

21世纪复旦大学研究生教学用书



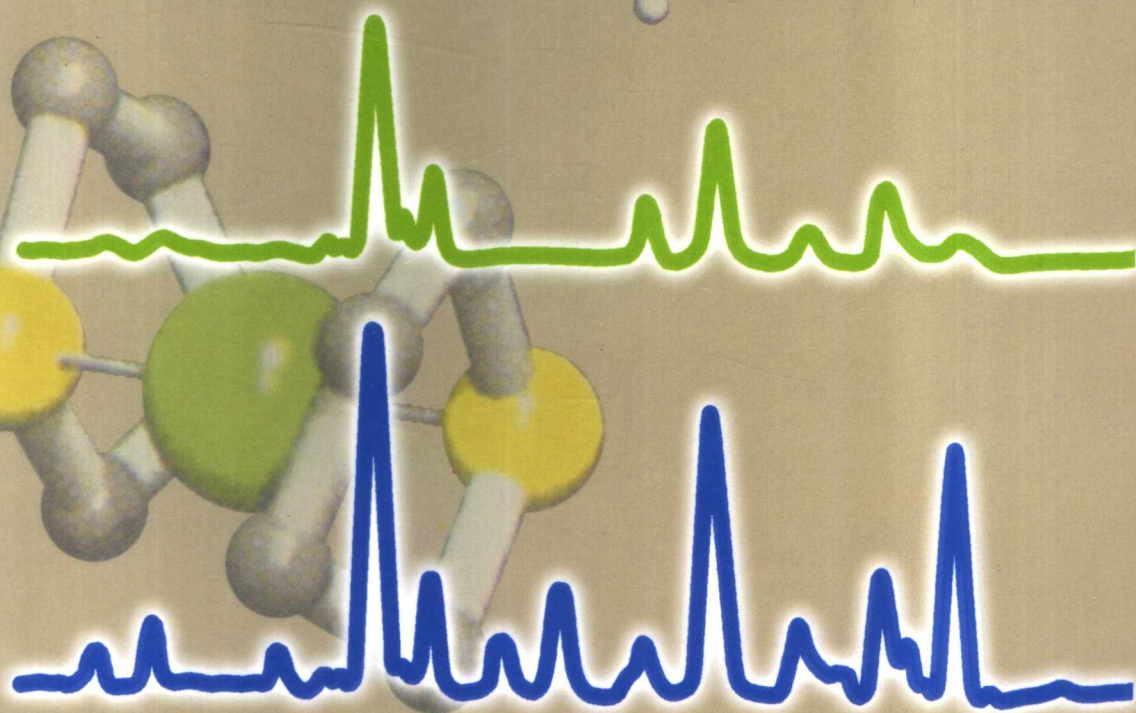
高等结构分析

(第二版)

马礼敦 主编



復旦大學出版社



21 世纪复旦大学研究生教学用书

高等结构分析

(第二版)

马礼敦 主编

复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高等结构分析(第二版)/马礼敦主编. —上海:复旦大学出版社,
2006.5

ISBN 7-309-03217-9

I. 高… II. 马… III. ①波谱分析②光谱分析 IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 033666 号

高等结构分析(第二版)

马礼敦 主编

出版发行 **复旦大学出版社** 上海市国权路 579 号 邮编 200433
86-21-65642857(门市零售)
86-21-65118853(团体订购) 86-21-65109143(外埠邮购)
fupnet@fudanpress.com http://www.fudanpress.com

责任编辑 秦金妹
总编辑 高若海
出品人 贺圣遂

印刷 上海复文印刷厂
开本 787 × 1092 1/16
印张 40
字数 998 千
版次 2006 年 5 月第二版第三次印刷
印数 4 001—7 100

书号 ISBN 7-309-03217-9/O · 286
定价 60.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

内 容 提 要

本书是作为理工科化学类研究生的学位基础课“高等结构分析”的配套教材编写的。本书较深入地介绍了进行化学结构分析的几类主要方法,包括核磁共振、顺磁共振、红外光谱、可见紫外光谱、拉曼光谱、X射线吸收精细结构光谱、X射线单晶衍射、X射线多晶衍射、有机质谱、显微分析技术和表面分析技术。每种方法都阐述了其基本原理、实验仪器、可测量得到的物理参数及由此获得结构数据的方法,还列举了这些方法的应用实例。除以上基本内容外,尚介绍了方法的一些最新发展及为掌握方法而设计的一些实验。读后可以初步掌握以上各种结构分析方法的基本原理、实验方法、解谱过程并了解如何应用,可满足研究生在研究工作中进行结构分析的基本需要。本书不仅可作为结构分析课程的教材,还可作为进行结构分析的参考书。

