

(第二版)

有机波谱分析

孟令芝 龚淑玲 何永炳 编著



全国优秀出版社
武汉大学出版社

363

M363

(第二版)

孟令芝 龚淑玲 何永炳 编著

武汉大学出版社

111287/06

图书在版编目(CIP)数据

有机波谱分析/孟令芝,龚淑玲,何永炳编著. —2版. —武汉:武汉大学出版社,2003.9

ISBN 7-307-03853-6

I. 有… II. ①孟… ②龚… ③何… III. 有机分析:波谱分析 IV. O657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 032926 号

责任编辑:谢文涛 责任校对:程小宜 版式设计:支 笛

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:wdp4@whu.edu.cn 网址:www.wdp.whu.edu.cn)

印刷:华中科技大学印刷厂

开本:787×1092 1/16 印张:21.125 字数:495千字

版次:1997年3月第1版 2003年9月第2版

2003年9月第2版第1次印刷

ISBN 7-307-03853-6/O·275 定价:30.00元

版权所有,不得翻印;凡购我社的图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换。

内 容 提 要

本书自 1997 年第一版出版发行以来,被多所高等院校和科研单位用作本科生、研究生的教材或参考书。

本书第二版是武汉大学教材建设十五规划和面向 21 世纪教学内容改革的研究成果。全书共八章。电磁辐射与谱学基础、有机质谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、红外与拉曼光谱、紫外与荧光光谱、谱图综合解析、X 射线光电子能谱。书中分别论述了电磁辐射与物质量子化能态间的相互作用、各谱学的基本原理及实验方法,详细阐述了有机化合物结构与各谱特征信息之间的关系及各谱在化合物结构鉴定中的应用。

书中收录了大量化合物的谱图和数表,并以典型实例阐明谱图解析及化合物的结构推导。突出理论联系实际,提高独立或综合运用谱学技术解决实际问题的能力。该书还对新的实验技术如 ESI-MS, G(L)C-MS, 3DNMR, ATR, TRS, 2DIR 和同步荧光光谱技术等及其应用进展也作了扼要介绍。各章后附有习题。

本书可作为高等院校化学、生物化学、医药、石油化工等专业高年级本科生及研究生的教材和教学参考书,也可供从事化学、生物化学、医药、石油化工等相关研究人员参考。

第二版前言

《有机波谱分析》自 1997 年出版发行以来,已印刷 4 次,被多所高等院校和科研单位用作本科生、研究生的教材或参考书。

本书的第二版是在经过五年教学实践的基础上,广泛征求意见、进行文献检索和集体讨论后精心编写的。该书除保留第一版对波谱学理论进行一般描述,详细阐述化合物结构与波谱特征信息之间的关系及各谱在化合物结构鉴定中的应用等特点外,还增加了电磁辐射与谱学基础、X 射线光电子能谱及荧光光谱等。它是武汉大学教材建设十五规划和面向 21 世纪教学内容改革的研究成果。

第二版共分八章。包括:电磁辐射与谱学基础、有机质谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、红外与拉曼光谱、紫外与荧光光谱、谱图综合解析和 X 射线光电子能谱。该书在论述了电磁辐射与物质量子化能态间的相互作用及各谱学的基本原理的基础上,针对一般化学及相关工作者的需要,突出理论联系实际,提高独立或综合运用谱学技术解决实际问题的能力。该书还对新的实验技术如 ESI-MS, G(L)C-MS, 3DNMR, ATR, TRS, 2DIR 和同步荧光光谱技术等及其应用进展也作了扼要介绍,应用涉及有机化学、高分子、材料、分子识别及分子自组装、生物大分子等。各章后附有习题。本书可作为高等院校化学、生化化学、医药、石油化工等专业高年级本科生及研究生的教材和教学参考书,也可供从事化学、生物化学、医药、石油化工等相关研究人员参考。

本书在编写过程中,参考了一些相关的专著、教材和谱图集,受益匪浅。主要参考资料已列于各章节后和书后。本书还得到了武汉大学教务部、武汉大学化学与分子科学学院教学指导委员会的资助和支持,本院实验中心的胡翎、吴晓军为本书提供了部分谱图,武汉大学出版社谢文涛为本书的出版做了大量细致的编辑工作,在此一并致谢。

由于作者水平有限,书中如有错误和不妥之处,恳请读者和同行指正。

编 者

2003 年 6 月

第一版前言

有机波谱分析法在有机化学和高分子化学研究及化合物结构鉴定中起着极为重要的作用。随着谱仪的普及与发展,紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱、有机质谱已成为化学工作者最常用的分析工具。因此,掌握这些实验方法并利用谱图提供的结构信息,实为从事有机化学及相关学科工作者所必需。

