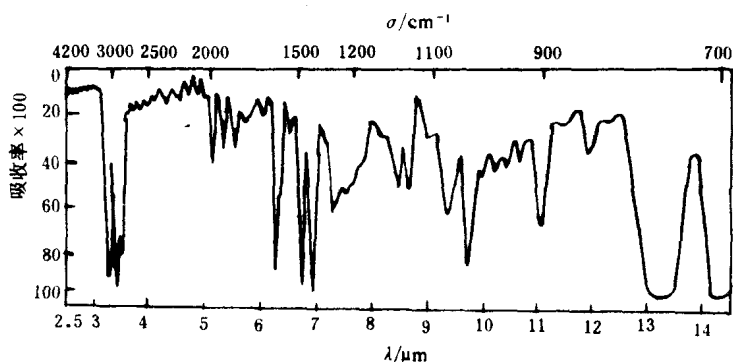


图 1.1 聚苯乙烯薄膜的透射光谱

除红外光谱与分子的振、转运动形态有关外,喇曼光谱也涉及这种运动形态。喇曼光谱是以印度物理学家喇曼 1928 年发现的光散射效应即喇曼效应为其理论基础的。因此,喇曼光谱是一种散射光谱。

当激发光与物质分子相互作用时,分子会对光子产生弹性散射和非弹性散射。前者的散射光与入射光的频率相同,称之为瑞利(Rayleigh)散射;后者的散射光与入射光的频率不同,称为喇曼散射。可以用如图 1.2 所示的能级变化更明确地看出这种散射的频率变化情况。

当频率 ν_0 的光子与分子相互作用时,会使分子激发到一个不确定的虚能态(如图的虚线所示)。若分子由此虚能态回到一个振动激发态(在图中为 $v=1$ 的态)时,则会辐射一个散

射光子, 而其频率 $\nu_1 = \nu_0 - \Delta\nu$, 称 $\Delta\nu$ 为喇曼频移, 与振动基态和第一激发态的能量差 ΔE 满足 $\Delta E = h\Delta\nu$ 的关系。如果入射的 ν_0 光子与处于振动激发态的分子作用, 可以把分子激发到更高的能态, 当其回到振动基态时散射一个频率为 $\nu_2 = \nu_0 + \Delta\nu$ 的光子。我们称 ν_1 的谱线为斯托克斯线, 而 ν_2 称为反斯托克斯线。显然, 在通常的环境温度下, 反斯托克斯线的强度比斯托克斯线要弱得多。其实, 自然喇曼散射光的强度是很弱的, 只有入射光的 $10^{-6} \sim 10^{-7}$, 测量上的困难使其应用受到了限制。

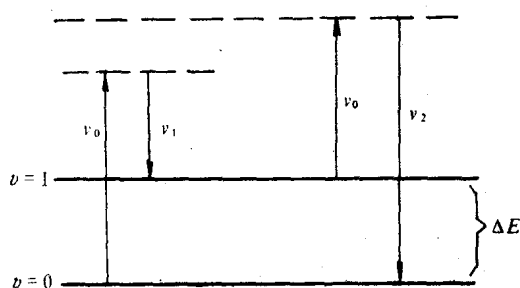


图 1.2 喇曼光谱的能级图

只是在激光出现之后, 有了高强度的激发光源, 才使散射光强有了很大提高, 使喇曼光谱技术有了长足的发展, 形成了激光喇曼光谱技术。

根据喇曼光谱的理论可知, 只有当振动过程中伴随有分子极化系数的变化时, 才会产生喇曼散射, 我们称这种振动是喇曼活性的。如果一个分子在振动过程中同时发生电偶极矩的变化和极化系数的变化, 则该振动既是红外活性的, 也是喇曼活性的。反之, 如果对这两者都不是活性的, 则称为在光谱上是不可识别的, 我们必须研究更高级跃迁。

与喇曼频移相应的能级差可以是振动能级差, 也可以是转动能级差、电子能级差, 还可以是晶格振动能级差。

如果采用激光作为激发光源, 当其强度达到相当高的程度时, 喇曼散射的强度会比原来增加 2~3 个数量级, 而且散射光具有激光的性质, 这就是所谓的受激喇曼散射。这是一种非线性光学效应。受激喇曼散射的研究扩大了原有的喇曼光谱技术的内容和应用范围。它不仅丰富了相干辐射的谱线数, 而且比通常的喇曼光谱技术带给人们更多的

