

高分子结构研究 中的光谱方法

薛 奇 编著

高等教育出版社

高分子结构研究中的 光谱方法

薛 奇 编著

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 提 要

大型分析仪器对高分子结构研究提供了有利条件。为了帮助读者充分了解仪器的功能,并熟悉该领域的最新动态,本书选编了七方面内容:一、电磁辐射与光谱学;二、振动光谱的基本原理及经验方法;三、傅里叶变换红外光谱在分子结构研究中的应用;四、激光拉曼散射光谱法;五、核磁共振波谱法;六、荧光光谱法;七、X射线光电子能谱。本书较详细地介绍了红外、拉曼光谱及核磁共振等技术在分子结构研究中的发展情况,书中列举了许多典型应用实例及大量参考文献。

本书可作为高等学校高分子专业研究生的教学参考书,也可供研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子结构研究中的光谱方法/薛奇编著. —北京:高等教育出版社, 1995

研究生教材·选修课教材

ISBN 7-04-004555-9

I. 高… II. 薛… III. 光谱分析-高聚物结构-研究-高等学校-教材 IV. 0631.1

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第00747号

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京发行所发行

中国农业出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 21 字数 520 000

1995年5月第1版 1995年5月第1次印刷

印数 0001—2 235

定价 12.65 元

序 言

高分子科学及工艺的发展,迄今已有60多年的历史。用光谱技术研究高分子结构,并确定其与性能的关系,是高分子科学的一个重要方面。随着现代技术的发展,高分子结构剖析已成为设计新材料和探索生命之谜的必不可少的基础。

近十几年来,随着计算机、电子、光学等技术的迅速发展,不断地为研究工作者提供了新的物理方法。例如,计算机及傅里叶变换技术应用于红外、核磁共振及激光拉曼光谱法,大大提高了仪器的灵敏度,可以检测到原来无法得到的信号,并可灵活地进行谱图计算。这就为研究高分子样品的更深一层次的结构特征打下了基础。

自80年代以来,许多研究机构及高等院校陆续购进了不少大型分析仪器。一些研究中心、国家重点实验室及测试室均对外服务,为深入研究高分子结构提供了物质条件。另一方面,随着学科的发展,人们对结构研究工作又提出了新的要求:从简单地测试样品的化学组分,发展到探索原子在分子链中的排列序列;从聚合物本体的剖析发展到表面、界面层的表征;从静止的样品测试发展到瞬间分子运动的研究。这些关于高分子链的更深入更复杂的结构信息,已不能够从简单的“送样品”及“取谱图”的模式来完成,要求研究工作者根据课题的需要,设计特定的测试方法与程序,把大型仪器作为研究工具而不是作为简单的分析仪器来实现。因此,要求高分子研究工作者对这些仪器的功能有充分的了解,并熟悉该领域中的最新动态。为了帮助读者达到这一目的,本书介绍了红外、拉曼光谱及核磁共振等技术近十几年来在分子结构研究中的发展,从实际应用的角度来讲述有关概念、理论及实验方法,并列举了典型的应用实例及有关参考文献。为了使本书易于被更广泛的读者所接受,在实践应用中发挥作用,所以仅对方法的基础理论作一扼要介绍。

本书经国家教委高等学校化学教学指导委员会高分子化学教材建设组推荐为“八五”规划中编写的研究生用教学参考书。书中列举的大量的结构研究方法及实例,均可作为科研人员的参考。本书在编写过程中,得到了丘坤元、杨昌正、秦凤英、王源身、江善根、金泳漱、董雪吟、王永霞、孙彪等同志的支持和帮助,在此深表感谢。还要感谢美国 Case Western Reserve大学的J. L. Koenig和H. Ishida教授。作为我博士论文的指导老师,他们严谨的治学态度和渊博的学识使我受益匪浅。在编写本书时,他们又提供了不少最新的参考资料。但由于我知识范围的局限,本书的缺点及不足之处在所难免,热诚欢迎读者批评指正。

