

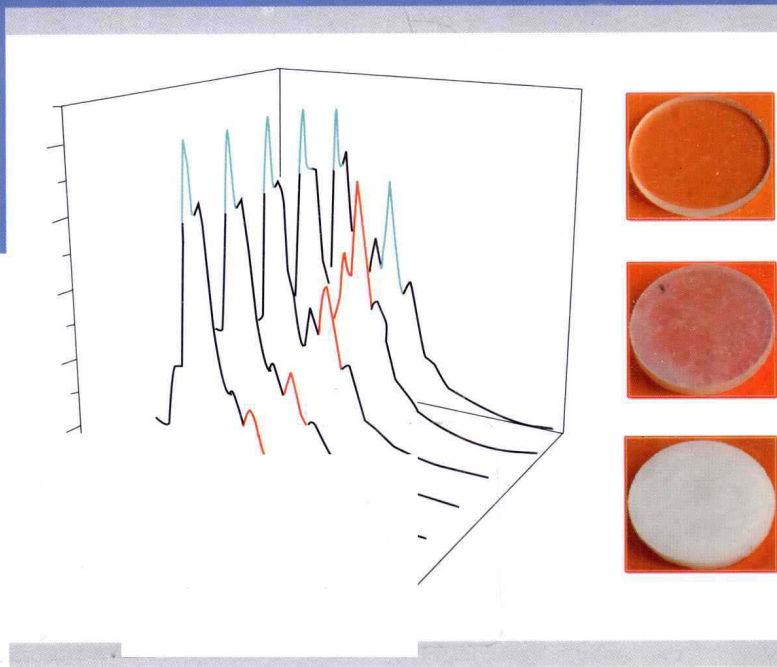


“十一五”国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 **23**

有机及高分子化合物 结构研究中的光谱方法

薛 奇 编著



科学出版社

内 容 简 介

现代物理技术及大型分析仪器的迅速发展,为有机化合物及高分子化合物的结构研究提供了有利条件。为了帮助读者充分了解仪器的光学、电学、磁学等功能,并熟悉该领域的最新动态,本书着重介绍了有机、高分子化合物基团频率分析及各类仪器在结构研究中的应用。书中结合作者多年在光谱研究中的实践经验和文献,列举了许多典型应用实例,是为本书的一大特色。本书对光谱的理论原理只做简要介绍,而大量地列举了研究实例,从实际运用的角度讲述了相关概念、理论及其实验方法。书中的红外、拉曼光谱章节列举了大量常用的实验方法及常见有机及高分子化合物的谱图,并配以相应的讲解;核磁共振章节更是结合大量研究实例,详细介绍了在各种高分子体系结构研究中所采用的固体核磁共振实验方法,为渴望学习相关知识的科研工作者以及研究生提供了理论和实验指导。

本书可作为高等院校有机化学、高分子化学与物理、高分子材料等专业研究生和高年级本科生的教学参考书,也可供相关领域的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机及高分子化合物结构研究中的光谱方法 / 薛奇编著. —北京: 科学出版社, 2011

(“十一五”国家重点图书出版规划项目·现代化学基础丛书 23)

ISBN 978-7-03-030205-2

I. ①有… II. ①薛… III. ①有机材料: 高分子材料—光谱分析—研究
IV. ①TB324 ②O621.15

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 020001 号

责任编辑: 周巧龙 / 责任校对: 朱光兰

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏克印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2011 年 3 月第一次印刷 印张: 22 1/4

印数: 1—3 000 字数: 438 000

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的1687年作为近代科学的誕生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在20世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

前 言

高分子科学是材料科学与工程中最重要的分支之一，在工农业生产和国防建设中发挥着日益重要的作用。同时，高分子科学又是与高技术及生命科学密切相关的研究领域。用光谱方法研究高分子结构并确定其与性能的关系，是高分子科学研究的一个重要方面，它为设计新材料和探索生命之谜提供了必不可少的研究基础。

20 世纪 90 年代中期，在国家教委高等院校化学教学指导委员会高分子化学教材建设组的支持之下，我编写了《高分子结构研究中的光谱方法》，该书被推荐为“八五”规划的研究生教学参考书，曾经得到许多高分子研究工作者的青睐。20 年来，现代电子学、光学及计算机技术的迅速发展，不断地为光谱技术的更新与发展提供了新的物理方法。为了使读者了解日益革新光谱技术，把高分子结构研究提高到一个新的水平，本人结合数十年的研究工作经验，对该书重新进行了编写。