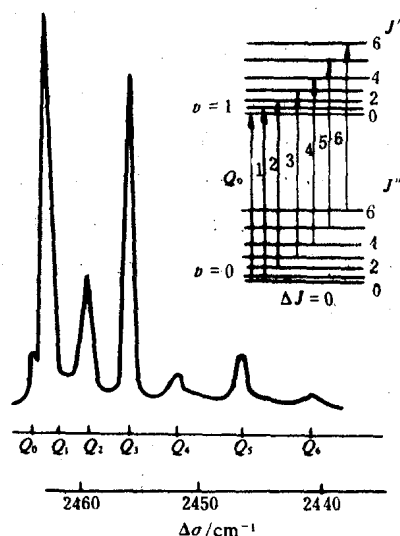


图 1.3 $^3\text{H}_2$ 喇曼谱中 $v=0 \rightarrow 1$ 跃迁的 Q 支

关于物质结构的新信息。图 1.3 给出了氚 $^3\text{H}_2$ 喇曼光谱中 $v=0 \rightarrow 1$ 振动跃迁的 Q 支 ($\Delta J=0$)。

§ 1.4 谱线形状和谱线宽度

根据海森堡测不准关系可知, 我们不可能同时精确测定描写粒子体系行为的特定成对物理量的值, 例如粒子的坐标分量和相应的动量分量, 粒子的能量和测定它的时间等等。可以用如下的数学形式表达上述的关系, 即

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \hbar \\ \Delta E \cdot \Delta t &\geq \hbar \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

由上式可知, 如果一个体系处在某一特定运动状态的最长时间, 亦即测定该状态能量可用的最大时间间隔为 Δt , 则测量该体系能量的精度不可能大于 $\Delta E \approx \hbar / \Delta t$; 或者换一种说法, 一个分子处在某一能级上的平均寿命为 τ , 则该能级至少有一个 $\Delta E \approx \hbar / \tau$ 的宽度。如果终态

是基态，则由该能级跃迁发出的辐射的谱线必然存在一宽度 $\Delta\nu_N$

$$\Delta\nu_N \approx 1/2\pi\tau \quad (1.5)$$

因为这一宽度不是由任何外加条件而完全是由其自身的运动规律决定的，因此通常称 $\Delta\nu_N$ 为谱线的自然宽度。假设没有其它任何因素干扰，谱线只有自然宽度，则可以表示成如图 1.4 所示的那样曲线，即谱线强度按频率展开的曲线，通常称之为谱线形状或谱线轮廓，或简称之为线形。以解析形式表达线形的函数即通常所说的线形函数。典型的线形函数有洛伦兹线形函数和高斯线形函数。图 1.4 的线形函数就是洛伦兹线形函数。

图 1.4 中所给出的谱线宽度，按通常规定，是指强度下降至最大值，即中心频率 ν_0 所对应强度值的一半处的频率宽度 $\Delta\nu_N = \nu_+ - \nu_-$ 。这就是所说的半极大值全宽度 (FWHM)，也有采用半极大值半宽度 (HWHM) $\Delta\nu_N/2 = \nu_+ - \nu_0 = \nu_0 - \nu_-$ 来表示谱线宽度的。本书将采用前一种方式表示谱线宽度。

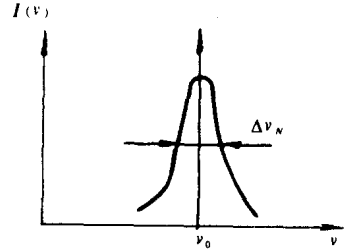


图 1.4 只有自然宽度的谱线形状

实际上，谱线宽度除自然宽度外，还有很多外界因素的作用，使谱线宽度增加。其中一个重要的增宽机制就是碰撞增宽，即辐射分子与相邻分子的碰撞导致的谱线增宽。这种增宽的宽度 $\Delta\nu_c$ 等于

$$\Delta\nu_c \approx \frac{1}{2\pi\xi} \quad (1.6)$$

其中 ξ 为分子的碰撞频率。碰撞增宽的线形函数也是洛伦兹线形函数。

碰撞增宽机制允许分子在谱线的整个频率范围内都具有相同的作用，例如每个分子都在整个频率范围内吸收能量，因此它具有均匀的增宽作用。凡具有均匀作用的增宽机制统称为均匀增宽。