南京大学 薛 奇

1993年10月

目 录

第一章 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 1	
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 2	
参考文献..... 4	
第二章 振动光谱的基本原理及经验方法 6	
2.1 红外光谱 6	
2.1.1 双原子分子振动模型 6	
2.1.2 多原子分子的简正振动 8	
2.2 拉曼散射 9	
2.3 分子对称性及振动光谱选择 10	
2.3.1 对称元素 10	
2.3.2 点群 11	
2.3.3 群论和特征标表 11	
2.3.4 高分子的简正振动 15	
2.3.5 简正坐标分析及谱带的归属 20	
2.4 基团频率和高分子红外光谱的分类 21	
2.4.1 基团振动和红外光谱区域的关系 21	
1. X—H伸缩振动区域..... 22	
2. 三键和累积双键区域 22	
3. 双键伸缩振动区域 22	
4. 部分单键振动和指纹区域 22	
2.4.2 影响基团频率的因素 24	
1. 物态变化的影响 24	
2. 分子结构的影响 25	
3. 氢键的影响 27	
4. 倍频、组频、振动偶合与费米共振 29	
5. 立体效应 30	
2.4.3 基团频率表 30	
2.5 高分子红外光谱的解析技巧 32	
1. 直接查对谱图 32	
2. 否定法 33	
3. 肯定法 34	
4. 肯定法与否定法相结合 35	
2.6 常见聚合物的红外光谱的特征谱带及谱图解析 36	
1. 聚乙烯红外光谱的特征 37	
2. 聚丙烯(PP)红外光谱的特征 37	
3. 聚苯乙烯(PS)红外光谱的特征 38	
4. 聚乙酸乙烯酯红外光谱的特征 39	
5. 聚氯乙烯红外光谱的特征 40	
6. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇红外光谱的特征 40	
7. 天然橡胶的红外光谱特征 41	
8. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的红外光谱特征 42	
9. 聚酰胺红外光谱的特征 43	
10. 双酚A型环氧树脂的红外光谱的特征 43	
11. 聚甲基硅氧烷的红外光谱的特征 44	
12. 乙二醇和聚乙二醇红外光谱的特征 45	
13. 脲-甲醛树脂的红外光谱的特征 45	
14. 大豆脂肪酸的红外光谱特征 46	
15. 天然纤维素、乙基纤维素和醋酸纤维素的红外光谱特征 47	
16. 不饱和聚酯的红外光谱的特征 48	
2.7 聚合物红外光谱的分类表 48	
2.8 同位素置换法研究谱带归属 54	
2.9 低频振动 58	
2.9.1 600cm ⁻¹ 以下的伸缩、弯曲及	

