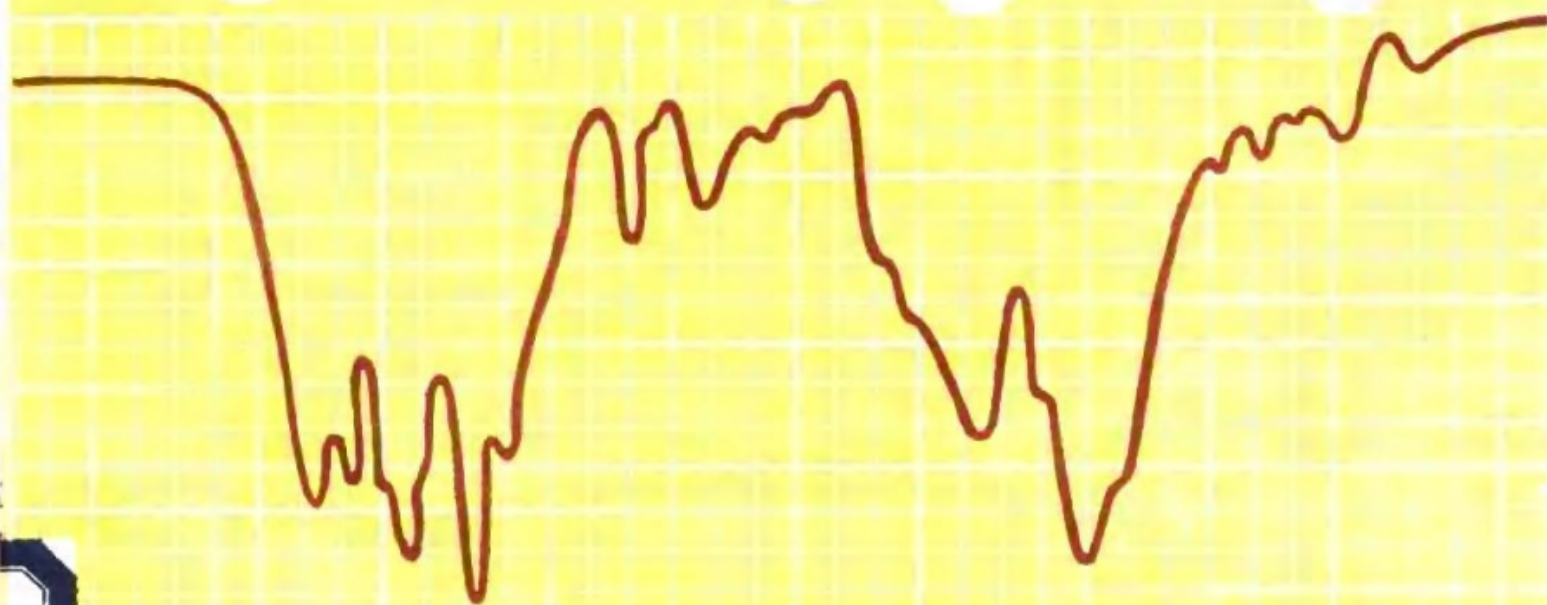


闻轲 主编

# 矿物红外光谱学



重庆大学出版社

41105

# 矿物红外光谱学

The Infrared Spectroscopy of Minerals

S2100/21

闻 轲 梁婉雪 编著  
章正刚 黄进初

by

Wen Lu            Liang Wanxue  
Zhang Zhenggang    Huang Jingchu



重 庆 大 学 出 版 社  
Chongqing University Press  
1988

## 内 容 简 介

本书系统地介绍了矿物红外光谱的基本理论、光谱特征及实际应用。主要内容为：红外光谱的产生、振动模式的群论分析及红外分光光度计；七大类矿物的红外光谱特征及其与晶体结构的关系；在矿物分析和研究中的应用；还附有微机在矿物红外光谱分析中的应用等。

本书可作高等院校地质类专业本科生和研究生的矿物谱学课程的教材，也可作地质、硅酸盐及选矿等专业技术人员的参考书。

### 矿物红外光谱学

阎 络 主 编

责任编辑 卢奇勋  
袁顺生

\*

重庆大学出版社出版发行  
新华书店经销  
重庆新华印刷厂印刷

\*

开本：787×1092 1/16 印张：12.5字数：312千

1989年6月第1版 1989年6月第1次印刷

印数：1-4000

标准书号： $\frac{\text{ISBN7-5624-0243-4}}{\text{P} \cdot 6}$  定价：2.52元

## 前 言

矿物红外光谱学是矿物谱学的重要内容，也是矿物学的一个组成部分。

矿物红外光谱是由矿物分子振动产生的吸收光谱。它能提供有关矿物的成分和结构的大量信息，而且这种方法要求的样品数量很少，测谱简便迅速，因此，红外光谱法已成为矿物学的主要鉴定和研究手段之一。

矿物红外光谱学是新近发展起来的一门学科。国外自本世纪60年代末期起开始在矿物学研究中广泛应用，已由资料积累和经验对比进入理论分析研究阶段。70年代后期，国内的地质单位也开始普遍采用这种方法并在高等院校地质类专业开始讲授有关内容。

但是，与这种发展状况很不适应的是，这方面的著作迄今国内公开出版的极少，更缺乏适合学生学习用的教材和有关专业人员需要的参考书。为了满足要求，我们在原编两种讲义的基础上，根据教学要求和多年研究经验进行了修改，写成此书。

编写时考虑了学科内容的系统性、科学性和实用性。具体内容主要由三部分组成：

第一部分为红外光谱的基本原理及方法。首先从分子振动和转动能级跃迁说明红外光谱的产生，然后着重讲述群论的基本原理及其应用于矿物红外光谱的振动模式分析，最后介绍了红外分光光度计的基本工作原理及制样方法。

第二部分为矿物红外光谱各论。按照矿物的晶体化学分类，讲述了主要的五类含氧盐、氢氧化物及氧化物矿物的红外光谱特征，每一类中着重分析了最常见和有代表性的矿物族和种的红外光谱与其晶体结构的关系。