第二版除了新增“可见紫外光谱”、“表面结构分析”两章之外,电子显微镜一章扩展成为显微分析技术,增加了光学显微术、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等内容,其余九章也都作了修改补充。

编辑出版说明

21 世纪,随着科学技术的突飞猛进和知识经济的迅速发展,世界将发生深刻变化,国际间的竞争日趋激烈,高层次人才的教育正面临空前的发展机遇与巨大挑战。

研究生教育是教育结构中最高层次的教育,肩负着为国家现代化建设培养高素质、高层次创造性人才的重任,是我国增强综合国力、增强国际竞争力的重要支撑。为了提高研究生的培养质量和研究生教学的整体水平,必须加强研究生的教材建设,更新教学内容,把创新能力和创新精神的培养放到突出位置上,必须建立适应新的教学和科研要求的有复旦特色的研究生教学用书。“21 世纪复旦大学研究生教学用书”正是为适应这一新形势而编辑出版的。

“21 世纪复旦大学研究生教学用书”分文科、理科和医科三大类,主要出版硕士研究生学位基础课和学位专业课的教材,同时酌情出版一些使用面广、质量较高的选修课及博士研究生学位基础课教材。这些教材除可作为相关学科的研究生教学用书外,还可供有关学者和人员参考。

收入“21 世纪复旦大学研究生教学用书”的教材,大都是作者在编写成讲义后,经过多年教学实践、反复修改后才定稿的。这些作者大都治学严谨,教学实践经验丰富,教学效果也比较显著。由于我们对编辑工作尚缺乏经验,不足之处,敬请读者指正,以便我们在将来再版时加以更正和提高。

复旦大学研究生院

本书编著人员

主 编

马礼敦

作 者

(按章序排列)

马礼敦 邵倩芬 陈士明 黄月芳

王 荔 唐 浩 姚文华 胡耀铭

施国顺 陈鸣琴 李 莉 杨新菊

前 言

本教材是为复旦大学化学类各个专业研究生必修的学位基础课“高等结构分析”编写的。

追忆起来,“高等结构分析”课程开设已有 17 年。还在 20 世纪 80 年代中期,复旦大学利用世界银行第一个高教贷款项目购置了一批结构分析仪器,为了使这些仪器能够很好地为全校各个系、各个专业的科学研究服务,就将这些仪器集中建立了分析测试中心,并从化学、生物、物理等系抽调了一些在结构分析中有一定造诣的教师及技术人员到中心管理和应用这些仪器。这些仪器在当时多数属于新型和高水平的,是化学、材料、生物、物理等领域进行结构分析所必需的。分析测试中心的教师们觉得如能让这些仪器在为分析测试、为科学研究服务的同时,也能够为正在发展的复旦大学的研究生教育服务,则必能更好地发挥这些仪器的作用,有助于提高研究生的教育质量。研究生是科学研究的生力军,他们在研究中往往需要作结构分析。他们在本科时虽然已学过仪器分析,但主要是元素成分分析,结构分析却读得不多。如果他们能够懂得这些结构分析仪器的原理、了解实验方法及可解决的问题,并有一定的实践经验和分析处理数据的能力,则必然会有助于他们的研究。由于研究生院和中心领导的鼓励和支持,在当时的中心副主任郭时清教授的领导下,在动员教师备课、安排学生实验机时、如何预防学生损坏仪器及解决仪器实验费用等方面克服了很多困难,此课程于 1985 年首次开出,有来自化学、材料、生物、原子能系等多方面的学生,获得了预期的良好反映。学生和他们的指导教师都感到学了此课程的学生们的科研能力有所提高,在科研中的思路较宽,能在研究中用这些技术,并能较好地运用得到的谱图和数据。一些已赴国外进一步学习或工作的毕业生,回校时也曾表示此课程使他们受益匪浅,有利于进一步学习和工作。课程受到欢迎,选修的学生越来越多,为此曾在校研究生教学经验交流会上作了介绍。