与原书相比，本书删除了一些较为陈旧的、目前已较少采用的研究内容，强化了光谱识别的基本知识，补充了最新发展的光谱方法及应用成果，探索了主要光谱方法在分子结构研究中的发展趋势。每章又调整、补充了一些较新的研究文献。修订较大的章节有：

第 3 章 大幅度增加了有机化合物官能团及高分子化合物^①特征频率的振动归属的介绍及实例，有利于提高研究者识别光谱的能力。有些光谱图例中采用了研究者所熟知的英文缩写，这些缩写所对应的中文全称，可以在本章末的附录中找到。

第 5 章 综述了拉曼光谱试验方法的发展，尤其是表面增强拉曼散射光谱技术制样方法的最新发展。

第 6 章 描述了核磁共振脉冲序列的基本研究方法，并介绍了最新发展起来的质子固体核磁共振研究技术。

第 7 章和第 8 章 分别介绍了荧光光谱中荧光共振能量转移技术及新近发展起来的用于表征表/界面结构的和频振动光谱技术。

^① 高分子化合物，常简称为高分子、高聚物或聚合物。本书几种称谓均有使用，未强求形式的统一。特此说明。

本书的特点是：①加强了对光谱研究基本技术的介绍，尤其是通过实例，展示了有机化合物官能团红外与拉曼光谱中的频率归属；②介绍了光谱技术发展中的最新的研究方法；③在方法介绍的同时强调了系统的思维方法，希望读者从发展创新的角度掌握各种研究方法。

本书的出版得到了国家科学技术学术著作出版基金的资助。本书在编写过程中，得到了游效曾、江明二位院士的热诚推荐，并得到了武培怡、陈葳、陶芳芳、周东山、王晓亮、卢晓琳、朱丽丽、徐洁、李林玲、刘洋、江伟、陈娇等同志的支持和帮助，在此深表感谢。此外，还要感谢科学出版社周巧龙同志在审稿、编辑本书时付出的辛勤、细致的劳动。

由于本人的知识范围有限，本书的缺点与不足之处在所难免，热诚欢迎广大读者批评指正。

薛 奇

2010年12月26日于南京大学

目 录

前言

第1章 电磁辐射与光谱学	1
1.1 电磁辐射的性质	1
1.2 电磁辐射与分子的相互作用	2
1.3 电磁辐射的能量单位	2
1.4 对应于各类辐射的光谱技术	3
参考文献	5
第2章 振动光谱的基本原理及经验方法	7
2.1 红外光谱	7
2.2 拉曼散射	10
2.3 分子对称性及振动光谱选择	11
参考文献	24
第3章 有机与高分子化合物基团振动频率分析	25
3.1 基团振动及红外光谱的主要区域	25
3.2 有机化合物基团频率分析	27
3.3 影响基团频率的因素	51
3.4 高分子红外光谱的解析技巧	59
3.5 聚合物红外光谱的分类表	78
3.6 低频振动和远红外光谱	84
3.7 近红外光谱	87
3.8 同位素置换法研究谱带归属	89
附录	93
参考文献	93
第4章 傅里叶变换红外光谱法	95
4.1 试验仪器及样品处理技术	95

4.2	电子计算机技术在高分子红外光谱研究中的应用	104
4.3	高聚物的取向态结构及红外二向色性	112
4.4	高聚物样品的表/界面结构分析方法	121
4.5	FTIR 在分子结构研究中的应用	142
	参考文献	158
第5章	激光拉曼散射光谱法	163
5.1	拉曼散射光谱的基本概念	163
5.2	拉曼光谱在分子结构研究中的应用	175
5.3	傅里叶变换拉曼光谱	190
5.4	表面增强拉曼散射	197
	参考文献	209
第6章	核磁共振波谱法	213
6.1	核磁共振波谱基本原理	214
6.2	核磁共振的脉冲序列设计	239
6.3	二维核磁共振波谱学	248
6.4	固体高分辨 ¹³ C 核磁共振波谱	256
6.5	固体 ¹ H 核磁共振及应用	274
6.6	聚合物材料的核磁共振成像	286
	参考文献	290
第7章	高聚物荧光光谱法	295
7.1	荧光光谱的基本原理	295
7.2	荧光测量	296
7.3	荧光光谱中的“探针”与“标记”	297
7.4	荧光共振能量转移在大分子研究中的应用实例	298
7.5	荧光滴定	306
	参考文献	307
第8章	研究表/界面结构的一种新型光谱技术——和频振动光谱	310
8.1	背景介绍	310
8.2	产生和频振动光谱的原理	311
8.3	和频振动光谱研究高分子的表/界面	315

