



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

波谱原理及解析

(第三版)

常建华 董绮功 编著



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

波谱原理及解析

(第三版)

常建华 董绮功 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要讲述各种波谱法的原理、图谱与物质结构的关系、图谱解析方法及波谱法的应用。为了满足读者学习及工作中应用波谱法解决物质结构表征、结构分析、定性、定量以及结构与物性关系研究的需要,在一般“四谱”的基础上增加了旋光光谱和圆二色性谱。书中有大量插图和表格,可以帮助读者理解内容。图谱基本采用标准图谱。

本书可作为高等学校化学、化工、药学、材料化学、应用化学、高分子及生物化工等专业本科生的教学用书,也可供相关专业的研究生和科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

波谱原理及解析/常建华,董绮功编著. —3版. —北京:科学出版社, 2012.1

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-033328-5

I. 波… II. ①常…②董… III. 波谱分析-高等学校-教材 IV. O657.61

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第005008号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:张凤琴
责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

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>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年8月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006年2月第 二 版 印张:26 1/2

2012年1月第 三 版 字数:670 000

2012年1月第十一次印刷

定价:53.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第三版前言

《波谱原理及解析》从 2001 年出版以来,受到广大读者的欢迎,被多所高校选为教材或参考书。很多读者发来电子邮件,表达了他们选择该书的理由,并对教材内容提出了修改意见,在此我们深表感谢。

在第三版中,考虑到波谱法近年来在仪器、方法及应用上的新进展和各学科对波谱法的新需求,并根据课程设置及读者的建议,删除了第二版中第 9 章 X 射线衍射法,增补了 ^{19}F 和 ^{31}P 对质子的耦合、LC-NMR、固体 NMR、波谱法在分子识别中的应用和 IR 漫反射法等知识;增加了对波谱综合解析的叙述;增补了习题并在书后附上了习题答案。第三版中所用的图谱基本采用标准图谱。

本书着眼于用波谱法解决物质结构表征、结构分析、物质定性、定量以及结构与物性关系研究,着重讲述各种波谱法的原理、图谱与结构的关系、图谱解析及波谱法的应用。全书共 8 章,包括绪论、紫外-可见光谱、红外光谱和拉曼光谱、 ^1H 核磁共振、 ^{13}C 核磁共振与二维核磁共振、质谱法、综合解析、旋光光谱和圆二色性谱。书中有大量插图和表格,帮助读者理解教材内容,并有相关的参考文献。

为了满足不同需求,有些章节内容较细、较深,在相应章节标题上标有“*”,读者可根据具体情况选择。

在本书编著过程中参考了大量相关著作和文献,也参考了一些网上资料,主要的参考文献列于书后,我们在此一并表示感谢。

本书第 1 章、第 3 章~第 5 章由常建华编写和修订,第 2 章、第 6 章~第 8 章由董绮功编写和修订。全书由常建华整理定稿。

热忱欢迎读者用 E-mail 告知对本书的意见和发现的问题。作者的 E-mail: nwuchangjh@21cn.com 或 changjh@tom.com。

作者
2011 年 6 月

第二版前言

《波谱原理及解析》从 2001 年出版以来,已印刷 3 次,受到广大读者的欢迎。短短的几年,波谱法自身取得了很大的发展,同时化学和相关学科对我们掌握波谱原理和图谱解析的能力提出了更高的要求,为此本书在第二版时对内容做了适当调整和补充。

本书为满足读者学习及工作中应用波谱法解决物质结构表征、结构分析、物质定性、定量及结构与物性关系研究的需要,着重讲述了各种波谱法的原理、图谱与结构的关系、图谱解析及波谱法的应用。全书共 9 章,包括紫外-可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、 ^1H 核磁共振、 ^{13}C 核磁共振及二维核磁共振、质谱、波谱综合解析、旋光光谱及圆二色光谱和 X 射线衍射法等内容。书中有 200 多幅插图和 100 多个表格,可帮助读者理解内容;各章后附有习题,书后附有相关参考文献,有助读者学习。

考虑到波谱法近年来在仪器、方法及应用上的新进展和各学科对波谱法的新需求,第二版补充了手性化合物的 NMR 测定、 ^{13}C NMR 去耦谱中杂原子对图谱的影响、NMR 成像、标准谱图的网上检索及计算机(Chemdraw)模拟等知识;增加了混合物样品波谱分析的叙述;增加了习题;补充新的仪器和方法介绍。其中所用的图谱基本采用标准图谱。