第三部分为矿物红外光谱的应用。通过国内外的一些典型实例，讲述它在研究矿物的成分、结构特征，以及在实验矿物学和成因矿物学中，根据这些特征研究矿物的生成和改造作用等方面的应用。还介绍了矿物红外定量分析的基本原理和方法。

此外，本书附有：微机在矿物红外光谱分析中的应用，其中简要介绍了红外应用软件的基本功能及红外数据的微机处理方法。还附有一些常用的表格和符号，以便参考和查阅。

本书由闻格主编，各章编写分工如下：章正刚编写第一、二章；闻格编写第三、八至十章；梁婉雪编写第四至七章；黄进初编写附录；刘俊所参加了附录一初稿的编写。光谱测绘和样品收集工作是李元芳、刘菁、黄进初、梁婉雪和曾磷等完成的。

在成稿过程中，潘兆椿教授和朱自尊副教授，详细审阅了原稿，并提出了许多宝贵意见，使本书的质量得以提高。马东平教授审阅了本书第一、二章原稿，也提出了很好的意见。书中引用了彭文世等同志的资料，刘明斌、李元芳和范良明同志对如何编写提出了意见，李秀明等同志清绘了图件，卢奇勋、袁顺生及重庆大学出版社的编辑们为本书的编辑加工、出版付出了辛劳，编者谨向他们表示衷心感谢。

由于编者水平有限，编写时间仓促，缺点一定不少，恳请同行专家和读者批评指正。

编者

1988年3月于成都地质学院

# 目 录

<b>第一部分 红外光谱原理及方法</b> .....	1
<b>第一章 红外光谱基本原理</b> .....	1
§1-1 红外辐射 .....	1
§1-2 红外光谱的产生 .....	1
§1-3 分子简正振动和简正坐标 .....	3
§1-4 红外光谱的几个基本概念 .....	7
<b>第二章 红外光谱的群论分析</b> .....	9
引言 .....	9
§2-1 群的定义 .....	10
§2-2 几个概念 .....	12
§2-3 矩阵及群的表示 .....	18
§2-4 可约表示、不可约表示及表示的约化 .....	21
§2-5 32个晶体点群的不可约表示 .....	23
§2-6 分子振动坐标点群对称表示的约化 .....	25
§2-7 红外振动光谱的位置群分析 .....	29
§2-8 晶体红外振动光谱的因子群分析 .....	32
结论 .....	37
<b>第三章 红外分光光度计</b> .....	38
§3-1 基本结构及工作原理 .....	38
§3-2 仪器性能及操作条件 .....	41
§3-3 样品制备 .....	43
<b>第二部分 矿物红外光谱各论</b> .....	45
<b>第四章 矿物红外光谱概述</b> .....	45
§4-1 晶体红外光谱特点 .....	45
§4-2 矿物的基团振动模式和频率 .....	46
§4-3 矿物红外光谱分类 .....	52
<b>第五章 碳酸盐、硫酸盐、磷(砷、钒)酸盐和硼酸盐矿物</b> .....	55
§5-1 碳酸盐矿物 .....	55
§5-2 硫酸盐矿物 .....	61
§5-3 磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐矿物 .....	65
§5-4 硼酸盐矿物 .....	68
<b>第六章 硅酸盐矿物</b> .....	71
§6-1 概述 .....	71
§6-2 岛状硅酸盐矿物 .....	72

§6-3 环状硅酸盐矿物 .....	77
§6-4 链状硅酸盐矿物 .....	81
§6-5 层状硅酸盐矿物 .....	89
§6-6 架状硅酸盐矿物 .....	104
第七章 氢氧化物和氧化物矿物 .....	112
§7-1 氢氧化物矿物 .....	112
§7-2 氧化物矿物 .....	114
<b>第三部分 矿物红外光谱的应用 .....</b>	<b>120</b>
第八章 矿物成分与结构的研究 .....	120
§8-1 矿物化学成分的研究 .....	120
§8-2 矿物晶体结构的研究 .....	131
第九章 实验矿物学及成因矿物学的研究 .....	144
§9-1 实验矿物学的研究 .....	144
§9-2 成因矿物学的研究 .....	150
第十章 定量分析 .....	157
§10-1 基本原理及方法 .....	157
§10-2 差示法 .....	160
<b>附 录 .....</b>	<b>163</b>
附录一 微机在矿物红外光谱分析研究中的应用简介 .....	163
附录二 符号说明 .....	171
附录三 圣弗里斯符号 .....	172
附录四 晶体点群及对称要素对照表 .....	173
附录五 晶体和分子点群的不可约表示符号和特征标表 .....	174
附录六 空间群及位置对称表 .....	180
<b>主要参考文献 .....</b>	<b>190</b>

# 第一部分 红外光谱原理及方法

## 第一章 红外光谱基本原理

### §1-1 红外辐射

红外辐射通常称为红外光，它与X射线、可见光及无线电波一样，都是电磁辐射，区别在于波长不同。红外光在整个电磁波谱中的位置介于可见光与微波之间，波长范围为0.78~500微米(1微米 =  $1\mu = 10^{-6}\text{m}$ )。红外波段按波长还可以分为3个区：近红外区(0.78~2 $\mu$ )、中红外区(2~25 $\mu$ )及远红外区(25~500 $\mu$ ) (图1-1)。矿物红外光谱只涉及中红外区。

	紫外光	可见光	红外光			微波
			近红外	中红光	远红外	
波长	0.4	0.78	2	25	500	
波数	25000	12320	5000	400	20 $\text{cm}^{-1}$	
能量	3	1	0.1	0.01	eV	