8.4 展望和频振动光谱的未来	328
附录 A 单键加和法计算对位取代苯环 ν_2 和 ν_{7b} 振动模式的相对分子 超极化率	328
附录 B 空气/聚甲基丙烯酸甲酯/银体系菲涅耳系数的计算	332
附录 C 空气/熔融二氧化硅片/聚丙烯酸甲酯/银体系菲涅耳系数的 计算	334
参考文献	335
缩略语	341

第 1 章 电磁辐射与光谱学

在详细地介绍用于有机、高分子化合物结构研究的各种类型的光谱技术之前，本章先讨论一般光谱测量中的某些共同点。所有的光谱技术都依赖于所研究的样品对电磁辐射的吸收或发射。光谱实验通常包括对两个实验参数的测定：样品所吸收或发射的电磁辐射的频率以及吸收或发射的强度^[1,2]。对于高分子的结构研究来说，主要考虑吸收光谱^[3,4]。

1.1 电磁辐射的性质

辐射有许多明显不同的形式，如可见光、红外线、无线电波、X 射线以及 γ 射线等。按照波动模型，所有这些辐射可以描述为振动着的电场和磁场。例如，在 z 方向传播的辐射是由相互垂直并且都垂直于 y 方向的电场和磁场所组成的，图 1.1 表示了平面偏振辐射场。选择偏振辐射是为了简化问题的讨论，因为除了在 x - z 平面中的电场外，其余电场均被滤去。波在 z 方向以光速 $c(3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$ 传播，辐射的强度与 y 和 x 轴上投影所得的波的振幅成正比。在任一给定时间，在 z 轴的不同点上，波的电场强度以及磁场强度不同。图 1.1 中标出了辐射的波长为 λ ，上面所列举的显然不同的辐射形式就是缘于波长长短的不同。如果辐射仅由一种波长所组成，则称之为单色的。多色辐射可以分离成实质上是单色的光束。对于紫外、可见、红外辐射而言，可以用棱镜或光栅来获得单色光。

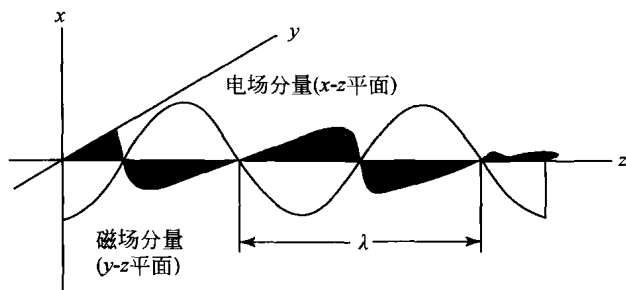


图 1.1 平面偏振电磁辐射的电场分量和磁场分量

在讨论振动和电子光谱时，我们关心的是辐射的电场分量与分子体系之间的相互作用，这种相互作用导致分子吸收辐射。在核磁共振研究中关心的是分子与

辐射的磁分量相互作用^[3]。

1.2 电磁辐射与分子的相互作用

所有的光谱的测量都取决于粒子（即所研究的体系）和电磁波的某种类型的相互作用。为了要和电磁波的电场相互作用，所研究的体系必须有一定的电荷分布，当体系从始态跃迁到终态时，这种电荷分布应发生变化。这样的跃迁是由体系中的原子或分子中变化着的偶极矩与光波的电场或磁场相互作用所产生的，这些跃迁称为电偶极子跃迁或磁偶极子跃迁。

对于给定的跃迁，电磁波和样品变化着的偶极矩之间相互作用的大小是由称为跃迁矩 $\mathbf{R}^{kn}$ 的量来给定的。跃迁矩是一个矢量，由式（1.1）定义

$$\mathbf{R}^{kn} = (\Psi_k^* | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_n) \quad (1.1)$$