本书参考了大量相关著作和文献,也参考了一些网上资料,限于篇幅不能一一列举,在此谨对相关作者表示感谢。

本书具体分工为:第 1 章、第 3~5 章、第 9 章由常建华编写,第 2 章、第 6~8 章由董绮功编写。全书由常建华统稿。

本书可作为高等学校化学、化工、药学、材料化学、高分子及应用化学的本科生教学用书,也可供化学、化工、药学、生物、材料、石油化工和应用化学等相关专业的研究生和科技工作者参考。

使用本书作教材或参考书的老师及科技工作者,需要习题答案者,可用 E-mail 与作者联系,我们会及时提供习题答案。同时热忱欢迎读者用 E-mail 告知对本书的意见和发现的问题。作者的 E-mail: nwuchangjh@21cn.com, changjh@tom.com。

作 者
2005 年 7 月

第一版前言

随着科学技术的进步,化学中物质结构的测定、定性及定量分析、反应机理的研究、结构与物性的研究等诸多任务已越来越依靠仪器分析来完成。虽然化学分析法还不会完全丧失其应用价值,有时它还是重要的手段,但是上述任务的大部分工作已经靠仪器分析,特别是用各种波谱法和色谱法来完成。这些方法的应用大大促进了化学学科的发展,以前无法解决的问题或需要很长时间才能完成的工作现在在较短的时间内就可以较方便地解决。为了解决科研和生产中提出的问题,波谱法自身也在不断地完善和创新,在方法、原理、仪器设备以及应用上都在突飞猛进。现在,对一个化学工作者来说,不了解、不熟悉波谱法的原理及其应用常常会寸步难行;对一个化学系学生来说,不学习和掌握波谱法就难以成为一个合格的化学工作者。

波谱法的种类和应用范围很广,本书为了满足读者学习波谱法的需要以及对物质结构分析、结构和物性研究的需要,尝试着在一般的四谱(红外光谱、核磁共振、质谱及紫外与可见光谱)基础上,增加了旋光光谱与圆二色光谱、X射线衍射等结构分析的方法。

作者在已使用十几年的自编讲义的基础上,参考了大量国内外专著和文献,编写成此书。书中主要讲述各种波谱法的原理、谱图与物质结构的关系、谱图的解析及波谱法在化学中的应用。董绮功撰写第2章、第6至8章;常建华撰写第1章、第3至5章、第9章。全书由常建华统稿。本书可作为高等学校化学专业教材,也可作为应化、化工、药学、环保、农化及生化等相关专业的教学参考书。

南开大学左育民教授、兰州大学杨立教授、北京大学崔育新教授、第四军医大学张生勇教授、204研究所袁忠智高工审阅了初稿,并提出许多中肯的修改意见,作者在此谨致诚挚的谢意。

本书由国家理科(化学)基础科学研究与教学人才培养基地和西北大学211工程重点课程建设基金资助出版。

由于我们的水平有限,且波谱法发展极快,错误和缺点在所难免,欢迎读者批评指正。

作者

2001年1月于西安

目 录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 波谱法	1
1.2 电磁波与波谱	2
1.2.1 电磁波的性质	2
1.2.2 分子能级与波谱	3
1.3 分子不饱和度的计算	5
1.4 波谱实验样品的准备	5
1.4.1 样品的量	6
1.4.2 样品的纯度	6
1.5 波谱法的应用	8
第 2 章 紫外-可见光谱	10
2.1 紫外光谱的基本原理	10
2.1.1 基本原理	11
2.1.2 常见光谱术语与谱带的分类	15
2.1.3 溶剂效应	18
2.2 紫外光谱仪和实验方面的一些问题	20
2.2.1 紫外分光光度计	20
2.2.2 溶剂	21
2.2.3 吸收池	22
2.2.4 样品溶液的配制	23
2.3 各类化合物的紫外光谱	23
2.3.1 饱和烃及其含杂原子的简单化合物	24
2.3.2 烯类化合物	24
2.3.3 羰基化合物	27
2.3.4 不饱和含氮化合物	30
2.3.5 芳香族化合物	31
2.3.6 电荷转移吸收光谱和金属配合物的电子吸收光谱	34
2.4 计算 λ_{\max} 的几个经验规则	37
2.4.1 共轭双烯	37
2.4.2 α, β -不饱和醛、酮	39
2.4.3 不饱和羧酸及酯类	41
2.5 紫外光谱的应用	41