图1-1 红外区的划分

红外辐射的量子即光子，具有一定的能量。它的能量与其频率有关。相当于频率为 $\nu_{\text{光}}$ 的电磁波对应于能量为 $E$ 的光子

$$E = h\nu_{\text{光}}$$

式中， $h$ 为普朗克常数( $6.624 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒)。公式表明，红外光的频率愈高，波长愈短，其能量愈高。红外辐射的频率也可以用波数来表示。波数 $\tilde{\nu}$ 是1cm长度内包含的波的数目，单位是 $\text{cm}^{-1}$ 。由光速 = 波长 × 频率 可知，

$$\text{波数} = \frac{1}{\text{波长}} = \text{频率}/\text{光速}, \quad \text{即 } \tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 10^4/\lambda(\mu).$$

### §1-2 红外光谱的产生

红外光谱的产生与分子内部的运动有关。分子运动是复杂的。运动的形式可分为平动、转动、振动和电子运动。分子运动能量为 $E$

$$E = E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}}$$

分子平动的能量是温度的函数，不产生吸收光谱。与光谱有关的能量是分子的转动能量、振动能量和电子能量。

根据量子力学理论，分子运动能量是量子化的，即分成间断的能级。每个分子存在转动

能级、振动能级和电子能级。最简单的双原子分子的能级见图1-2。

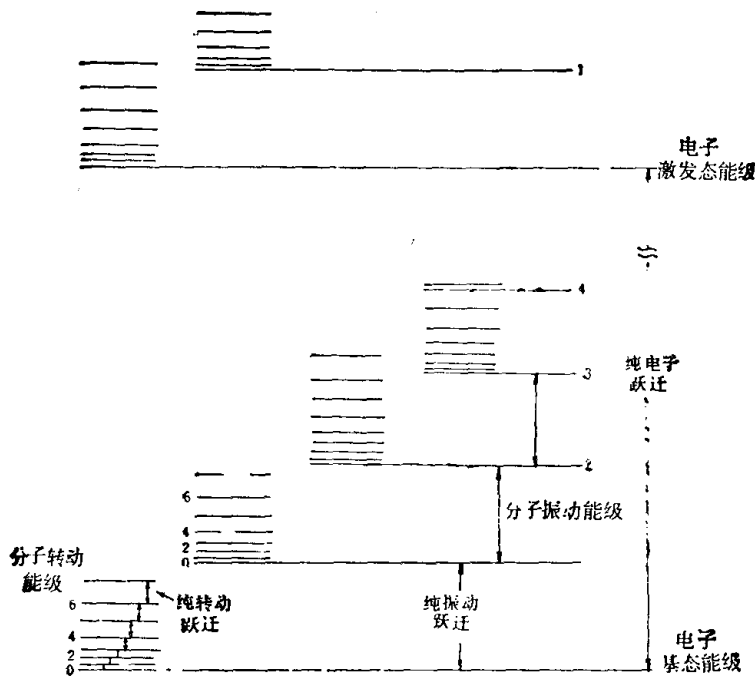


图1-2 双原子分子能级示意图

实际上，电子能级间隔比图示的大得多，而转动能级间隔则比图示的小得多。由图可见，各种运动能级间隔(能量差)是极不相同的。分子转动能级间隔很小，约为 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ eV}$  (电子伏特)，相当于波长为 $100 \sim 10^4 \mu$ 的电磁辐射的光子能量落在远红外区及微波区，称为远红外光谱及微波谱。分子振动能级间隔大得多，为 $0.01 \sim 1 \text{ eV}$ ，相应的电磁辐射的波长为 $1 \sim 100 \mu$ ，主要落在中红外区，称为红外光谱。分子内电子能级间隔更大，为 $1 \sim 20 \text{ eV}$ ，相应的波长为 $0.05 \sim 1 \mu$ ，主要在紫外及可见光区，称为紫外可见光谱。

分子振动吸收光谱的产生是由于分子振动从最低能级的基态跃迁到高能级的激发态时吸收了一定波长的入射红外光能量。这种能级之间的跃迁必须满足如下的能量守恒条件

$$\Delta E = E' - E_0 = h\nu_{\text{光}} \quad (1-1)$$

式中， $\nu_{\text{光}}$ 为入射光频率； $\Delta E$ 为振动激发态能量 $E'$ 和振动基态能量 $E_0$ 之差。类似的能量守恒条件也适用于分子转动光谱。对于固体，主要是振动光谱。

例如，最简单的双原子分子可以近似地看作是一个谐振子。量子力学表明，其能量是量子化的，形成如下的间断能级

$$E_{\text{振}} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu_{\text{振}} \quad (1-2)$$

式中， $n$ 为振动量子数， $n = 0, 1, 2, \dots$ 。当分子从基态( $n = 0$ )跃迁到第一激发态( $n = 1$ )时，能量差为

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \left( 1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_{\text{振}} - \left( 0 + \frac{1}{2} \right) h\nu_{\text{振}} = h\nu_{\text{振}}$$

按条件(1-1)可有 $h\nu_{\text{振}} = h\nu_{\text{光}}$ ，即 $\nu_{\text{振}} = \nu_{\text{光}}$ 。

可见，当入射光频率等于分子振动频率时，该振子吸收入射光子能量从基态跃迁到第一激发态，红外光谱上就出现位于该频率的吸收峰，这是基频带。



实际上, 分子不是严格的谐振子, 其能量不是如(1-2)那样就能简单表达的, 能级间距也不是严格相等的。多原子分子的振动能级更复杂。分子振动能级跃迁时, 吸收的红外光频率只是近似等于分子振动频率。

拉曼(Raman)光谱也反映分子或固体的振动状态, 但不是红外光子的吸收而是光散射过程。入射与散射光子能量之差等于分子振动能级差。红外和拉曼光谱互相起着补充的作用。

### §1-3 分子简正振动和简正坐标

前已述及, 红外光谱与分子振动有关。研究红外光谱的目的是用它来探测分子的振动状态和振动方式, 以获得有关分子成份和结构的信息。因此, 先从经典力学观点对分子振动作一分析是很有必要的。