式中： $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ 是适于所研究体系的偶极矩算符； Ψ_k^* 是跃迁之前状态的波函数； Ψ_n 是终态的波函数。只有当跃迁矩不为零时，体系才从电磁波中吸收能量。设 P_{kn} 为把体系暴露在电磁辐射下一秒钟时间里从始态 Ψ_k^* 激发到终态 Ψ_n 的概率，可表示为

$$P_{kn} = B_{kn} \rho(\nu_{kn}) \quad (1.2)$$

式中： B_{kn} 是跃迁的一个性质，称为诱导吸收系数； $\rho(\nu_{kn})$ 为辐射的能量密度； ν_{kn} 为电磁辐射的频率。诱导吸收系数与跃迁矩有下列关系

$$B_{kn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mathbf{R}^{kn}|^2 \quad (1.3)$$

这就是理论计算的吸收强度。

包含在吸收强度中的第二个因素是状态 Ψ_k^* 和 Ψ_n 的集居数的差别。在分子能够从状态 Ψ_k^* 激发之前，这个状态的集居数必须不为零。如果两个状态的集居数是相等的，也观察不到吸收现象^[3]。

1.3 电磁辐射的能量单位

一个体系吸收的电磁辐射的能量，总是等于体系的两个允许状态之间的能量差。若用 ΔE 表示这两个状态之间的能量差，与之相匹配的辐射波长 λ 可由式（1.4）表示

$$\Delta E = hc/\lambda \text{ 或 } \lambda = hc/\Delta E \quad (1.4)$$

式中的能量以电子伏 [特] (eV) 表示， $1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{J}$ ； h 是普朗克 (Planck) 常量， $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； c 为光速， $c = 3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ； λ 为波长。式

(1.4) 将辐射的波动模型和粒子模型联系起来了。吸收一个量子的能量 hc/λ ，将使一个分子升到较高的能量状态。

Planck 关系式允许吸收辐射的能量用波长单位来表示。最常用的波长单位是埃 (Å)、纳米 (nm) 和微米 (μm)，它们各自为 10^{-8}cm 、 10^{-7}cm 和 10^{-4}cm 。

波长的倒数 $1/\lambda$ 与能量成正比。 $1/\lambda$ 就是波数，用 $\tilde{\nu}$ 来表示，它的因次是 cm^{-1} 。以 μm 为单位的波长及以 cm^{-1} 为单位的波数都是红外光谱中常用的单位，它们的转换关系是

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} = \frac{1}{\lambda \times 10^{-4} (\mu\text{m})} \quad (1.5)$$

1.4 对应于各类辐射的光谱技术

图 1.2 表示了各类辐射的波数以及分子或原子吸收或反射电磁波后相应的状态变化区域。例如，分子吸收了可见或紫外光后，引起了价电子的变化。又如，样品吸收了红外辐射后，引起了振动及转动能级的跃迁。

图 1.2 表明，可见光部分在整个光谱中仅占极小的区域。辐射的能量愈高，则波长愈短，频率愈高而波数愈大。

对应于不同能量的电磁辐射，人们创造了不同的光谱技术^[3-6]。我们将各种类型的光谱按照所用辐射的量子增大的顺序列出来，并给予简要的描述。

(1) 核磁和核四极共振波谱 (NMR)：这种类型的波谱使用了电磁波谱中无线电频率区域的一部分 (即射频区)，通常是 $5 \sim 100\text{MHz}$ ，核磁共振波谱检测出在外加磁场中核自旋状态之间的跃迁，四极共振波谱检测出核自旋能级的分裂。

(2) 电子自旋共振波谱 (ESR)：如果把包含未成对电子，例如有机物的自由基或某些过渡金属离子的样品放在外加磁场中，就可以用微波区域内的辐射诱导出不同的电子自旋状态之间的跃迁。微波的特征在于它是速调管和磁子所产生而不是由 LC (电容、电感) 回路产生的，通常是用波导 (圆形或矩形截面的空心管) 传输的。