此课程开设 17 年来,在实践中,依据学生及教师的意见,不断改进,充实内容。1996 年,此课程被正式定位为化学类所有研究生必修的学位基础课,确定了本课程是在本科的仪器分析和结构分析的基础上的高一等的结构分析课程,包含主要的常用结构分析方法,并坚持讲课和实验并重的原则。对各种结构分析方法应讲明方法的基本原理、实验仪器的主要构造、数据分析方法、如何在各方面应用、当前的发展及实验要求。对于在本科中已学过一些的方法,则应介绍得更深,更高一些;对在本科中没学过的内容,则从入门开始。

由于没有适合于上列课程的教材,研究生院曾多次要求我们组织编写,1996

年,分析测试中心领导决定组织力量按上述要求自编教材。考虑到教材的应用前景,内容应比上课讲授的更丰富,更完整,当时的测试中心副主任肖斐教授组织了编写小组,并共推马礼敦教授为主编。自开始编写以来,书稿已以讲义的形式为4届同学所用,在广泛听取意见的基础上四易此稿。不过,由于各种条件的限制,本教材目前还是不够完美、不够充分的,甚至错误之处也在所难免,希望读者能够指出,以便今后改正。

本教材包括了波谱分析方法、光谱分析方法、X射线衍射及电子显微镜等四类九种常用的结构分析方法。分别由讲授这些方法的教师编写,以期充分发挥各人的专长与特点,使教材体现出较高的水平。也正因为如此,各章风格及内容侧重不可避免地会有所不同。本书由马礼敦主编,其中第一章绪论及第九章X射线多晶体衍射由马礼敦编写,第二章核磁共振波谱由邵倩芬编写,第三章电子顺磁共振波谱法由陈士明编写,第四章红外吸收光谱由黄月芳编写,第五章拉曼光谱由姚文华编写,第六章有机质谱由胡耀铭编写,第七章X射线吸收精细结构光谱由施国顺、马礼敦编写,第八章X射线单晶衍射结构分析由陈鸣琴编写,第十章透射电镜与扫描电镜由李莉编写。

本书的编撰一直是在研究生院的领导和支持之下,在分析测试中心历届领导的组织和督促之下及化学系等兄弟院系的合作和鼓励下进行的,在此谨致谢意。

编 者

2002年4月

再版前言

本书第一版出版于2002年。第一次印刷两千册在不到一年的时间里即售罄,第二次印刷后也销售迅速,需要再印。本书出版4年来,评价较好,得过一次二等奖。承众多读者关爱,除给以赞扬和鼓励外,还提出了一些意见与建议,认为:在内容上缺少了当前结构分析的一个重要方面,即表面结构分析;在显微结构分析方面,只写了电子显微镜,未包括光学显微术、扫描探针显微术等手段;另外,本书的主要内容是各种光谱,从无线电波至X射线的整个电磁波谱都能与物质发生作用,产生各种不同的光谱,用来研究不同层次与方面的物质结构,本书叙述了从核磁共振到X射线光谱和衍射的各种方法,唯独缺少了可见紫外光谱这一研究分子的外层电子结构的重要方法,这些内容均需补充。为此,决定对本书进行修改补充,出第二版。

本次修改着重在补充前述的3个方面。由杨新菊撰写了第十二章表面结构分析,王荔、唐浩、马礼敦撰写了第五章可见紫外光谱,李莉扩展了电子显微镜一章,章名也改为显微分析技术,其中扫描探针显微镜部分的撰写还有杨新菊的参与。内容有较大修改补充的还有第一章绪论、第二章核磁共振波谱、第八章X射线吸收精细结构光谱、第十章X射线多晶体衍射等。其他各章也均有修改和补充。各位作者当前工作都十分繁忙,但他们放弃了休息,利用节假日、周末完成了本书的撰写和修改。

本书的作者多数在相关领域的服务、教学、科研第一线工作了数十年,累积有丰富的经验,这是本书的基础。本书还引用了大量的文献、其他作者的工作,正是他们的努力,才发展了方法、扩展了应用。这些出色的工作使本书的内容更丰富、更充实,必将有助于读者更好地了解和掌握本书的内容。在此,谨向这众多文献的作者致敬及致谢。