2.5.1	共轭体系的判断	42
2.5.2	骨架的推定	43
2.5.3	构型与构象的测定	44
2.5.4	测定相对分子质量	45
2.5.5	光谱解析应注意的事项	45
2.5.6	定性分析	48
2.5.7	定量分析	49
	习题	50
第3章	红外光谱和拉曼光谱	53
3.1	引言	53
3.1.1	红外光谱的发展	53
3.1.2	红外光谱法的特点	54
3.1.3	红外光谱谱图	51
3.2	红外光谱的基本原理	55
3.2.1	化学键的振动与频率	55
3.2.2	分子振动与红外光谱	57
3.3	红外光谱仪	59
3.3.1	双光束红外光谱仪的工作原理	59
3.3.2	红外光谱仪的主要部件	60
3.3.3	傅里叶变换红外光谱仪	62
3.3.4	气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用仪	63
3.3.5	红外显微镜	63
3.4	试样的调制	64
3.4.1	制样时要注意的问题	64
3.4.2	固体样品的制样方法	64
3.4.3	液体样品的制样方法	67
3.4.4	气体样品	67
3.5	有机化合物基团的特征吸收	67
3.5.1	烷烃	68
3.5.2	烯烃	70
3.5.3	炔烃	71
3.5.4	芳香烃	72
3.5.5	醇和酚	73
3.5.6	醚	74
3.5.7	酮	75
3.5.8	醛	76
3.5.9	羧酸	77
3.5.10	酯	78
3.5.11	酸酐	80
3.5.12	酰卤	81

3.5.13 酰胺	81
3.5.14 胺与胺盐	82
3.5.15 硝基化合物	84
3.5.16 含卤素化合物	84
3.6 无机物及配位化合物的红外光谱	85
3.6.1 无机盐中基团的红外光谱	85
3.6.2 金属配合物的红外光谱	85
3.7 影响基团吸收频率的因素	88
3.7.1 外部条件对吸收位置的影响	88
3.7.2 分子结构对基团吸收谱带位置的影响	89
3.8 红外定量分析	92
3.8.1 朗伯-比尔定律	92
3.8.2 定量分析	93
3.9 红外光谱图的解析	94
3.9.1 红外光谱一般解析步骤	94
3.9.2 标准红外光谱图集及网上红外光谱图的检索	97
3.10 拉曼光谱法简介*	99
3.10.1 拉曼散射	99
3.10.2 拉曼选律	100
3.10.3 拉曼光谱的特征谱带及强度	101
3.10.4 拉曼光谱的应用	103
习题	105
第4章 ^1H核磁共振	112
4.1 NMR的基本原理	112
4.1.1 原子核的自旋	112
4.1.2 核磁共振	113
4.1.3 饱和与弛豫	114
4.2 核磁共振仪简介	115
4.2.1 连续波核磁共振仪	115
4.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振仪	116
4.2.3 脉冲傅里叶变换核磁共振的基本原理*	117
4.3 化学位移	118
4.3.1 化学位移的起源	118
4.3.2 内标物及溶剂	120
4.3.3 影响化学位移的因素	121
4.4 各类质子的化学位移	126
4.4.1 各类质子的粗略化学位移	126
4.4.2 甲基、亚甲基及次甲基的化学位移	126
4.4.3 烯氢的化学位移	128
4.4.4 苯氢的化学位移	130