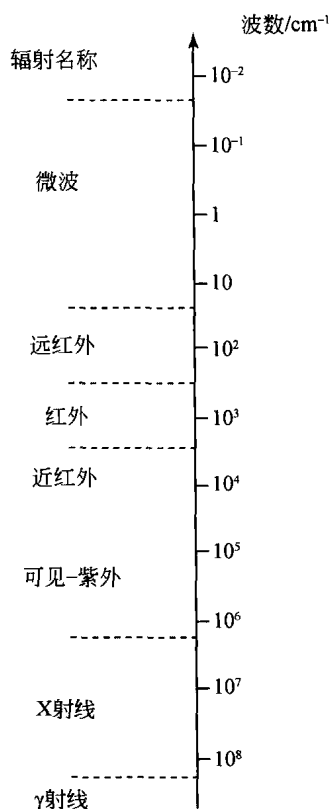


图 1.2 各种电磁辐射的波数范围

(3) 纯转动光谱：在这类光谱中，观察到的是分子不同转动状态之间的跃迁。HCl, HF 等分子的转动跃迁则发生在远红外区。

(4) 振动（红外）和振动-转动光谱：分子中振动状态之间的跃迁是在电磁波谱的红外区内吸收能量。常规的红外光谱仪通常扫描在 200cm^{-1} 到 4000cm^{-1} 的范围，这些能量相应于 $50\mu\text{m}$ 到 $2.5\mu\text{m}$ 的波长范围。

(5) 拉曼光谱：用拉曼（Raman）光谱来测定振动跃迁能级，是观察散射光的频率而不是吸收光的频率。一般是用光谱的可见区域中的一束强单色光冲击样品，并且在与入射光束成直角的方向上观察散射光的强度。大部分的散射光与入射光具有相同的频率，但是有一小部分的散射光具有与入射光不同的频率。这些弱谱线之间、弱谱线和主要谱线之间的能量差就相当于所研究体系中的振动和转动跃迁。

(6) 电子光谱：在电子光谱中，观察到的是原子和分子的允许电子状态之间的跃迁。这种跃迁发生在一个广泛的能量范围内，包括可见、紫外和真空紫外区域。它们分别对应于 $8000 \sim 4000\text{\AA}$ ， $4000 \sim 1800\text{\AA}$ 和 $1800 \sim 50\text{\AA}$ 的极限范围。

(7) X 射线及与 X 射线有关的谱学方法：当一个电子从原子内层被移开而使原子处于受激态时，通常将使该原子某一外层的一个电子转移到该内层，并以 X 射线形式发射出能量。

X 射线在化学分析中的应用可以有好几种方法。第一种方法是 X 射线发射光谱，当受激元素发出 X 射线时，其波长即为该元素的特征，其强度则正比于受激原子的数目。

第二种方法为利用不同材料对 X 射线的不同吸收作用，即 X 射线的吸收光谱。

第三种方法是利用 X 射线从晶体平面的衍射（衍射分析法）。这一方法取决于 X 射线的波动特征和晶体内晶面的有规律的间距，虽然衍射法也能用于定量分析，但在实际应用上常用于晶相的定性鉴定。

(8) γ 射线或穆斯堡尔（Mössbauer）波谱： γ 射线涉及原子核内部的能级变化。人们发现， γ 射线的发射和吸收能够以无反冲方式发生，尤其是 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 化合物的 γ 射线发射具有极狭窄的特征，可以用来构成一种极其灵敏的时间测量仪。实验室中，穆斯堡尔波谱主要用于含铁化合物的研究。

对应于不同能量的辐射，产生了不同的光谱技术。化学家所研究的光谱技术有微波区的核磁共振波谱和电子自旋共振波谱，可见紫外光区的紫外和可见吸收光谱，红外光区的红外吸收光谱和拉曼散射光谱，以及 X 射线光谱^[7]。

高聚物样品由于其相对分子质量大而又多分散性，其结构分析的其本原理与小分子化合物相似。但由于高聚物的结构复杂，往往需对近代物理方法或分析数

据作特殊的处理,才能得到满意的结果。本书将着重讨论一般实验室最常用的高分子表征技术,如红外与拉曼光谱、核磁共振波谱以及用于表面结构研究的新近发展起来的和频共振光谱。