本书的修改和第二版的问世是在复旦大学出版社的支持与鼓励下进行的,还得到了复旦大学研究生院的领导和帮助,特别要提到的是本书有关编辑、校对、排版和出版人员,正是由于他们的督促、他们的认真负责、一丝不苟,才保证本书的出版得以高质量地完成,谨向他们致以由衷的谢意。

今年,是我们的母校——复旦大学的百年诞辰。我们,复旦大学的学生和校友,已在复旦大学学习工作了数十年,感谢学校、老师对我们的辛勤教育,为我们创造的良好工作环境。我们努力了,我们还要继续为人民服务。谨以此书作为我们向学校和老师们的汇报;作为向百年校庆的献礼。

全体作者

2005-10-29

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 结构分析的意义	1
第二节 结构分析的内容与方法	1
一、结构分析的内容	1
1. 分子与晶体结构	2
2. 电子结构	3
3. 聚集态结构	3
二、结构分析的方法	4
第三节 波与物质的相互作用	4
一、各种实验结构分析方法的一般过程	4
二、波与物质的相互作用	5
1. 概述	5
2. 波的散射	5
3. 波的吸收	6
4. 波的发射	7
5. 波的衍射	7
6. 波热转换	8
7. 波的折射与反射	8
第四节 不同能段的波与物质结构的关系	8
一、低能段	8
1. 射频波	8
2. 微波	9
二、中能段	10
1. 吸收光谱	10
2. 发射光谱	12
3. 拉曼光谱	16
三、高能段	16
1. X射线波段	16
2. γ 射线波段	18
四、电子与物质的相互作用	19
参考文献	20
第二章 核磁共振波谱	21
第一节 引言	21

第二节 核磁共振中的一些基本知识	22
一、基础知识	22
二、脉冲 Fourier 变换核磁共振(PFT NMR)的基本原理	26
三、磁化强度在磁场里的运动(章动和旋进)	28
四、磁化矢量在磁场里的运动方程——Bloch 方程	29
五、核磁共振谱仪	30
第三节 核磁共振氢谱	31
一、化学位移	31
二、耦合常数	33
第四节 简单积算符	34
一、预备知识	35
二、简单积算符	37
第五节 自旋回波	41
第六节 ^1H 与 ^{13}C 的耦合及极化转移	44
一、 ^{13}C - ^1H 耦合及去耦	44
二、两个重要的极化转移实验(INEPT 与 DEPT 及谱编辑实验)	47
1. 基本的 INEPT 实验	48
2. 重聚 INEPT	49
3. DEPT 实验	50
第七节 弛豫	51
一、概论	51
二、两种弛豫	53
三、不同弛豫机制的区别	54
第八节 二维核磁共振	55
一、概述	55
二、常用的同核二维实验(COSY, DQF-COSY, TOCSY, NOESY, 2D-INADEQUATE)	57
三、异核二维谱实验(HETCOR, HMQC, HMBC, HSQC)	64
第九节 固体核磁共振	70
一、预备知识	70
二、固体宽谱	71
三、固体高分辨 NMR	75
四、四极核的固体高分辨 NMR	82
第十节 脉冲梯度场	85
一、有关梯度场实验中的一些基本概念	85
二、用梯度场来测定自扩散系数	86
三、梯度场在二维核磁共振实验中的应用	87
第十一节 核磁共振新进展	90
一、核磁共振成像——NMR Imaging (MRI)	90
二、多维(即三维和四维)核磁共振技术	91

三、MAS-J-HMQC 实验	92
四、二维扩散排序谱(DOSY)	93
五、最新进展的 TROSY (Transverse Relaxation Optimized Spectroscopy) 实验	93
第十二节 实验	95
实验一 液体高分辨率 ^1H NMR 谱	98
实验二 液体高分辨率 ^{13}C NMR 谱及 DEPT 谱	99
实验三 $2\text{D } ^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 实验(带脉冲梯度场)	100
实验四 灵敏度增强的 HSQC 实验	100
实验五 固体高分辨 ^{13}C CP/MAS 实验步骤	102
实验六 弛豫时间常数 T_1 的测定	103
参考文献	104
 第三章 电子顺磁共振波谱法	106
第一节 引言	106
一、EPR 的发展	106
二、EPR 的研究对象	107
第二节 基本原理	108
一、物质的磁性	108
二、磁场和磁矩	108
三、电子自旋磁矩	109
四、共振条件	110
五、线宽、线型和弛豫	110
1. 线宽	110
2. 自旋弛豫	111
3. 线型	112
六、 g 因子	114
1. g 因子概念	114
2. g 因子的测定	115
七、超精细结构	116
1. 超精细相互作用	116
2. 超精细谱线	118
八、自旋浓度	121
第三节 仪器和方法	122
一、微波系统	122
1. 微波及其特点	122
2. 微波器件	123
二、磁铁系统	125
1. 电磁铁	126
2. 磁场的选择	126