4.4.5	炔氢的化学位移	130
4.4.6	活泼氢的化学位移	131
4.4.7	脂环氢的化学位移	132
4.4.8	杂芳环氢的化学位移	132
4.4.9	醛基氢的化学位移	132
4.5	自旋耦合	132
4.5.1	自旋耦合与自旋分裂	132
4.5.2	核的等价性	134
4.5.3	耦合常数与分子结构的关系	139
4.5.4	F 和 P 对质子的耦合	143
4.6	核磁共振图谱的类型	143
4.6.1	一级谱的条件与规律	143
4.6.2	典型的一级谱系统	144
4.6.3	耦合常数的计算	151
4.6.4	其他核与 ¹ H 的耦合	151
4.6.5	高级谱*	152
4.7	¹ H NMR 若干实验技术问题	155
4.7.1	重氢交换法确认活泼氢	155
4.7.2	位移试剂的应用	155
4.7.3	高磁场强度仪器的应用	156
4.7.4	核磁双共振	156
4.8	¹ H NMR 图谱解析步骤	158
4.8.1	¹ H NMR 图谱解析的一般步骤	158
4.8.2	¹ H NMR 解析实例	159
4.9	¹ H NMR 的应用*	161
4.9.1	配合物的研究	162
4.9.2	聚合物的研究	162
4.9.3	定量分析	162
4.9.4	相对分子质量的测定	163
4.9.5	固体核磁共振	163
4.9.6	磁共振成像	163
4.9.7	手性化合物对映体的测定	164
4.9.8	高效液相色谱-核磁共振联用	164
4.9.9	NMR 在超分子化学研究中的应用	164
	习题	165
第 5 章	¹³C 核磁共振与二维核磁共振*	174
5.1	¹³ C 核磁共振原理	174
5.2	¹³ C NMR 测定方法	175
5.2.1	质子宽带去耦谱	176
5.2.2	偏共振去耦谱	176

5.2.3 质子选择性去耦谱	176
5.2.4 门控去耦谱	178
5.2.5 反转门控去耦谱	178
5.2.6 极化转移技术和 DEPT 谱	178
5.3 ^{13}C NMR 参数	181
5.3.1 化学位移 δ 及影响因素	181
5.3.2 耦合常数	186
5.4 各类碳的化学位移	188
5.4.1 烷烃	189
5.4.2 环烷烃	190
5.4.3 烯烃	190
5.4.4 炔烃	193
5.4.5 芳烃及取代苯	194
5.4.6 卤代烷	196
5.4.7 醇	197
5.4.8 胺	197
5.4.9 羰基化合物	198
5.5 ^{13}C NMR 的图谱解析、计算机模拟及标准图谱的网上查对	201
5.6 二维核磁共振简介	205
5.6.1 二维核磁共振的基本原理	205
5.6.2 二维 J 分解谱	207
5.6.3 同核化学位移相关谱	208
5.6.4 异核碳氢化学位移相关谱	211
5.6.5 总相关谱	215
5.6.6 NOESY 谱和 ROESY 谱	216
5.6.7 ^1H 检测的异核化学位移相关谱	217
5.6.8 二维核磁共振谱的对照	219
习题	219
第 6 章 质谱法	228
6.1 仪器及原理	228
6.1.1 质谱仪	229
6.1.2 质谱仪性能指标	240
6.1.3 质谱仪的联用技术	241
6.2 质谱裂解表示法	247
6.2.1 正电荷表示法	247
6.2.2 电子转移表示法	248
6.3 裂解方式及机理	248
6.3.1 影响离子丰度的主要因素	248
6.3.2 质谱裂解的方式	250
6.4 质谱中离子的类型	266

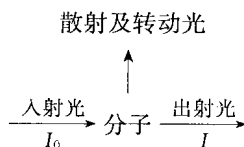
6.4.1	分子离子	266
6.4.2	简单裂解离子	266
6.4.3	重排裂解离子	267
6.4.4	络合离子	267
6.4.5	亚稳离子	268
6.4.6	同位素离子	269
6.4.7	多电荷离子	270
6.5	各类化合物的质谱	270
6.5.1	烃	271
6.5.2	羟基化合物	274
6.5.3	卤化物	277
6.5.4	醚	279
6.5.5	醛、酮	281
6.5.6	羧酸	283
6.5.7	羧酸酯	284
6.5.8	胺	285
6.5.9	酰胺	287
6.5.10	腈	288
6.5.11	硝基化合物	289
6.6	质谱的解析	290
6.6.1	分子离子峰和相对分子质量的测定	290
6.6.2	分子式的确定	294
6.6.3	质谱的解析	299
	习题	311
第7章	综合解析	315
7.1	各种谱图解析时的要点	315
7.2	波谱解析的一般程序	316
7.2.1	测试样品的纯度	316
7.2.2	相对分子质量及分子式的确定	317
7.2.3	计算不饱和度	318
7.2.4	各部分结构的确定	319
7.2.5	结构式的推定	321
7.2.6	用全部数据核对推定的结构式,确定一种可能性最大的结构	322
7.3	化学方法与其他经典分析方法的应用	322
7.4	波谱综合解析例题	324
	习题	350
第8章	旋光光谱和圆二色性谱*	376
8.1	基本原理	376
8.1.1	旋光光谱	376
8.1.2	圆二色性谱	379