表/界面的研究是一个多学科交叉的课题,需要用到多方面的知识,如材料物理、材料化学和表/界面物理化学等,其研究价值直接涉及多种应用领域,如电子材料、复合材料、金属防腐蚀,甚至生物探针和生物相容性等。探测界面上存在的分子结构及其排列方式是研究高分子表/界面的一个核心问题。常规的一些表/界面研究技术,如常用的扫描电镜(scanning electron microscopy)观测断裂面形态、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy)、俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy)和X射线衍射(X-ray diffraction)等都需要探测断裂界面的化学组成,而材料断裂后界面产生的信号已经不是原位(*in situ*)的,界面的某些信号已经在断裂过程中丢失了。另外,上述的表征技术都会受到材料本体的干扰,本体的信号甚至会超过表/界面产生的信号。一般来讲高分子材料是光学透明的,只要采用合适的频率,在光路可以达到的地方,就会产生分子振动信号,所以光学表征是一种理想的无损检测技术。可以用作表/界面无损检测的主要技术有表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)和反射-吸收式傅里叶变换红外光谱(reflection-absorption Fourier transform infrared spectroscopy, RA-FTIR)等。近来,一种新颖的二阶非线性光学技术“和频共振光谱”(sum frequency generation vibrational spectroscopy, SFG)发展迅速。由于这种表征技术本身所具有的表/界面选择性和对分子基团取向的敏感性,它迅速成为研究物质表/界面的一种有力工具。目前,和频共振光谱在高分子材料、小分子自组装、表面催化和生物材料的研究等方面都有广泛的应用^[8,9]。本书将介绍怎样利用和频共振光谱研究高分子表/界面的结构^[10-11]。

参 考 文 献

- [1] Koenig J L. Spectroscopy of Polymer. 2nd Edition. New York: Elsevier, 1999.
- [2] R. S. 狄拉果. 化学中的物理方法. 游效曾等译. 北京: 高等教育出版社, 1991.
- [3] 周其凤, 程正迪. 高分子科学与技术前沿课题. 北京: 北京大学出版社, 2004.
- [4] 张俐娜, 薛奇, 莫志深, 金熹高. 高分子物理近代研究方法. 武汉: 武汉大学出版社, 2003.
- [5] 梁映秋, 赵文远. 分子振动和振动光谱. 北京: 北京大学出版社, 1990.
- [6] 吴国桢. 分子振动光谱学基础, 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [7] 莫志深, 张宏放. 晶体聚合物和X射线衍射. 北京: 科学出版社, 2003.

- [8] Shen Y R. The Principles of Nonlinear Optics. New York: Wiley, 1984.
- [9] Chen Z. Shen Y R, Somorjai G A. Ann Rev Phys Chem, 2002, 53: 437 ~465.
- [10] Lu X L, Li D W, Kristalyn C B, Han J L, Shephard N, Rhodes S, Xue G, Chen Z. Macromolecules, 2009, 42: 9052 ~9057.
- [11] Lu X L, Han J L, Shephard N, Rhodes S, Martin A D, Li D W, Xue G, Chen Z. J Phys Chem B, 2009, 113: 12944 ~12951.

第2章 振动光谱的基本原理及经验方法

2.1 红外光谱

振动光谱,尤其是红外光谱是检测高分子材料组成与结构的最重要方法之一。红外光谱和原子光谱一样,只有应用量子理论才能得到阐明。普朗克和爱因斯坦(Einstein)提出量子论以后,原子物理学和结构化学的进展又迫切要求对分子结构进行更深刻的认识,而红外等光谱法比经典的化学方法对分子结构可以提供更为精确的图像,于是人们对双原子分子进行了系统的研究,建立了一套完整的理论^[1],随后在量子力学的基础上又建立了多原子分子光谱的理论基础^[2]。但是对于高分子化学工作者大量碰到的复杂分子红外光谱来说,理论分析还存在一定的困难。然而,人们非常善于用经验的方法解决许多理论上一时悬而未决的实际问题,高分子红外光谱定性分析就是其中一例^[3]。红外光谱及拉曼光谱技术已经广泛地用来鉴别高聚物,定量地分析化学成分,并用来确定构型、构象、支链、端基及结晶度。除此之外,高聚物材料中的添加剂、残留单体、填料、增塑剂的鉴定都可以用红外光谱法完成。现在红外光谱技术已成为有机高分子化合物结构分析最成熟的分析手段之一^[4-6]。

2.1.1 双原子分子振动模型

如第1章中所讨论的,红外区辐射光子所具有的能量与分子中振动跃迁所需的能量相当。我们用双原子分子振动的经典力学——谐振子模型来处理,把两个原子看作由弹簧联结的两个质点,如图2.1所示。根据这样的模型,双原子分子的振动方式就是在两个原子的键轴方向上做简谐振动。