3. 磁场的技术要求	126
4. 磁铁电源	127
5. 磁场测量	128
三、谐振腔	128
四、场调制和信号检测系统	130
五、波谱仪的主要技术指标	130
1. 灵敏度	130
2. 分辨率	130
3. 稳定性	131
六、实验技术	131
1. 样品制备	131
2. 仪器工作参数的选择	132
第四节 应用	134
一、稳定性顺磁物质的直接检测	135
1. 有机自由基的研究	135
2. 催化剂的研究	137
二、自旋捕获法——高活性自由基的检测	139
1. 原理和方法	139
2. 自旋捕获技术的应用	140
3. 其他方法	141
三、自旋标记法和自旋探针法——逆磁性物质的 EPR 研究	141
1. 自旋标记法	141
2. 自旋探针法	142
第五节 EPR 进展	145
一、电子-核双共振	146
二、电子-电子双共振	149
三、电子-核-核三共振	150
四、时间域电子顺磁共振	152
第六节 实验	154
实验一 EPR 波谱仪的工作参数选择及其性能检测	154
实验二 EPR 波谱参数的测量	158
实验三 Fremy 盐 EPR 谱的检测及理论模拟	159
参考文献	162
第四章 红外吸收光谱	166
第一节 红外吸收光谱的发展	166
第二节 红外吸收光谱的基本原理	167
一、红外吸收光谱的形成及红外区的分类	167
二、双原子分子的转动光谱(AB 型)	168
三、双原子分子的振动光谱	170

四、多原子分子的振动-转动光谱	171
1. 简正振动的数目	171
2. 多原子分子的振动-转动光谱	172
五、红外吸收光谱获得的条件	173
第三节 红外光谱仪器	174
一、双光束红外分光光度计(色散型)	174
二、Fourier 变换红外光谱仪	175
1. Fourier 变换红外光谱仪的构成	175
2. 工作原理	175
3. Fourier 变换红外光谱的数学表达式	176
4. Fourier 变换红外光谱仪的主要优缺点	177
第四节 红外吸收光谱的应用	178
一、红外吸收光谱与分子结构的关系	178
1. 分子振动的分类	178
2. 各官能团的吸收频率	179
3. 影响基团频率变动的几个因素	182
二、红外光谱的定性分析	186
1. 红外光谱定性分析的优点	186
2. 谱图的测绘	187
3. 谱图解析	187
三、红外光谱的特殊附件及应用	191
1. 反射技术及应用	191
2. 光声光谱 PAS 及应用	195
3. 催化剂吸附态的原位红外光谱测绘技术及应用	197
四、红外光谱的定量分析	200
1. 定量分析原理	200
2. 定量分析方法的介绍	201
第五节 Fourier 变换红外光谱新技术与新发展	202
一、Fourier 变换红外光谱联用技术	202
1. 气相色谱与红外光谱联用(GC/IR)	202
2. 超临界流体色谱与红外光谱联用(SFC/IR)	204
3. 高效液相色谱与红外光谱联用(LC/IR)	205
二、显微红外光谱法	206
1. 红外显微镜原理和仪器结构	206
2. 显微红外光谱的应用举例	207
三、Fourier 变换红外光谱的光纤技术	208
1. 光纤与 FTIR 光谱联用的优点	208
2. 红外光导纤维举例	209
四、同步辐射红外光源的应用	211
第六节 实验	212

实验一 FTIR 光谱仪的性能检验及红外光谱的常规测试	212
实验二 用红外光谱的特殊附件测定样品	217
实验三 红外光谱分析未知样品	218
参考文献	219