8.1.3 ORD、CD、UV 之间的关系	380
8.1.4 康顿效应的分类	382
8.2 各类化合物的 ORD 和 CD 谱	383
8.2.1 羰基化合物	383
8.2.2 酸和酯	388
8.2.3 饱和烃	389
8.2.4 不饱和烃类	389
8.2.5 芳香族化合物	390
8.3 旋光光谱和圆二色性谱的应用	392
习题	395
习题参考答案	397
主要参考文献	407

第 1 章 绪 论

1.1 波 谱 法

物质在光(电磁波)的照射下,引起分子内部某种运动,从而吸收、散射或转动某种波长的光,将入射光在经过样品后强度的变化或散射及转动光的信号记录下来,得到一张信号强度与光的波长或波数(频率)或散射角度及强度的关系图,用于物质结构、组成及化学变化的分析,这称为波谱法。



波谱法包括的范围很广,有红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振和质谱(有其特殊性),这四种波谱法简称为四谱。除了上述四种波谱法以外,拉曼光谱、荧光光谱、旋光光谱和圆二色性谱、顺磁共振谱及 X 射线衍射法等都属于波谱法范畴。

早在 19 世纪 50 年代,人们就开始应用目视比色法。不久,比尔(Beer)发现了以其名字命名的比尔定律,成为分光光度法定量分析的依据。19 世纪末就已经开始了化合物的红外光谱和紫外光谱测定。1912 年左右,制成了第一台质谱装置,并用其发现了 Ne 的两种同位素²⁰Ne 和²²Ne。1945 年发现了核磁共振现象以后,核磁共振在化合物结构解析中得到了广泛应用。近几十年来,随着科学技术的发展,仪器性能大大提高,实验方法也得到不断改进和革新,特别是计算机的应用,使波谱法得到了突飞猛进的发展。波谱法在理论、设备和实验技术上有了很大的进步,应用也越来越广。核磁共振、质谱、X 射线衍射法等仪器的应用为化合物结构表征、结构解析、定性鉴定及结构与物性的关系研究带来了革命性的变革。

众所周知,一种新化合物被发现或合成出来以后,就要设法确定其组成、性质和应用。用经典的化学分析法确定物质的相对分子质量、分子式和结构式是很困难的。例如,吗啡于 1803 年从鸦片中提出来到最后确定其结构并在 1956 年完成吗啡的全合成,前后大约用了 150 年的时间,所花费的人力、物力难以计算。若使用现代的波谱分析就比较容易解决其结构问题。现代的波谱法不仅可以确定相对分子质量、分子式、结构片段及相互关系,从而确定结构式,还可以使用 X 射线衍射法,特别是使用单晶衍射仪,测定晶体的 X 射线衍射图,从而进一步确定分子中键长、键角等结构参数。物质的性能取决于结构,这是众所周知的事实。在一些复杂化合物,如某些天然产物、蛋白质、核酸及高分子化合物的结构与性能研究中,波谱法更是重要和不可替代的表征手段。现代的物质结构分析首选方法就是波谱法。

计算机化的波谱仪,利用计算机的信息快速存储、再解析及运算功能,加上波谱仪的快速采样分析,可以为需要进行快速检测而以前无法实现的研究领域(如化学反应的跟踪、反应动力学研究及反应机理的研究)提供强有力的工具。

波谱仪与其他分析仪器(如气相色谱仪、液相色谱仪)联用,可以充分发挥各自的优势,在

一次测定中完成一个样品中二三百种化合物的分离与鉴定。现代波谱法有时所需样品仅为几微克甚至几皮克,使微量结构分析成为可能。

波谱法已成为一门重要的学科,在化学、化工、医药、生命科学、环保、食品及法医等诸多科研和生产领域得到广泛应用。

1.2 电磁波与波谱

1.2.1 电磁波的性质

光同时具有波动性和微粒性。从波动观点看,光是一种电磁波;从量子观点看,光是由一个个光子组成的,具有微粒性。每个光子具有的能量为 E 。

$$E=h\nu$$

式中: h 为普朗克常量; ν 为频率。

光子具有质量 m ,按相对论质量-能量关系式:

$$E=mc^2$$

式中: c 为光速。

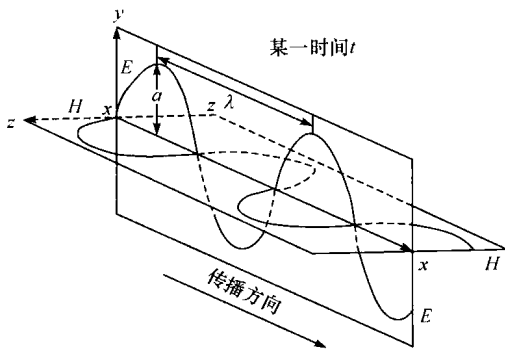


图 1-1 平面电磁波

波动观点认为光是电磁波。电磁波是一种横波,具有两个相同位相、互相垂直、又垂直于传播方向的振动矢量,即电场强度 E (又称为电矢量和光矢量)和磁场强度 H (磁矢量)。平面电磁波传播示意图见图 1-1。

光波是横波,光矢量振动方向与传播方向垂直。但是在垂直于传播方向的平面上看,光矢量还有三种不同的状态,即偏振态、非偏振态和部分偏振态。偏振态光又分为线偏振光、圆偏振光、椭圆偏振光。

(1) 线偏振光。光矢量在通过传播方向轴的一个平面内振动,光矢量只改变大小而不改变方位。在垂直于传播方向轴的平面上或从光源沿传播方向看过去,光矢量只是一条线,所以称为线偏振光;从同一时刻看,线偏振光分布在某一个平面上,而传播方向轴是此平面上的一条直线,所以线偏振光又称为平面偏振光。包含光矢量和传播矢量的平面称为振动面,见图 1-1 中的 xy 平面。

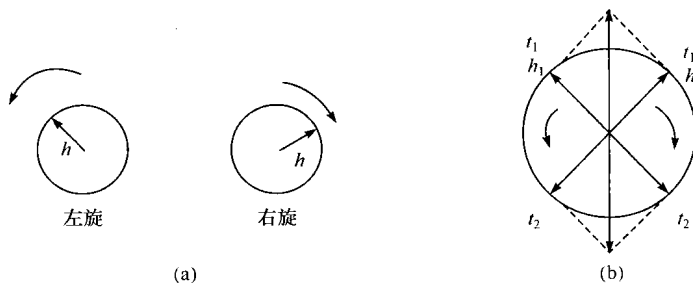


图 1-2 圆偏振光(a)和两束圆偏振光组合成平面偏振光(b)

h 为光矢量

(2) 圆偏振光。在传播过程中,光矢量顶端的轨迹描出一条螺旋线,它的大小不变,而其光矢量围绕传播轴作方位变化。若面对传播方向向光源看过去,光矢量顶端的轨迹顺时针旋转称为右旋偏振光,逆时针旋转称为左旋圆偏振光,见图 1-2(a)。平面偏振光也可以看成是由两束振幅相等而旋转方向相反的圆偏振光的组合的结果,见图 1-2(b)。

(3) 椭圆偏振光。当平面偏振光通过手性化合物后,由于左右旋两束光被吸收情况不同,因此振幅也不相等。两束旋转方向相反而振幅不相等的圆偏振光组成一束椭圆偏振光。此时光矢量的大小和方向都在变。从传播方向面对光源看过去,光矢量顶端的轨迹是一个椭圆,见图 1-3。

自然光是由大量独立发光基元发射的光波的集合,所以自然光是沿着同一传播方向上的许多偏振光的集合,自然光的光矢量在垂直于光波传播方向的平面上各个方向上对称地平均分布,见图 1-4。

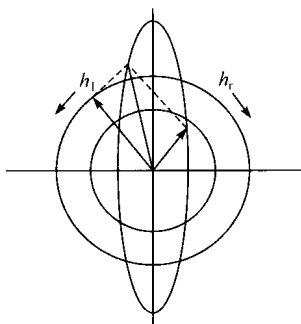


图 1-3 椭圆偏振光

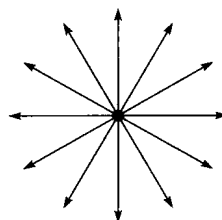


图 1-4 自然光

自然光通过一些作为起偏器的棱镜后,可以得到平面偏振光。

1.2.2 分子能级与波谱

分子内的运动有分子的平动、转动、原子间的相对振动、电子跃迁、核的自旋跃迁等形式。每种运动都有一定的能级。除了平动以外,其他运动的能级都是量子化的。某一种运动具有一个基态以及一个或多个激发态,从基态跃迁到激发态,所吸收的能量是两个能级的差而不是随意的,即

$$\Delta E = E_{\text{激}} - E_{\text{基}}$$

(1) 平动能。平动是分子整体的平移运动。平动能 E_k 随温度升高而增大。 E_k 可以是连续变化的、非量子化的。平动不会产生光谱。计算公式如下:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad E_k = \frac{1}{2}k_B T$$