设一个分子有 $N$ 个原子, 各原子在其平衡位置附近作小振动。第 $i$ 个原子偏离其平衡位置的位移坐标是 $\Delta x_i, \Delta y_i$ 和 $\Delta z_i, i=1, 2, \dots, N$ 。整个分子的动能是每个原子动能之和

$$T = \sum \frac{m_i}{2} \left[ (\dot{\Delta x}_i)^2 + (\dot{\Delta y}_i)^2 + (\dot{\Delta z}_i)^2 \right] \quad (1-3)$$

其中 $\dot{\Delta x}_i = \frac{d\Delta x_i}{dt} = v_{xi}$ 是第 $i$ 个原子沿 $x$ 轴方向的速度。

如果把 $N$ 个原子的 $3N$ 个位移坐标统一用 $q_i$ 来表示, 并令

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1} \Delta x_1; & q_2 &= \sqrt{m_1} \Delta y_1; & q_3 &= \sqrt{m_1} \Delta z_1; & q_4 &= \sqrt{m_2} \Delta x_2; & q_5 &= \sqrt{m_2} \Delta y_2; \\ q_6 &= \sqrt{m_2} \Delta z_2; & q_7 &= \sqrt{m_3} \Delta x_3; & \dots \dots \end{aligned} \quad (1-4)$$

则(1-3)式可以简化为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (\dot{q}_i)^2 \quad (1-5)$$

原子间的相互作用可以用势能 $V$ 来表示。它与各原子间的相对位置, 即各原子的位移坐标有关, 可以写成 $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ 。把 $V$ 在平衡位置(各 $q_i$ 值都等于零)附近作泰勒(Taylor)级数展开, 有

$$V = V \Big|_0 + \sum \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right) \Big|_0 \cdot q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \cdot \partial q_j} \right) \Big|_0 \cdot q_i \cdot q_j + \dots \quad (1-6)$$

式中,  $V|_0$ 是各原子在平衡位置时的势能, 它是一个常数, 可以舍去, 不会影响运动方程。

第二项 $\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right) \Big|_0 = 0$ , 因为在平衡位置, 势能取极值, 它对坐标的微商为零。于是有

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \cdot \partial q_j} \right) \Big|_0 \cdot q_i \cdot q_j + \dots$$

式中 $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \cdot \partial q_j} \right) \Big|_0$ 是常数, 可令其为 $f_{ij}$ , 显然有 $f_{ji} = f_{ij}$ 。没有写出来的项是 $q_i$ 的3次及更高

次项。因为是小振动, 各 $q_i$ 值都很小, 故这些项都可舍去, 于是近似有

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} \cdot q_i \cdot q_j \quad (1-6a)$$

力是势能对坐标微商的负值。与坐标 $q_i$ 对应的力是

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} = -\sum f_{ij} \cdot q_j$$

由于采用了(1-4)式的坐标变换, (1-5)式中动能表达式对应的质量已经是单位质量了, 于是由牛顿定律 $F = ma$ 及上式就有

$$\ddot{q}_i = -\sum_{j=1}^{3N} f_{ij} \cdot q_j \quad (i=1, 2, 3, \dots, 3N) \quad (1-7)$$

这是二阶线性微分方程组。试寻求如下形式的解

$$q_i = A_i \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad (i=1, 2, \dots, 3N) \quad (1-8)$$

$A_i$ 、 $\omega$ 和 $\varphi$ 都是待求的。代入方程(1-7), 得

$$-\omega^2 \cdot A_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} \cdot A_j = 0 \quad (i=1, 2, \dots, 3N) \quad (1-9)$$

当 $i=1$ 时, 上式就是

$$(f_{11} - \omega^2) A_1 + f_{12} \cdot A_2 + f_{13} \cdot A_3 + \dots + f_{1,3N} \cdot A_{3N} = 0$$

(1-9)是关于振幅 $A_i$ 的 $3N$ 阶线性齐次代数方程组。为了有非零解, 此方程组的系数矩阵行列式必须为零, 即

$$\begin{vmatrix} f_{1,1} - \omega^2 & f_{1,2} & f_{1,3} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{2,1} & f_{2,2} - \omega^2 & f_{2,3} & \dots & f_{2,3N} \\ f_{3,1} & f_{3,2} & f_{3,3} - \omega^2 & \dots & f_{3,3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N,1} & \dots & \dots & \dots & f_{3N,3N} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-10)$$

这实际上是关于振动频率 $\omega$ 的代数方程。数学上称此为关于 $\omega$ 的久期方程。解此方程可得到 $(3N-6)$ 个[对于线状分子是 $(3N-5)$ 个]不等于零的解。它们就是分子振动的 $(3N-6)$ 个频率, 对应于分子的 $(3N-6)$ 个振动自由度。

为了求解方程(1-10), 得知道全部系数 $f_{ij}$ 。它来自势能 $V(q_1, \dots, q_{3N})$ 的展开系数。而这个势能函数与原子间的化学键有关。对于一个复杂的分子, 一般是不容易知道的。但如果充分利用分子的对称性质, 并运用群论方法, 就能在即使不知道化学键性质, 不知道势函数 $V$ 以及 $f_{ij}$ 的情况下, 仍然能对分子振动的性质获得一些深入的认识。

从数学上说, 求解方程(1-10)也就是如何把 $f_{ij}$ 构成的矩阵对角化的问题。为此, 可作一个坐标变换, 引进一套新的坐标 $Q_i (i=1, 2, \dots, 3N)$ , 令

$$Q_i = \sum c_{ij} \cdot q_j \quad (1-11)$$

此时, 表达式(1-5)和(1-6a)中的 $T$ 和 $V$ 将是各 $Q_i$ 的函数了。我们一定可以这样选择 $c_{ij}$ 系数, 使得对于新坐标 $Q_i$ 写出的动能 $T$ 与势能 $V$ 表达式都有平方和的简洁形式

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum \dot{Q}_i^2 \\ V &= \frac{1}{2} \sum h_i Q_i^2 \end{aligned} \quad (1-12)$$

