

基体隔离-傅里叶变换红外光谱

郑 企 克

(复 旦 大 学)

基体隔离法(简称 MI)和傅里叶红外光谱技术(FTIR)在物理和化学的研究领域中已得到越来越广泛的应用。将两者结合起来的 MI-FTIR 技术是近十年来的新发展。

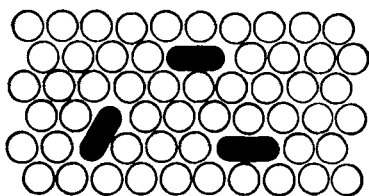


图 1 基体隔离法的原理示意图

圆圈代表惰性基体分子,黑色扁长的代表被隔离的分子

基体隔离技术的原理示于图 1。被研究的分子 M 在快速凝聚过程中为过量的惰性介质(如 Ar, Xe 和 N₂ 等)分子 S 所捕集,当温度足够低($\leq 20\text{K}$)时,后者形成了刚性的“惰性”基体,把 M 分子彼此隔离,使它们之间的相互作用大大减弱。在 M 分子和 S 分子之间的相互作用可忽略的条件下,被基体隔离的 M 分子所处的环境与低压气相分子很相近,两者的光谱也很相似。表 1 列出了一些三原子分子的由气相和基体隔离红外光谱所得到的振动频率,它们

是很接近的。与低压气相分子相比较,被基体隔离的分子还具有下列特点:(1)由于基体是刚性的,因此被基体隔离的分子的扩散十分微弱。当化学活性分子一旦为基体分子所捕集,活性就明显降低,因此它们在基体中的浓度可以远远高于在气相条件下的浓度,所得的红外光谱的信噪比要比相应的气相高。(2)在温度 $\leq 20\text{K}$ 时,除少数分子(卤化氢、水、氨、甲烷等)外,大多数分子不发生转动,它们的红外光谱因无转动结构而大大简化,谱线宽度很窄,在室温时相互重叠的谱带在低温的基体光谱中往往能很好地加以分辨。不过,尽管惰性分子是红外透明的,但由于基体是多晶的,它们对入射光的散射很强,用棱镜或光栅作为分光元件的红外光谱仪测得的光谱的信噪比很低。而傅里叶变换红外光谱仪具有分辨率高、读数精度高、频率范围广等特点,用计算机控制进行长时间扫描可获得信噪比高的光谱,因此 MI 和 FTIR 技术相互结合对分子、自由基和离子的红外光谱的研究将起重要的作用。

目前,MI-FTIR 技术已在下列几方面得到应用:(1)化学活性物种,包括自由基(如 HCO, CH₃, NH₂, OH 等)和离子(如 HF₂⁻, HCl₂⁻ 等)的结构测定和化学动态学的研究。这类活性物种大多为化学反应的中间产物,这类中间产物的结构和成键数据有助于人们对化学反应过程有较深入的了解。(2)对有机分子的定性和定量测定。MI-FTIR 技术已成功地用于鉴定一些用色谱-质谱联用机至今还无法测定的异构物和多组分混合物。(3)分子间弱相互作用的研究。如果用一对喷嘴使两种分子在惰性分子基体上共沉积,然后测定其红外光谱,常可

表 1 线性三原子分子的振动频率(cm^{-1})

分 子	状 态	ν_1	ν_2	ν_3
HCN	气相	3311	712	2097
	基体隔离	3306	721	—
ClCN	气相	714	380	2219
	基体隔离	718	384, 387*	—
BrCN	气相	574	342.5	2200
	基体隔离	575	349, 351*	—

* 由基体环境引起的分裂。