式中: k_B 为玻耳兹曼常量。

平动能也是各种分子运动能中最小的。

(2) 核的自旋跃迁。自旋量子数(I)为 $1/2$ 的核,如 ^1H 、 ^{13}C 等在磁场中有两种自旋取向,一个能级高,一个能级低。低能级的核吸收电磁波跃迁到高能级时得到核磁共振谱。这种跃迁所需的能量仅比平动能大,而小于其他分子运动能。

(3) 转动能。分子围绕它的重心转动,其能量称为转动能。分子的转动也受温度的影响。

根据量子力学原理,转动能级的分布也是量子化的。转动量子数 J 可取 $0, 1, 2, \dots$ 。转动能为 E_J , 大于核自旋跃迁能而小于振动能。

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

式中: h 为普朗克常量; I 为转动惯量。

(4) 振动能。分子中原子离开其平衡位置作振动, 所具有的能量称为振动能。在处理分子中振动体系时, 常借用机械振动模型。但机械振动的能级变化可以是连续的, 而分子的某个振动其能级变化是量子化的, 是不连续的。量子力学把分子体系中某个振动当作谐振子处理, 其能量状态由下式决定:

$$E_V = h\nu \left(V + \frac{1}{2} \right)$$

式中: E_V 为在振动量子数 V 下的振动能; ν 为基本振动频率; h 为普朗克常量; V 为振动量子数, 可取 $0, 1, 2, \dots$ 整数。

当 $V=0$ 时, 振动处于最低振动能级, 即基态, 其振动能称为零点振动能。零点振动能仍不为 $0, E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ 。振动的选律为 $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \dots$ 。 $\Delta V = \pm 1$ 即从基态到第一激发态 ($V=0 \rightarrow V=1$ 或 $V=1 \rightarrow V=2$), 同一个振动所有 $\Delta V = \pm 1$ 的振动在谱图上重叠在一起。 $V=0 \rightarrow V=1$ 的振动称为基频。也可以发生 $\Delta V = \pm 2$ 的振动, 这称为倍频, 其发生概率比基频小得多。

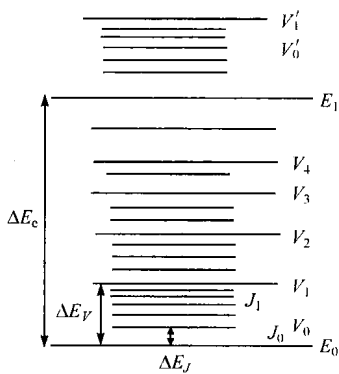


图 1-5 分子能级示意图

振动能级大于转动能级, 小于电子能级, 所以振动光谱中涵盖了转动光谱, 见图 1-5。

(5) 电子能。电子具有动能与势能。动能是电子运动的结果, 势能是电子与核的作用造成的。电子的能级分布是量子化的、不连续的。分子吸收特定波长的电磁波可以从电子基态跃迁到激发态, 产生电子光谱。电子跃迁所需能量 ΔE_e 是上述几种跃迁中最大的, 即 $\Delta E_e > \Delta E_V > \Delta E_J$, 见图 1-5。

由上所述可知, 分子的各种运动具有不同的能级。除平动外, 其他的运动形式, 如转动、振动、电子跃迁和核自旋跃迁的能级分布都是量子化的。从基态吸收特定能量的电磁波跃迁到高能级, 可得到相应的波谱。

电磁波的能量由下式决定:

$$E = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

即光波的频率(也可用波长 λ 、波数 $\tilde{\nu}$ 代表)决定了光波的能量。频率越大, 即波数越大, 波长越小, 光波的能量越大。如果分子接受电磁波照射, 分子会发生某种运动, 将样品前后光强度的变化或吸收光后产生的散射光的信号记录下来就得到各种谱图。不同能量的光作用在样品分子上可以引起相应的分子运动, 而得到不同的谱图, 见表 1-1。分析所得的谱图就可以对分