扭转振动	58
2.9.2 纵向声学模式振动 (LAM振动)	58
2.9.3 氢键振动	59
2.9.4 晶格振动	59
2.9.5 缺陷引起的吸收	60
2.10 近红外光谱	61
参考文献	62
第三章 傅里叶变换红外光谱在高 分子结构研究中的应用	66
3.1 试验仪器及样品处理方法	66
3.1.1 傅里叶变换红外光谱仪	66
1. 有关的数学准备	66
2. 迈克耳逊干涉仪	67
3. 干涉图的傅里叶变换	68
4. 傅里叶变换红外光谱法的主要 优点	70
3.1.2 高分子样品的制备技术	71
1. 溶液测量	72
2. 薄膜法	73
3. 显微切片	73
4. 悬浮法	73
5. 卤化物压片法	73
6. 微量分析中的金刚石池采样 技术	74
3.2 计算机技术在高分子红外光谱研究中 的应用	75
3.2.1 差减光谱技术	75
3.2.2 计算机光谱分峰技术	77
3.2.3 定量分析	80
1. 定量分析原理	80
2. 子谱拟合法	82
3. 比例法测定混合物中组分的 光谱	83
4. 因子分析	85
3.3 高聚物的取向态结构及红外二向 色性	88
3.3.1 红外二向色性的原理	89
3.3.2 取向函数和二向色性比	90
3.3.3 取向度的测量及聚合物形变 研究	91
3.3.4 多肽的红外二向色性	95
3.3.5 取向的三向色性(Trichroic) 测量	96
3.3.6 动态红外线性二向色性	98
3.3.7 二维红外光谱图	99
3.4 高聚物样品的表界面结构 分析方法	101
3.4.1 透射光谱与光谱差减	102
3.4.2 衰减全反射	102
1. 内反射光谱法的原理	102
2. ATR要考虑的因素	103
3. ATR的应用	104
3.4.3 漫反射(DRS)红外光谱	108
1. 漫反射光谱法的基本原理	109
2. 仪器装置	109
3. 影响DRS的因素	110
4. 漫反射光谱在高聚物研究中的 应用	110
3.4.4 反射吸收光谱(RAS)	114
1. 光波在反射表面相干的直观分析及 数学处理	114
2. 反射吸收光谱法的实验技术	116
3. FTIR-RAS在涂层结构研究中的 应用	116
4. FTIR-RAS技术的近期研究	119
5. 漫反射装置测定金属丝表面的RAS 光谱	119
3.4.5 傅里叶变换红外光声光谱	120
1. 光声光谱的一般原理	121
2. FTIR光声光谱的特征	122
3. 光声光谱在聚合物结构研究中的 应用	123
3.4.6 几种红外光谱表面分析技术的 比较	128
3.5 FTIR在高分子结构研究中的 应用	130
3.5.1 高分子光谱的分离方法	131
1. 改变聚合温度分离出结构缺陷 光谱	131
2. 改变样品退火条件分离出构象 光谱	131
3. 通过改变测试温度分离构象 光谱	132

4. 改变外压分离构象光谱	132
5. FTIR研究中的同位素置换法	132
3.5.2 FTIR光谱在 高分子结构研究中的 应用实例	133
1. 通过端基分析计算数均 分子量	133
2. 聚合固化过程的红外分析	134
3. 高分子的化学变化	135
4. 共聚物结构分析	136
5. 立体构型的测量	137
6. 聚合物的构象及结晶形态的 测定	139
7. 聚合物支化度的测定	143
8. 聚合物共混的研究	144
9. 聚合物的分子间作用	147
3.5.3 温度、时间、电场、应力作用下 的高聚物的结构变化	148
1. 温度引起的结构变化及相形态 转变	148
2. 高聚物光谱与时间相关的 现象	149
3. 电场对聚合物结构的影响	152
4. 应力引起的光谱变化	153
参考文献	154
第四章 激光拉曼散射光谱法	160
4.1 拉曼散射光谱的基本概念	160
4.1.1 拉曼光谱与分子极化率的 关系	160
4.1.2 去偏振度	161
4.1.3 红外与拉曼光谱的区别	162
4.1.4 实验方法	164
1. 激光光源	164
2. 样品的放置方法	165
3. 计算机技术在拉曼光谱中的 应用	166
4.1.5 共振拉曼效应	168
1. 聚乙烯醇和碘的复合物	168
2. 热处理的聚氯乙烯	169
4.2 拉曼光谱在 高分子结构研究中的 应用	170
4.2.1 振动光谱的选择定则与高分子 构象	170
4.2.2 高分子的红外二向色性及拉曼去 偏振度	170
4.2.3 聚合物形变的拉曼光谱 研究	174
4.2.4 生物大分子的拉曼光谱 研究	176
1. 多肽和蛋白质	177
2. 核酸分子	177
4.2.5 液晶分子	180
4.2.6 拉曼光谱测定表面分子的 结构	181
4.2.7 普通拉曼光谱研究高分子样品 的局限性	182
4.3 傅里叶变换拉曼光谱	182
4.3.1 FT-Raman 实验装置	183
4.3.2 FT-Raman技术的特点	183
4.3.3 脉冲激光近红外FT-Raman 技术	185
4.3.4 FT-Raman微量探测技术	186
4.3.5 FT-Raman技术在生物材料中的 应用	186
4.4 表面增强拉曼散射	189
4.4.1 研究聚合物的SERS制样 方法	189
4.4.2 用SERS研究高分子在金属表 面的取向	191
4.4.3 用SERS研究界面化学	191
4.4.4 用SERS研究聚合物膜对金属 表面的防腐性能	194
参考文献	195
第五章 核磁共振波谱法	198
5.1 高分子溶液的核磁共振谱	199
5.1.1 核磁共振的基本概念	199
1. 核磁共振现象	199
2. 弛豫过程	200
3. 化学位移	202
4. 自旋偶合	203
5. 核磁共振的信号强度	204
6. 溶液NMR实验技术简介	205
5.1.2 质子核磁共振谱	206
1. 质子的化学位移与分子结构的 关系	206