请注意(1-12)与(1-6a)的差别, 在(1-12)第二式中只出现坐标 $Q_i$ 的平方项, 不存在不同下标

$Q_i$ 与 $Q_j$ 的“交叉项”。式中

$$h_i = \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} \Big|_0$$

与坐标 $Q_i$ 对应的力是

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial Q_i} = -h_i Q_i$$

新坐标 $Q_i$ 满足的运动方程是

$$\ddot{Q}_i + h_i Q_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, 3N) \quad (1-13)$$

同样，试求解

$$Q_i = A_i \cdot \cos(\omega_i t + \varphi_i) \quad (1-13a)$$

代入方程(1-13)就有

$$-A_i \omega_i^2 + h_i A_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, 3N) \quad (1-14)$$

相应的久期方程是“对角”的(只有对角元不为零)

$$\begin{vmatrix} h_1 - \omega_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & h_2 - \omega_2^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & h_{3N} - \omega_{3N}^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-15)$$

也就是

$$(h_1 - \omega_1^2) \cdot (h_2 - \omega_2^2) \cdot \dots \cdot (h_{3N} - \omega_{3N}^2) = 0$$

于是立即可得出频率

$$\omega_i = h_i \quad (i=1, 2, 3, \dots, 3N) \text{ (只取 } \omega > 0 \text{ 的解)}$$

因此，寻求振动频率就由解久期方程(1-10)转化为寻找恰当的 $C_i$ ，系数以得到“好”的新坐标 $Q_i$ 了。能给出对角化的 $f_{ij}$ 矩阵(即 $h_i$ ， $i=1, 2, \dots, 3N$ )的新坐标 $Q_i$ ( $i=1, 2, \dots, 3N$ )就称为简正坐标。

(1-11)式表明，简正坐标 $Q_i$ 是全体原子振动位移坐标的一种线性组合。因而一个简正坐标就代表分子的一种振动方式或称简正振动模式(图1-3)。(1-13a)式则表明，每一个简正振动模式具有确定的频率，全体原子以相应的同一个频率振动。

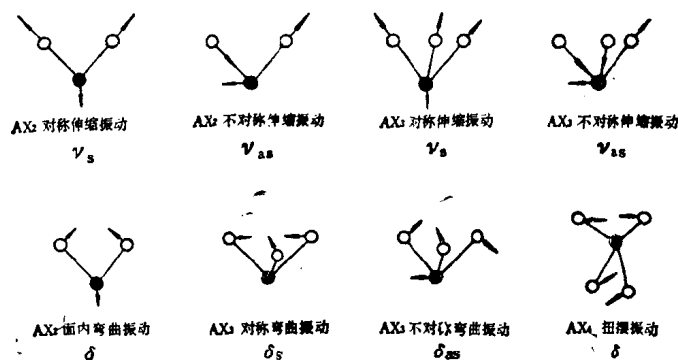


图1-3 分子振动模式示意图

举一个最简单的例子——同核双原子分子的振动。 $N=2$ ，此分子是线状的，转动自由

度仅为2, 于是内部振动自由度为 $3N - 5 = 1$ 。这个自由度显然就是连接两个原子的键的伸缩振动。取键沿 $x$ 轴方向, 只有两个原子的位移坐标 $\Delta x_1$ 和 $\Delta x_2$ 。

$$\text{分子动能: } T = \frac{1}{2} m [(\dot{\Delta x}_1)^2 + (\dot{\Delta x}_2)^2] = \frac{1}{2} [(\dot{q}_1)^2 + (\dot{q}_2)^2]$$

$$\begin{aligned} \text{分子势能: } V &= \frac{1}{2} f_{12} [\Delta x_1 - \Delta x_2]^2 \\ &= \frac{1}{2} f_{12} [\Delta x_1^2 - 2\Delta x_1 \Delta x_2 + \Delta x_2^2] \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{f_{12}}{m} q_2^2 - 2\frac{f_{12}}{m} q_1 \cdot q_2 + \frac{f_{12}}{m} q_1^2 \right] \end{aligned}$$

相应的久期方程是

$$\begin{vmatrix} \frac{f_{12}}{m} - \omega^2 & -\frac{f_{12}}{m} \\ -\frac{f_{12}}{m} & \frac{f_{12}}{m} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

由此解得  $\omega_1 = \sqrt{\frac{2f_{12}}{m}}$      $\omega_2 = 0$

取  $\omega = \omega_1 = \sqrt{\frac{2f_{12}}{m}}$ , 得  $A_1 = -A_2$ , 表明两原子位移相反, 这是键的伸缩运动。

取  $\omega = \omega_2 = 0$ , 得  $A_1 = A_2$ , 代表整体分子的平移。

可见, 只有一个 $\omega$ 的非零解, 与振动自由度数目 $3N - 5 = 1$ 一致。

现试引进新的坐标 $Q_1$ 和 $Q_2$ , 以便把上面的久期方程对角化。为此, 令

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2); \quad Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2)$$

则  $q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1 + Q_2); \quad q_2 = \frac{-1}{\sqrt{2}} (Q_1 - Q_2)$

代入 $T$ 与 $V$ 的表示式, 得

$$T = \frac{1}{2} [(\dot{Q}_1)^2 + (\dot{Q}_2)^2]$$

$$V = \frac{f_{12}}{m} Q_1^2$$

令 $h_1 = 2f_{12}$ ,  $h_2 = 0$ , 可把势能 $V$ 写成如下形式

$$V = \frac{h_1}{2m} Q_1^2 + \frac{h_2}{2m} Q_2^2$$

按前面叙述的步骤, 可以得到久期方程

$$\begin{vmatrix} \frac{h_1}{m} - \omega^2 & 0 \\ 0 & \frac{h_2}{m} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

由此式立即可得  $\omega_1 = \sqrt{\frac{h_1}{m}} = \sqrt{\frac{2f_{12}}{m}}$ ,  $\omega_2 = 0$ , 与前面所得结果一致。