对于大多数红外应用来说，谱线的自然宽度与碰撞宽度相比可以忽略，只是在很低的压力下自然宽度才是重要的。因为对大多数分子态来说，其寿命是 10^{-8}s 的数量级，其自然宽度约为 0.0005cm^{-1} ，而对大气压力下的气体，碰撞增宽的宽度约为 0.25cm^{-1} 。

此外，对红外光谱来说，还有一类重要的增宽机制是和发射分子的平移运动有关的。在某个给定时刻，一些分子的运动接近观测者，而另外一些离开观测者。由于多普勒效应，观测者所接收到的频率随辐射源的相对运动而变化，由此产生了谱线的多普勒增宽。在热平衡温度 T 时，可以根据麦克斯韦速度分布律，求出分子光谱的多普勒宽度 $\Delta\nu_D$ 为

$$\Delta\nu_D = \frac{2\Delta\nu_0}{c} \left(\frac{2kT}{m} \ln 2 \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

式中 k ——玻尔兹曼常数；

m ——分子质量；

ν_0 ——谱线中心频率；

c ——光速。

这种增宽的线形函数是高斯线形函数。

显然，在多普勒增宽机制中，不同分子在谱线不同频率处的作用不同，因而每个分子在整个频率范围内的作用不均匀。这种类型的增宽就称为非均匀增宽。

只是在压力比较低而温度比较高的情况下，多普勒增宽才显得重要。

在常温下, CO_2 分子在 $10.6\mu\text{m}$ 处的发射谱所包含的多普勒增宽大约为 0.002cm^{-1} 。

如果谱线同时存在碰撞增宽与多普勒增宽两种增宽机制, 则线形函数要取更复杂的数学形式。

参 考 文 献

- 1 董庆年. 红外光谱法. 北京: 石油化学工业出版社, 1977
- 2 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学. 北京: 石油工业出版社, 1982
- 3 李长治. 分子谱新技术. 北京: 科学出版社, 1986
- 4 D. A. 朗著. 喇曼光谱学. 顾本源等译. 北京: 科学出版社, 1983
- 5 斯坦菲尔德著. 分子和辐射——近代分子光谱学导论. 李铁津, 蒋栋成, 朱自强译. 北京: 科学出版社, 1983

第二章 双原子分子的红外光谱

本章首先把双原子分子当作刚性转子、简谐振子。从这种最简单的分子结构模型开始讨论双原子分子光谱的能级和光谱最主要的特征，然后逐步修正，最后讨论其喇曼光谱。

§ 2.1 刚性转子与简谐振子

2.1.1 刚性转子

双原子分子的红外光谱，既不同于一般的原子光谱，也不同于可见光域的光谱。例如，对于原子光谱，其谱线间距将随着级数的增加而迅速减小，而分子光谱在红外域线间距却近似为一常数。这些特征当然都与其能级结构特点有关。

在常温和低温下，气体双原子分子的运动非常类似于刚性转子。也就是可以近似认为是二个原子被一个无质量的刚性杆联结在一起的哑铃，这种模型又称为“哑铃模型”（见图 2.1）。它们围绕着垂直于连线且通过质心的轴旋转。如果设两个原子的质量各为 m_1 和 m_2 ，它们与质心 C 的距离各为 r_1 和 r_2 ，则

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

其转动惯量为

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \left(m_1 + \frac{m_1^2}{m_2} \right) r_1^2$$

设
$$r_0 = r_1 + r_2 = \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) r_1$$

所以
$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2$$

式中 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 称为分子的折合质量。由此看出，在质心坐标系中，刚性转子运动等效于质量为 μ 的一个粒子离固定点距离为 r_0 的转动。