2. 质子偶合常数与分子结构的 关系	207	中的应用	243
5.1.3 碳-13核磁共振谱	210	1. 同核 J 分辨谱	243
1. 碳谱的测定技术和它的特点	210	2. 异核 J 谱	246
2. 碳-13的化学位移	212	3. 异核位移相关谱	247
3. 碳-13化学位移计算的经验 公式	213	4. 同核位移相关谱	253
4. 碳-13与质子的偶合	215	5. 二维NOE谱及化学交换谱	258
5. 碳-13与杂原子的偶合	215	6. 二维INADEQUATE研究碳原子的 连接顺序	259
6. 碳-13的弛豫时间和分子结构	216	5.3.3 2D NMR谱测定蛋白质的三级 结构	260
7. 分子运动速度和弛豫时间	217	5.4 高分辨率固体核磁共振	263
5.1.4 溶液NMR谱在分子结构研究中 的应用	218	5.4.1 偶极去偶(DD)实验	263
1. 高聚物相对分子质量的测定	219	5.4.2 化学位移的各向异性	265
2. 高聚物混合物的化学组分	219	1. 化学位移各向异性基础及其表达 方式	265
3. 共聚物端基分布的测定	220	2. 化学位移各向异性对峰形的 影响	267
4. 乙烯基聚合物支化度分析	221	3. CSA的测定实验方法	267
5. 二烯烃聚合物的几何异构体	222	4. 在各种环境下的碳核的CSA	268
6. 头-尾(H-T)及头-头(H-H) 加成异构体	222	5. 分子慢运动对CSA的影响	269
7. 聚烯烃立构规整度及序列结构的 研究	223	6. 化学位移张量在结构研究中的 应用	270
5.2 核磁共振的脉冲序列设计	224	7. 静止样品2D NMR CSA研究超慢 分子运动	271
5.2.1 脉冲序列的设计	224	5.4.3 魔角旋转实验	272
5.2.2 测量弛豫时间的脉冲序列—— 反转恢复法	227	5.4.4 交叉极化	273
5.2.3 自旋-回波脉冲	229	1. 交叉极化的实验技术	274
5.2.4 双照射去偶脉冲序列	231	2. 交叉极化用作共振标识的 工具	275
1. 质子噪音去偶	231	3. 用CP分离迁移性不同物质的 碳谱	275
2. 偏共振去偶	232	5.4.5 固体高分辨 ^{13}C -NMR谱的基本 实验——MAS/DD/CP	275
3. 选择标量-自旋去偶	232	5.5 固体高分辨NMR谱在分子结构 研究中的应用	277
4. 门控去偶和反门控去偶	233	5.5.1 用固体NMR化学位移进行 构象分析	277
5.2.5 用极化转移脉冲序列增强 信号	235	1. 高分子构象的化学位移	278
1. 选择频率极化转移	235	2. 螺旋结构的化学位移	278
2. 全面极化	236	5.5.2 固体NMR谱研究交联体系	280
5.2.6 碳的多重性及连续性的 测定	236	1. 弹性材料	282
5.2.7 碳谱解析示例	238	2. 交联聚乙烯	285
5.3 二维核磁共振波谱学	241		
5.3.1 二维NMR谱概述	241		
5.3.2 二维NMR谱在分子结构研究			