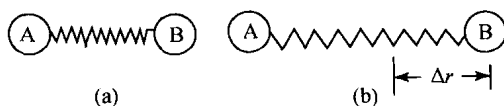


图2.1 由弹簧联结的两个质点的平衡位置的位移
(a) 收缩; (b) 伸长

按照经典力学,简谐振动服从胡克定律,即振动时恢复到平衡位置的力 F 与位移 x 成正比,力的方向与位移方向相反。用公式表示,即

$$F = -kx \quad (2.1)$$

式中： k 是弹簧力常数，对分子来说，就是化学键力常数。根据牛顿第二定律，

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}, \text{ 则}$$

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (2.2)$$

式 (2.2) 的解为

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (2.3)$$

式中： A 为振幅（即 x 的最大值）； ν 为振动频率； t 为时间； ϕ 为相位常数。

将式 (2.3) 对 t 求两次微商，再代入式 (2.2)，化简即得

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.4)$$

用波数表示，则

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.5)$$

对双原子分子来说，用折合质量 μ 代替 m ，则

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.6)$$

式中： $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 。

双原子分子的振动行为用上述模型描述的话，分子的振动频率可用式 (2.6) 计算。化学键越强，相对原子质量越小，振动频率越高。

例如分子式中 C—H 键伸缩振动频率 ν 可计算如下：

$$\mu = \frac{1 \times 12}{1 + 12} = 0.92$$

$$k_{\text{C-H}} = 5 \times 10^{-8} \text{ N} \cdot \text{\AA}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{5}{0.92}} = 3000 (\text{cm}^{-1})$$

与实验值基本一致。例如 CHCl_3 的 C—H 伸缩振动频率是 2915 cm^{-1} 。

上述双原子分子的势能为

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.7)$$

根据量子力学，求解体系能量的薛定谔方程为

$$\left(\frac{-h}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi = E\Psi \quad (2.8)$$

解为

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.9)$$

式中： $v=0, 1, 2, 3, \dots, n$ ，称为振动量子数。

实际上双原子分子并非理想的谐振子，其势能曲线也不是数学抛物线。分子的实际势能随着核间距离的增大而增大，当核间距增大到一定值后，核间引力不再存在，分子离解成原子，势能为一常数。

按照非谐振子的势能函数求解薛定谔方程，体系的振动能为

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2hc\tilde{\nu} + \dots \quad (2.10)$$

即非谐振子的振动能应对式(2.9)加校正项。

2.1.2 多原子分子的简正振动

多原子分子的振动比双原子分子要复杂得多。要描述多原子分子各种可能的振动方式，必须确定各原子的相对位置。在分子中， N 个原子的位置可以用一组笛卡儿坐标来描写，而每个原子的一般运动可以用三个位移坐标来表达。因此该分子被认为有 $3N$ 个自由度。但是，这些原子是由化学键构成的一个整体分子，因此还必须从分子整体来考虑自由度，分子作为整体有三个平动自由度和三个转动自由度，剩下 $3N-6$ 才是分子的振动自由度（直线型分子有 $3N-5$ 个振动自由度）。每个振动自由度相应于一个基本振动， N 个原子组成一个分子时，共有 $3N-6$ 个基本振动，这些基本振动称为分子的简正振动。

简正振动的特点是，分子质心在振动过程中保持不变，所有的原子都在同一瞬间通过各自的平衡位置。每个正则振动代表一种振动方式，有它自己的特征振动频率。

例如，水分子由3个原子组成，共有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 个简正振动。它们分别是对称伸缩振动、反对称伸缩振动和弯曲振动，如图2.2所示。

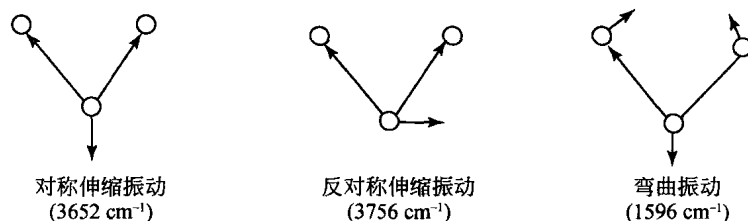


图2.2 水分子的简正振动

又如二氧化碳(CO₂)是三原子线型分子，它有 $3N-5=4$ 个简正振动，如图2.3所示。