## §1-4 红外光谱的几个基本概念

### 一、运动自由度

一个分子的运动自由度就是确定分子内全体原子的空间位置所需要的独立坐标的数目,也就是描绘全部原子的运动所需要的独立参量的数目。比如,一个原子在空间的位置由  $(x, y, z)$  3 个坐标确定,其运动自由度就是 3。含有  $N$  个原子的分子,其总自由度是  $3N$ 。其中有 3 个自由度是描写整个分子的全体原子沿同一方向(沿  $x$ ,  $y$  或  $z$  轴)的运动——平动;还有 3 个自由度是整个分子绕  $x$ 、 $y$  或  $z$  轴的转动,它们都不引起分子变形或几何尺寸的改变。故分子振动(原子间相互有位移)自由度是  $(3N - 6)$ 。也就是说,一个分子独立的振动方式只有  $(3N - 6)$  个。不管分子作多么复杂的振动,它一定是  $(3N - 6)$  种振动方式的某种组合。例如,水分子的振动自由度为  $3 \times 3 - 6 = 3$ 。直线状分子,如  $\text{CO}_2$ , 没有绕自身轴的转动自由度,故振动自由度是  $(3N - 5) = 4$ 。

### 二、对称性和简正振动模式的几何图象、能级简并和分裂

经典力学分析表明,分子、乃至晶体任何复杂的振动都可以看作是一系列独立简正振动的迭加。而量子力学分析又认为,每一种简正振动的能量都是量子化的,即其能量是按大小排列成一定的能级。在常温下,绝大都数原子都处在最低振动能量状态——基态。

各种简正振动的几何图象完全取决于分子或晶体的对称性质,即取决于分子的对称点群或晶体的空间群。群论正是通过对称性的分析给出每一种简正振动的几何图象。每一个简正坐标代表一种振动图象。

群论按各种振动坐标在点群操作作用下的变换性质,把振动模式及其频率和点群的不可约表示相联系。可以是 1 个振动模式对应 1 个(一维)不可约表示,也可以是 2 个(或 3 个)振动模式一起对应 1 个二维(或三维)不可约表示(第二章将作详细讨论)。在后面这种情形就称这 2 个(或 3 个)振动模式是二重(或三重)简并的,因为它们对应于同一能级。因此,可以用分子点群的不可约表示来标志各个振动模式,其中有些模式是二重或三重简并的。

分子或晶体的对称度高,能级简并的情形就多;几种振动属于同一个不可约表示,有相同能级,它们的能级跃迁对应于红外振动谱上同一个吸收峰。当对称性降低时,分子或基团的简正模式要改变,简并度会降低。原来相同的能级有些就不再相同了,物理上称此为简并度退化,即产生了能级分裂。红外谱上原来的 1 个峰就会分裂成 2 个或 3 个。

例如,硅氧四面体( $\text{SiO}_4^{4-}$ )作为自由态是  $T_d$  群对称。它的与红外光谱有关的 6 种振动模式分成两组,分别是三重简并,各具有一个能量,在红外谱上对应 2 个吸收带(光谱学上称宽的峰为带)。 $\text{SiO}_4^{4-}$  在锆石晶体中的对称(群论中称为位置群)降低到  $D_{2d}$ 。原来  $T_d$  群的那 2 个三重简并能级各分裂为 2 个能级,其中一个为二重简并的;于是锆石中  $\text{SiO}_4$  基团对应的吸收带就不是 2 个而是 2 对(4 个)。每一对带大致就在自由  $\text{SiO}_4^{4-}$  离子那个带附近。显然,这一分裂是锆石晶体中  $\text{SiO}_4$  基团周围环境所形成的  $D_{2d}$  对称力场作用的结果。这种作用越强,能级(吸收带)的分裂就越显著。

分子(或基团)大小不同,对称各异,振动图象也不相同。红外谱学上把简正振动模式归为伸缩振动(对称或不对称)、弯曲振动(对称或不对称,面内或面外)、扭转振动等,如图1-3所示。

### 三、振动模式的红外活性和非活性、泛频与组频

每一种振动模式都有它的基态和激发态。分子能否吸收红外光由基态跃迁到激发态,取决于跃迁几率。量子力学分析表明,这样的跃迁只有当该振动模式改变分子或基团的电偶极矩时,才可能发生。相应的模式称为是红外活性的,否则是非红外活性的。这一原则称为红外振动光谱的选择定则。

例如,具有 $C_{4v}$ 对称的 $AB_4$ 分子。四方锥顶角是A原子,4个B原子则占据锥底4个角。其振动自由度是 $3N-6=9$ ,这样的分子是有电偶极矩的。图1-4(a)给出原子位移坐标及9个振动模式,其中有4个模式构成二重简并的2个E表示,图中各给出一个代表。可以看出,2个 $A_1$ 和2个E表示都是红外活性的,因为作这些振动时分子的电偶极矩要改变。图1-4(b)给出正八面体分子的15个振动模式(振动自由度是15),其中 $E_g$ 是二重简并, $T_{1u}$ 、 $T_{2g}$ 和 $T_{2u}$ 都是三重简并的,每个表示只列了所含各种振动模式中的一种。可以看出,只有2个 $T_{1u}$ 表示才是红外活性的。

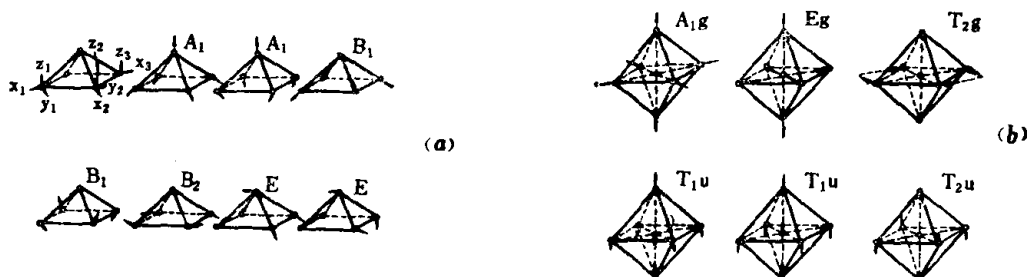


图1-4 (a) $AB_4$ 分子振动模式;  
(b)正八面体分子振模式

事实上,红外振动谱上吸收带的数目常常少于振动自由度( $3N-6$ ),其可能原因有:(1)出现能级简并;(2)有些模式是非红外活性的;(3)有些带靠得太近(比如,这些带来自某个带的分裂,而分裂不大),超过了仪器分辨率;(4)带太弱,被旁边强带所掩盖。