第五章 可见紫外光谱	220
第一节 可见紫外光谱原理	220
一、可见紫外光谱与分子中的电子能级	220
1. 可见紫外光谱与解释	220
2. 分子轨道理论	225
3. 晶体场理论和配位场理论	228
二、可见紫外吸收光谱法	231
1. 光的吸收	231
2. 有机化合物的吸收光谱	232
3. 无机化合物的吸收光谱	236
三、可见紫外荧光及磷光光谱法	239
1. 荧光和磷光与物质结构的关系	239
2. 荧光与环境	242
第二节 可见紫外光谱仪	243
一、可见紫外光谱仪的基本组成	243
二、可见紫外光谱仪的部件简介	244
1. 光源	244
2. 单色器	246
3. 样品室	249
4. 检测器	250
5. 显示与数据处理系统	252
三、可见紫外光谱仪的分类及介绍	253
1. 可见-紫外分光光度计的类型	253
2. 介绍几种紫外可见光谱	255
四、可见紫外光谱仪的发展	257
1. 分光光度计的进展	257
2. 荧光光谱仪的发展	258
第三节 可见紫外光谱的应用	259
一、在纳米材料研究中的应用	259
1. 催化剂活性组分与载体间的相互作用	259
2. 含有 BaMoO_4 纳米粒子的反胶束溶液与罗丹明 $\text{B}(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3)$ 的 相互作用	260
二、在胶体界面研究中的应用	262
1. 不同直径微球构成的胶体晶体的紫外可见吸收光谱	262
2. 反重力自组装聚苯乙烯微球模板的透光率	263

三、在催化研究中的应用	263
四、在非晶态玻璃材料研究中的应用	263
五、在配位化学研究中的应用	264
六、在生命科学研究中的应用	265
七、在环境科学研究中的应用	269
八、在药物研究中的应用	270
第四节 实验	272
实验一 有机化合物的紫外可见吸收光谱	272
实验二 化合物和结构鉴定	273
实验三 络合物的配位数与稳定常数的测定	277
参考文献	279
第六章 拉曼光谱	282
第一节 引言	282
第二节 拉曼光谱原理	282
一、光散射	282
二、拉曼光谱的经典解释	284
三、拉曼散射的选择定则	285
1. 经典解释	285
2. 量子解释	289
四、拉曼散射的偏振特性	290
五、分子振动的基本理论	293
1. 简正振动	293
2. 对称性的考虑	297
第三节 实验仪器	300
一、仪器组成	300
二、激光器	300
三、样品装置	302
四、单色器	302
五、检测和记录系统	304
六、控制及数据处理系统	304
七、拉曼位移的单位	305
八、拉曼光谱的测量要求	305
九、仪器性能	305
第四节 应用示例	306
一、在有机化学中的应用	306
二、在无机化学中的应用	308
三、在分析化学中的应用	308
四、表面增强拉曼光谱	309
五、拉曼光谱在高分子材料中的应用	310

六、拉曼光谱在生物学中的应用	311
七、拉曼光谱在物理学中的应用和研究	314
1. 半导体	314
2. 超晶格与薄膜类材料	314
第五节 拉曼光谱的技术进展	316
第六节 实验	320
实验一 斯托克斯和反斯托克斯-拉曼光谱测量	320
实验二 CCl_4 拉曼散射的偏振特性测量	320
实验三 拉曼光谱测定同位素	321
参考文献	322
第七章 X 射线吸收精细结构光谱	323
第一节 前言	323
第二节 X 射线吸收光谱	324
一、X 射线吸收精细结构	324
二、产生 XAFS 的物理机制	325
1. 低能 XANES	325
2. EXAFS	326
3. XANES	327
第三节 实验方法	328
一、同步辐射 XAFS 装置	328
二、实验室 XAFS 装置	329
三、各种 XAFS 实验技术	329
1. 荧光法 XAFS 技术	330
2. 电子产额与表面 XAFS 技术 (SEXAFS)	330
3. 衍射反常散射精细结构 (diffraction anomalous fine structure, DAFS)	330
4. 轻元素的 XAFS 技术	331
5. 能量色散 EXAFS 技术	331
第四节 EXAFS 的表达式及数据处理	332
一、EXAFS 的表达式	332
二、EXAFS 的数据分析	333
1. $\chi(k)$ 的获得	333
2. 结构数据的获得	335
第五节 XAFS 的应用	337
一、XAFS 技术在催化剂结构研究中的应用	337
二、XAFS 在表面科学中的应用	342
三、XAFS 技术在生命科学中的应用	343
四、XAFS 技术在材料科学中的应用	344
五、在环境科学中的应用	346
六、在电化学中的应用	347