3. 环氧树脂	286
5.5.3 NMR用于表面分析	286
5.5.4 多相聚合物体系的研究	290
5.5.5 高分子共混体系的 二维NMR	291
5.6 聚合物材料的NMR成像	293
5.6.1 NMR成像基础	293
5.6.2 NMR成像在高分子材料中的 应用	295
参考文献	296
第六章 高聚物荧光光谱法	300
6.1 基本原理	300
6.2 荧光测量	301
6.3 高聚物荧光光谱研究中的“探针” 与“标记”	302
6.3.1 激发态的单分子过程	302
6.3.2 激发态的双分子过程	303
6.4 荧光光谱在高聚物研究中的应用 实例	304
6.4.1 高分子在溶液中的形态 转变	304
6.4.2 高分子共混物的相容性和相 分离	305
参考文献	306
第七章 X射线光电子能谱	308
7.1 基本原理	308
7.2 实验技术	309
1. 实验装置	309
2. 样品处理	309
3. 谱图的能量校正	310
4. 本底的扣除和重叠峰的解叠	310
7.3 信息内容	311
7.3.1 表面信息	311
1. 样品表面的元素成分	311
2. 原子内壳能级电子峰的强度	311
3. 化学位移	311
4. 振激伴峰	312
5. 多重分裂	312
6. 俄歇电子峰	313
7.3.2 深度剖面信息	313
1. 比较不同能级光电子峰的动能的 相对强度	313
2. 改变光电子发射角	313
3. 氩离子刻蚀	314
7.4 应用实例	314
7.4.1 从结合能和光电子峰的相对强度 获取信息	315
1. C(1s)结合能	315
2. N(1s)结合能	315
3. 金属及其氧化物的光电子峰的化学 位移	316
4. 振激伴峰的应用	316
5. 价带峰	316
6. XPS峰相对强度的计算	317
7.4.2 高分子材料的表面结构	318
1. 表面老化	318
2. 等离子聚合反应	319
3. 共聚物表面元素富集及抗血凝材 料的表面结构	319
4. 表面吸附物的分子取向	321
5. 表面配位化学反应	322
7.5 结语	324
参考文献	324

第一章 电磁辐射与光谱学

在详细地介绍用于高分子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]。对于高分子结构研究来说，主要考虑吸收光谱。

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，沿 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。

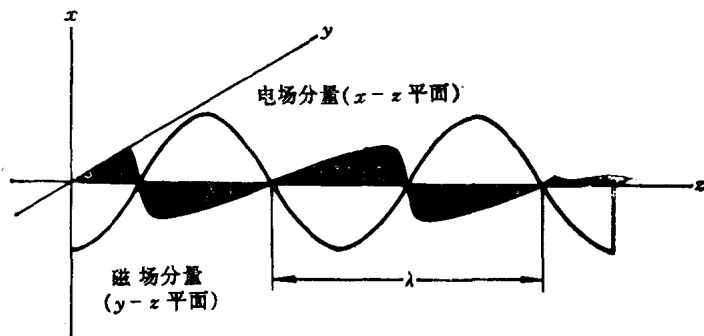


图 1-1 平面偏振电磁辐射的电场分量和磁场分量

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^[2]。

1.2 电磁辐射与分子的相互作用

所有的光谱的测量都决定于粒子（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 R^{kn} 的量来给其数值的。跃迁矩是一个矢量,由下式定义

$$R^{kn} = \langle \Psi_k^* | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle \quad (1-1)$$

其中 $\hat{\mu}$ 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,而 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 的几率,可表达为

$$P_{kn} = B_{kn} \rho(\nu_{kn}) \quad (1-2)$$

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

$$B_{kn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R^{kn}|^2 \quad (1-3)$$