但是,另外的因素又会使谱图上带的数目增加,那就是除基本频率外,泛频和组频额外给出的带。前者是指某一振动模式由基态跃迁到第二或更高激发态时,其它模式则处于基态的情况。此时,除了基频的带外,还有吸收带对应于基本频率的2倍或数倍;后者是发生在当不止1个模式的振动由基态跃迁到第一激发态时。此时红外谱上就有吸收带,其频率是相应的2个或数个模式基频之和。不过,这种泛频和组频跃迁几率一般较基频跃迁几率小得多,相应的带也较弱。

### 四、红外光谱的位置群分析和因子群分析

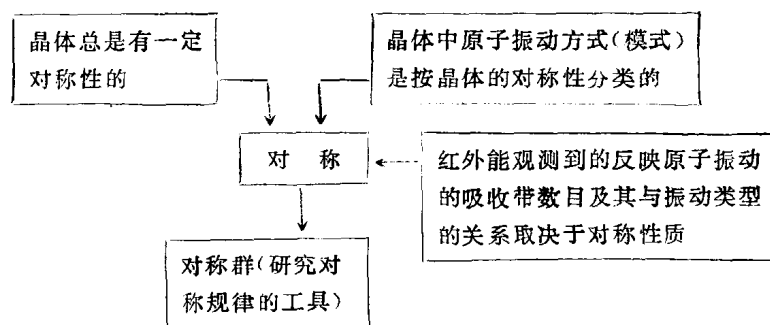
如前所述,同一个基团在自由态以及在不同晶体中具有的对称(位置群)是不同的,所以它们的振动模式也不同,红外活性模式也不同。这就是说,带的数目和位置都会有差异。为了确定这种差异就要作基团红外振动的位置群分析。

当晶胞中某种基团不止1个时,还会出现新的问题。那就是,虽然各基团互相等效,有相同位置群对称,但它们的振动却不是独立的。它们可能通过共有顶角(如桥氧)或是通过其它配位多面体(如石榴石中的 $SiO_4$ 四面体通过八面体)互相连接,互相作用,因而振动是互相耦合的。为了估计这种耦合对该种基团振动模式的影响,就要作晶体中该基团振动的因子群分析。

## 第二章 红外光谱的群论分析

### 引言

下面这个图表以最简洁的方式说明群论与红外振动光谱研究的关系。



下面以 2 个例子说明，利用分子和晶体的对称性作群论分析能告诉我们关于红外光谱的什么信息。

#### 例1 水分子振动模式分析。

水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )具有 $C_{2v}$ 点群对称，原子数 $N = 3$ ，其运动自由度分配是

$$3N = 9 \begin{cases} \text{整个分子平动} —— (T_x, T_y, T_z) \\ \text{整个分子转动} —— (R_x, R_y, R_z) \\ \text{振动} —— 3 \text{ 个自由度} \end{cases}$$

群论分析给出水分子的 3 个振动模式如图 2-1 所示。

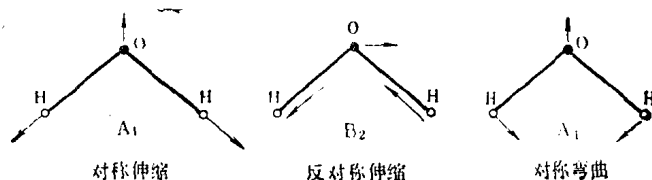


图 2-1 水分子振动模式

群论分析表明，上述 3 种模式都是红外(IR)及拉曼(R)活性的。

例 2  $\text{PO}_4^{3-}$  自由离子及其在磷钇矿( $\text{YPO}_4$ )中的红外及拉曼光谱群论分析结果如表 2-1 所示。

表 2-1 中的  $A_1$ 、 $B_2$ 、E 和  $F_2$  都是群的不可约表示记号，括号内 IR 与 R 分别表明，该不可约表示对应的简正模式是红外或拉曼活性的。

结论：自由  $\text{PO}_4^{3-}$  离子应有 4 条拉曼谱线，2 个红外吸收带。在磷钇矿中， $\text{PO}_4^{3-}$  离子则应给出 5 条拉曼谱线、4 个红外吸收带，而且原来自由  $\text{PO}_4^{3-}$  离子的 2 个红外吸收带  $\nu_3$  和  $\nu_4$  各分裂为 2 个带。所以，总共应观测到 4 个红外吸收带。实测谱线结果见表 2-2。

表2-1

自由态 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子及其在晶体中 振动模式的群论分析结果

$\text{PO}_4^{3-}$	作为自由离子( $T_d$ 群)	在磷钇矿中( $D_{2d}$ 群)
频率		
$\nu_1$	$A_1(R)$	$A_1(R)$
$\nu_2$	$E(R)$	$A_1(R) + B_1(R)$
$\nu_3$	$F_2(IR, R)$	$2(IR) + E(IR, R)$
$\nu_4$	$F_2(IR, R)$	$B_2(IR) + E(IR, R)$

表2-2 自由态 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子及其在晶体中的红外及拉曼谱

频率 模式	IR, R	自由 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子拉曼谱线 $\text{cm}^{-1}$	磷钇矿中 $\text{PO}_4^{3-}$ 红外带 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_1$		983	/
$\nu_2$		363	/
$\nu_3$		1082	1058, 990
$\nu_4$		545	641, 521