为了求得能级分布，对于这种位能 $V=0$ 的刚性转子，其薛丁格方程显然可以写为

$$\hat{H}\psi = \frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

式中 $\hat{L}^2$ 为角动量平方算符。如果以 J 表示转动量子数，为了使式 (2.1) 中 ψ 是有限、单值和连续函数， J 只能取 0, 1, 2……等整数值。而能量则为

$$E = \frac{J(J+1)}{2I} \hbar^2 = \frac{J(J+1)}{2\mu r_0^2} \hbar^2 \quad (2.2)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

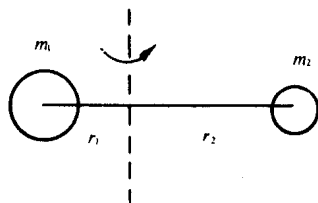


图 2.1 双原子分子的刚性转子模型

这样，我们得到了一系列分立的能级。

从式 (2.1) 可以看出， $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ ，所以能量本征函数为

$$\psi_{r, M} = N_r P_J^{|M|}(\cos\theta) e^{iM\varphi} \quad (2.3)$$

式中， $P_J^{|M|}(\cos\theta)$ 是缔合勒让德 (Legendre) 函数。 M 为另一个量子数。为了保证波函数对于变量 φ 的单值性， M 的取值应为

$$M = J, (J-1), (J-2), \dots, -J \quad (2.4)$$

根据量子理论，两个能级之间的跃迁将产生光的吸收或辐射。设 $F(J) = E/hc$ (单位 cm^{-1}) 为转动谱项，那么，从初态 E'' 跃迁到末态 E' (即 $E(J'') \rightarrow E(J')$) 所辐射 (或吸收) 的频率、(cm^{-1}) 为

$$\nu = F(J') - F(J'') = \frac{E(J')}{hc} - \frac{E(J'')}{hc} = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \quad (2.5)$$

式中

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_0^2 c} \quad (2.6)$$

B 称为转动常数。对于一般的双原子分子来说， B 是很小的。如，HF 分子的 $B = 20.54 \text{cm}^{-1}$ ，因此，由于纯转动所引起的吸收或辐射光的频率都很低，一般位于远红外甚至微波区，并且需要使用较高的光谱分辨仪器才能观测出来。为了掌握转动光谱的规律性，必须讨论其选择定则。

在电动力学中已经证明：具有固有电偶极矩的分子转动时，会发射或吸收电磁波。同核双原子分子因固有偶极矩为零，所以转动时不会发射电磁波。

在量子力学中，当我们考虑简并度分别为 g_1 和 g_2 的二个能级 E_1 、 E_2 之间的辐射跃迁时，在偶极近似条件下，自发发射系数 $A_{2 \rightarrow 1}$ 和受激发射系数 $B_{2 \rightarrow 1}$ 以及吸收系数 $B_{1 \rightarrow 2}$ 分别为

$$\left. \begin{aligned} A_{2 \rightarrow 1} &= \frac{8\pi \hbar \nu^3}{c^3} \frac{g_1}{g_2} B_{1 \rightarrow 2} \\ B_{1 \rightarrow 2} &= \frac{\pi}{3 \hbar^2 \epsilon_0} \sum_{m,n} |\mu_{nm}|^2 \quad m=1, 2, \dots, g_1; \quad n=1, 2, \dots, g_2 \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

式中 $|\mu_{nm}|$ 为偶极跃迁矩阵元。可见，发射和吸收都与 $|\mu_{nm}|^2$ 有关。

下面我们求刚性转子发射和吸收光谱的选择定则，显然它应由 $|\mu_{nm}|^2$ 的三个分量是否同时为零来确定。设转子具有 μ_0 的常数矩，那么它的三个分量分别为

$$\left. \begin{aligned} \mu_x &= \mu_0 \sin\theta \cos\varphi \\ \mu_y &= \mu_0 \sin\theta \sin\varphi \\ \mu_z &= \mu_0 \cos\theta \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

由于

$$|\mu_{nm}|^2 = [|\langle n | \mu_x | m \rangle|^2 + |\langle n | \mu_y | m \rangle|^2 + |\langle n | \mu_z | m \rangle|^2]$$