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 可由下式表示

$$\Delta E = hc/\lambda \quad \text{或} \quad \lambda = hc/\Delta E \quad (1-4)$$

式中的能量以电子伏特 (eV) 表示, $1\text{eV} = 1.6023 \times 10^{-19}\text{J}$, h 是普朗克 (Planck) 常数, $h = 6.625 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$, 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 ($\text{\AA}$)、纳米 (nm) 和微光 (μm), 它们各自为 10^{-8} , 10^{-7} 和 10^{-4} 厘米 (cm)。

波长的倒数 $1/\lambda$ 与能量成正比, 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。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。

(a) 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 5~100 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, 将在第五章中更详细地讨论。四极共振波谱检测出核自旋能级的分裂, 这种分裂是由于某些核中不对称的电荷分布与一个电场梯度相互作用而产生的。

(b) 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 回路产生的。通常是用波导 (圆形或矩形截面的空心管) 传输, 而不是用导线传输。实验一般在 9 500 MHz 或 12 000 MHz 下操作。

(c) 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。大多数这种跃迁也存在于微波区域, 而那些较轻的分子, 如 HCl, HF 等则发生在远红外区。

(d) 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。振动光谱的基本原理及傅里叶变换红外光谱在分子结构研究中的应用将分别在第二、第三章中介绍。

(e) 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。激光拉曼光谱在分子结构研究中的应用, 将在第四章中介绍。

(f) 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

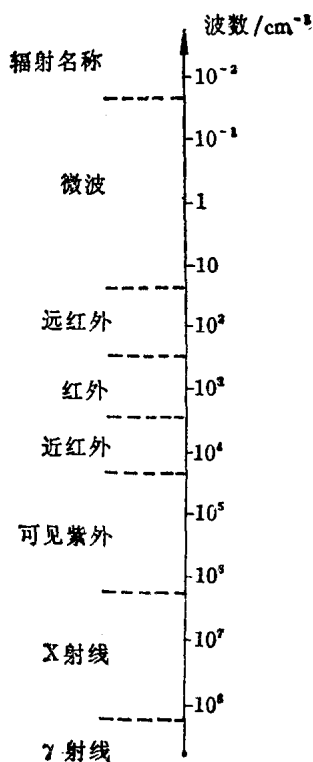


图 1-2 各种电磁辐射的波数范围

8 000~4 000 Å, 4 000~1 800 Å和1 800~50 Å的极限范围。

(g) 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。所谓X射线即高能、短波的光子, 其波长为十分之几埃到几埃。最终, 该离子将俘获一个电子。

X射线在化学分析中的应用可以有好几种方法。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, 而其强度则正比例于受激原子的数目。因此, 这种发射法可用于定性及定量分析工作。可用电子直接轰击物质(直接发射分析法和电子探针微分析法), 或者用波长较短的X射线辐照物质(荧光分析法)的方法来激发。

X射线分析的第二种方法: 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。

应用X射线做分析工作的第三种方法是利用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, 但在实际上常用于晶相的定性鉴定。X射线衍射法可用来研究结晶聚合物的结晶度、晶粒的大小、取向及原子在晶胞中的位置。

如前所述, 当X射线射击在物体上时, 可能逐出电子。如果所用X射线为单能射线, 则逐出之电子的动能决定于电子结合能和X射线光子能量之差。如果测出了被逐出电子的动能, 则可算出电子的结合能。因为在原子外层区域里, 电子的结合能依赖于其化学环境, 故这种方法能用于分析元素的氧化态和化学结合情况, 通常被称为X射线光电子能谱法(英文简称XPS), 或电子散射化学分析法(英文简称ESCA)。这种分析方法主要适用于表面分析, 因为被逐出的电子易于被薄层固体阻挡。它在高聚物表面、界面结构研究中有重要作用。这些将在第七章中予以详细讨论。