可见, 群论分析与实验测定结果是一致的。

群论利用分子的对称性质有助于寻找简正坐标, 因而有助于确定简正振动。不过, 群论研究的是分子结构的对称性质, 完全不涉及动力学机制, 不反映原子间的相互作用势, 因而, 群论本身并不能告诉我们振动频率是多少, 但是, 借助群论利用分子或基团的对称性可以使求解频率的计算大为简化, 而且群论可以告诉我们, 分子有哪些振动方式, 其中哪些是红外活性的。因此, 红外谱图的实验资料加上群论分析就能告诉我们有关分子结构及成分的不少有用信息。

## §2-1 群的定义

一些对象的集合, 满足以下4个条件时构成一个群, 这些对象就称为该群的元素。

**条件:** (1) 为群中任意两个元素定义一个乘法。

群元素 $g_1$ 乘 $g_2$ 写为 $g_1 \cdot g_2$ 。 $g_1$ 与 $g_2$ 是群 $G$ 的元素。

乘法满足结合律:  $c \cdot (b \cdot a) = (c \cdot b) \cdot a$ ,

乘法不必满足交换律, 即可以 $a \cdot b \neq b \cdot a$ 。如果满足交换律, 则该群称为交换群或阿倍尔群。

(2) 任意二元素相乘的结果一定也是群的某一元素。

若 $g_1 \in G$  (读作 $g_1$ 属于群 $G$ ),  $g_2 \in G$ , 则必有 $g_1 \cdot g_2 = g_3 \in G$ 。此即群的封闭性。

(3) 存在一个单位元素 $I$  (亦可用 $E$ 代表单位元) 它与群的任何元素相乘 (左乘或右乘) 的结果仍是该元素。

即存在 $I \in G$ , 对于任何 $g_i \in G$ 恒有 $I \cdot g_i = g_i \cdot I = g_i$ 。

(4) 每一个元素一定对应着一个逆元素, 它们的乘积为单位元素。即对于每个 $g_i \in G$ , 恒有 $g_i^{-1} \in G$ , 使得 $g_i \cdot g_i^{-1} = g_i^{-1} \cdot g_i = I$ 。

例 (1) 整数加法群



代数中定义的加法就是该群的“乘”法。如 $3 + (-5) = -2$ ，仍是整数。显然，0是单位元； $3 + 0 = 0 + 3 = 3$ 。一个整数的逆元素就是该数对应的负数； $6 + (-6) = (-6) + 6 = 0$ 。而且这是一个阿倍尔群。

正实数不能构成加法群，因为无逆元。

#### (2) 正实数乘法群

群的乘法就是代数中的乘法。单位元就是1，一个元素的逆就是它的倒数，例如， $3 \cdot 3^{-1} = 3 \cdot \frac{1}{3} = 1$ 。两个正实数相乘的积仍然是一个正实数，因而封闭性也得到满足。

但是，负实数不能构成乘法群，因为不封闭，而且无单位元。实数(包括正、负实数)乘法群是成立的。显然，正实数乘法群包含在实数乘法群中。前者称为后者的子群。

(3) 水分子( $H_2O$ )属于 $C_{2v}$ 点群。每一个使水分子不变的对称操作就是 $C_{2v}$ 群(请注意:大写字母表示群的记号,小写字母表示群的元素)的元素。

把 $H_2O$ 放在 $YOZ$ 平面内(图2-2),有群元素(对称操作): $\{I, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}\}$ 。两个元素相乘也就是依次进行两个对称操作,先作用右边的操作,再作用左边的。 $c_2$ 是绕 $z$ 轴作 $180^\circ$ 转动(二次旋转轴), $\sigma_{yz}, \sigma_{xz}$ 分别是对 $YOZ$ 和 $XOZ$ 面的反映。显然, $c_2$ 的逆是它自己,因为 $c_2 \cdot c_2 = I$ 。容易检验,任意二个元素相乘的结果仍是该群的元素。例如, $c_2 \cdot \sigma_{yz} = \sigma_{xz}, \sigma_{yz} \cdot \sigma_{xz} = c_2$ 等。

这样,可以得到群元素的乘法表(表2-3),它同时表明了群的封闭性,也给出了每个元素的逆元。

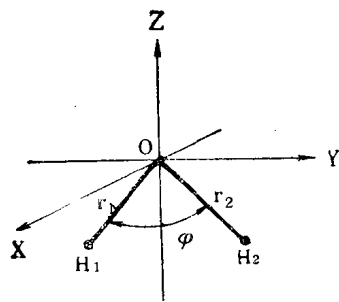


图2-2 水分子振动内坐标图

表2-3  $C_{2v}$ 群乘法表

	I	$c_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{xz}$
I	I	$c_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{xz}$
$c_2$	$c_2$	I	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\sigma_{yz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{xz}$	I	$c_2$
$\sigma_{xz}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$c_2$	I

#### (4) 晶体平移群

以二维为例,群元素是自0点出发至任意格点之矢量。如图2-3所示元素 $P(3, 1)$ ,其逆元为 $P^{-1} = (-3, -1) = -P$ 。单位元为 $(0, 0)$ 。平移群是无限群,有无穷多个元素。

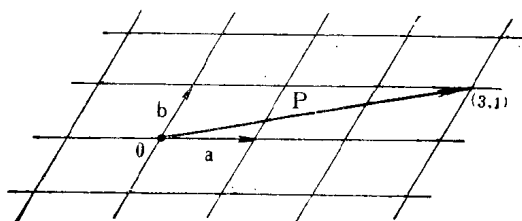


图2-3 二维晶体平移群

(5)  $-1$ 与 $+1$ 二个数对于代数乘法构成群,其乘法表如表2-4(a)。

(6) 对于放在桌上的硬币可以有二种操作。一是不动它,二是把它翻个面。此两操作也构成群,其乘法表如表2-4(b)。

(7)  $C_s$ 点群。除恒等操作外,只有一个对称面,用 $\sigma$ 表示。表2-4(c)是其乘法表。

我们立即发现,最后这3个群的元素之