式中

$$\left. \begin{aligned} \langle n | \mu_x | m \rangle &= \mu_0 \int \psi_r^{J'M'} \sin\theta \cos\varphi \psi_r^{J''M''} dv \\ \langle n | \mu_y | m \rangle &= \mu_0 \int \psi_r^{J'M'} \sin\theta \sin\varphi \psi_r^{J''M''} dv \\ \langle n | \mu_z | m \rangle &= \mu_0 \int \psi_r^{J'M'} \cos\theta \psi_r^{J''M''} dv \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

$\psi_r^{J'M}$ 由式 (2.3) 决定。

为了简单, 我们只讨论 $\langle n | \mu_z | m \rangle$ 不为零条件。把式 (2.3) 代入

$$\langle n | \mu_z | m \rangle = \mu_0 N_r' N_r'' \int_0^\pi P_{J'}^{M'}(\cos\theta) \cos\theta \cdot P_{J''}^{M''}(\cos\theta) \sin\theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} e^{iM'\varphi} e^{-iM''\varphi} d\varphi \quad (2.10)$$

上式中第二积分式不为零的条件为 $M' = M''$ 。缔合勒让德多项式有

$$\cos\theta P_J^{M'}(\cos\theta) = \frac{(J+|M'|)}{(2J+1)} P_{J-1}^{M'}(\cos\theta) + \frac{(J-|M'|+1)}{(2J+1)} P_{J+1}^{M'}(\cos\theta)$$

令 $M = M' = M''$, 并把上式代入到式 (2.10) 中, 同时注意到量子态标号 $n = J'$, M' , $m = J''$, M'' 。那么, 从 J' 跃迁到 J'' 能级时, 则有

$$\begin{aligned} \langle J', M' | \mu_z | J'', M'' \rangle &= 2\pi\mu_0 N_r' N_r'' \left[\frac{(J+|M|)}{(2J+1)} \int P_{J-1}^{M'}(\cos\theta) P_J^{M'}(\cos\theta) \sin\theta d\theta \right. \\ &\quad \left. \frac{(J-|M|+1)}{(2J+1)} \int P_{J+1}^{M'}(\cos\theta) P_J^{M'}(\cos\theta) \sin\theta d\theta \right] \end{aligned}$$

从球谐函数的正交性

$$\int P_{J_1}^{M_1}(\cos\theta) P_{J_2}^{M_2}(\cos\theta) \sin\theta d\theta = 0 \quad (J_1 \neq J_2)$$

$$\int P_{J_1}^{M_1}(\cos\theta) P_{J_2}^{M_2}(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \frac{2}{(2J+1)} \frac{(J+|M|)!}{(J-|M|)!} (J_1 = J_2)$$

我们立即可以得出 $\langle n | \mu_z | m \rangle$ 不为零的条件为

$$J' = J'' \pm 1, \quad M' = M'' \quad (2.11)$$

对于 $\langle n | \mu_x | m \rangle$ 和 $\langle n | \mu_y | m \rangle$ 项可进行类似计算。它们不为零的条件为

$$J' = J'' \pm 1, \quad M' = M'' \pm 1 \quad (2.12)$$

综上所述, 对于刚性转子, 偶极跃迁选择定则为

$$\left. \begin{aligned} \Delta J = J' - J'' &= \pm 1 \\ \Delta M = M' - M'' &= 0, \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

把式 (2.13) 用到式 (2.5) 中, 即可得到辐射的光频率 (单位 cm^{-1}) 为

$$\nu = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) \quad (2.14)$$

其中, 第一条线 ($J=0$) 的频率为 $\nu = 2B$ 。它与其它两条相邻谱线间隔是相等的 (见图 2.2)。在实验上, 我们如果测得谱线间距, 即可确定 B 值, 然后可以求出分子核间距。表 2.1 给出了 HF 分子有关数值。

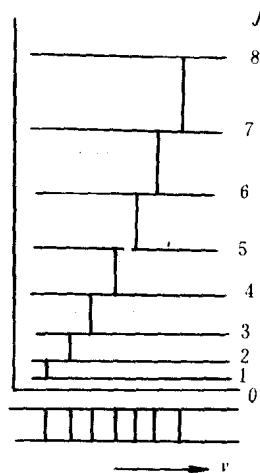


图 2.2 刚性转子的转动跃迁与光谱