(h) γ 射线或穆斯堡尔(Mössbauer)波谱: γ 射线涉及到原子核内部的能级变化。当人们发现, γ 射线的发射和吸收能够以无反冲方式发生, 主要是 Fe^{57} 和 Sn^{119} 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。这种仪器近来已用于验证广义相对论。实验室中, 穆斯堡尔波谱主要用于含铁化合物的研究。在 γ 射线区域中能量是很大的, 范围从 $8 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{eV}$ 。

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及拉曼散射光谱, 以及X射线光谱。

高聚物样品由于其相对分子质量大而又多分散性, 其结构分析的基本原理与小分子化合物相似。但由于高聚物的结构复杂, 往往须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, 以及由X射线作激发源的光电子能谱。

参 考 文 献

- [1] H. H. Willard, L. L. Merritt, JR., J. A. Dean, F. A. Settle, JR., Instrumental Methods of Analysis, Sixth Ed., D. Van Nostrand Company, New York, 1981

- [2] R. S. 狄拉果著, 游效曾等译, 《化学中的物理方法》, 高等教育出版社, 1991
- [3] M. W. 汉纳著, 曾成、王国雄等译, 《化学量子力学》, 江苏科技出版社, 1980
- [4] 梁映秋, 赵文远, 《分子振动和振动光谱》, 北京大学出版社, 1990
- [5] 吴国祯, 《分子振动光谱学基础》, 化学工业出版社, 1990

第二章 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象,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高分子结构分析最成熟的分析手段之一^[4,5,6]。

2.1.1 双原子分子振动模型

如第一章中所讨论的,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作简谐振动。



图 2-1 由弹簧联结的两个质点的平衡位置的位移

按照经典力学,简谐振动服从虎克定律,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

$$F = -kx \quad (2-1)$$

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, $F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}$, 则

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

式(2-2)的解为

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (2-3)$$

A 是振幅(即 x 的最大值), ν 为振动频率, t 是时间, ϕ 是相位常数。

将式(2-3)对 t 求两次微商, 再代入式(2-2), 化简即得

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-4)$$

用波数表示时, 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 $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$

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)计算之。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

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1 \times 12}{1 + 12} = 0.92 \\ k_{\text{C-H}} &= 5 \times 10^{-8} \text{ N} \cdot \text{\AA}^{-1} \\ \tilde{\nu} &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{5}{0.92}} = 3000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

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

$$\left[\frac{-\hbar}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi = E\psi \quad (2-8)$$

解为

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar c \tilde{\nu} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-9)$$

式中 $v=0, 1, 2, 3\cdots$ 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。其势能曲线如图2-2所示。

按照非谐振子的势能函数求解薛定谔方程, 体系的振动能级为

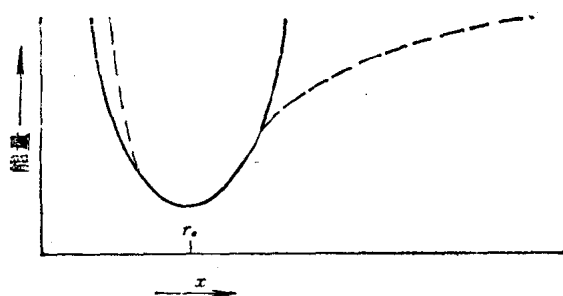
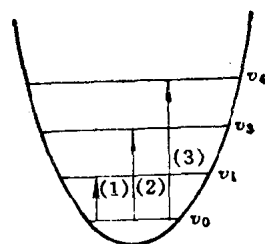


图 2-2 势能 E 与距离 x 的图
(A) 谐振子 (实线) (B) 非谐振子 (虚线)



相当于谐振子中正则模型的振动状态

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2hc\tilde{\nu} + \dots \quad (2-10)$$

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

多原子分子振动比双原子要复杂得多。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尔坐标来描写，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2-3所示：



图 2-3 水分子的简正振动

又如二氧化碳是三原子线型分子，它有 $3N-5=4$ 个简正振动，如图2-4所示。