本书集作者多年讲授《有机化学》及《有机结构分析》课程的经验,结合为本科生编写的《有机结构分析》讲义及为研究生编写的《有机波谱实验》教材,经过认真讨论总结改编而成。

全书分为六章。前五章分别阐述红外及拉曼光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、有机质谱的基本原理和实验方法,内容侧重于有机化合物的结构与其谱图特征信息之间的关系及波谱法在有机化合物结构鉴定中的应用。第六章为多谱的综合解析,用不同谱图提供的结构信息,互相印证与补充,推导较为复杂的有机化合物的结构。

考虑到一般化学工作者的兴趣在于“识谱”及波谱技术的实际应用,书中仅对波谱学理论进行一般讨论,而通过大量的典型实例,详细阐明谱图的解析及结构的推导,以引导初学者理论联系实际,由谱图推导化合物的结构。对各谱的应用介绍,涉及有机化学、高分子化学、天然产物、生物大分子等学科,有些是作者自己的研究工作。对一些近代的实验方法如:同核、异核 2D 谱,同核、异核 COSY 谱, SERS、FT-IR、GC-MS 等作了扼要介绍,还介绍了标准谱图的检索方法。书中收录了各种典型化合物的谱图和数表,每章后均附有习题。本书可作为高等学校化学、化工、生化、医药等专业大学生、研究生的教材、教学参考书,也可供从事有机化学、波谱分析及相关学科的工作者参考。

本书在编写过程中得到吴成泰教授、陈远荫教授的鼓励和支持;武汉大学分析测试中心冯子刚教授仔细地审阅了全部文稿,并提出许多修改意见,特向他们表示衷心的感谢。本书在出版过程中得到武汉大学出版社的大力支持,金丽莉为本书的出版做了大量细致的编辑工作,在此致以诚挚的感谢。

由于编者知识浅薄,书中如有错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

1996 年 6 月

目 录

第一章 电磁辐射与谱学基础	1
1.1 电磁辐射基础	1
1.2 电磁辐射能与波谱技术	1
1.3 X 射线光谱	2
1.4 电子能谱	4
1.5 分子能级与分子光谱	4
1.6 磁共振谱	5
参考文献	7
第二章 有机质谱	9
2.1 质谱基本知识	9
2.1.1 质谱计	9
2.1.2 离子化的方法	10
2.1.3 质量分析器	11
2.1.4 质谱术语及质谱中的离子	13
2.2 分子离子与分子式	14
2.2.1 分子离子峰的识别	14
2.2.2 分子离子峰的相对强度	16
2.2.3 分子式的推导	17
2.3 有机质谱中的裂解反应	23
2.3.1 研究有机质谱裂解反应的实验方法	23
2.3.2 有机质谱裂解反应机理	24
2.3.3 有机化合物的一般裂解规律	25
2.4 各类有机化合物的质谱	29
2.4.1 烃类化合物的质谱	29
2.4.2 醇、酚、醚	33
2.4.3 硫醇、硫醚	35
2.4.4 胺类化合物	37
2.4.5 卤代烃	38
2.4.6 羰基化合物	39
2.4.7 双取代芳环的邻位效应	45
2.4.8 质谱图中常见碎片离子及其可能来源	47

2.5 质谱中的非氢重排	48
2.5.1 环化取代重排(cyclization displacement rearrangement)	48
2.5.2 消去重排(elimination rearrangement)	49
2.6 质谱解析及应用	50
2.6.1 质谱解析一般程序	50
2.6.2 质谱解析实例	51
2.6.3 质谱应用实例	54
2.7 电喷雾电离质谱	59
2.7.1 ESI-MS 的多电荷离子峰簇	59
2.7.2 由 ESI-MS 的多电荷离子峰簇求分子量	59
2.7.3 ESI-MS 的应用	60
参考文献	61
习 题	62

第三章 核磁共振氢谱	66
3.1 核磁共振基本原理	66
3.1.1 原子核的磁矩	66
3.1.2 核磁共振	67
3.1.3 弛豫过程	69
3.1.4 核磁共振的谱线宽度	70
3.2 核磁共振仪	70
3.2.1 连续波核磁共振波谱仪(continual wave-NMR)	70
3.2.2 脉冲 Fourier 变换核磁共振波谱仪(pulse Fourier transform-NMR)	71
3.3 化学位移	72
3.3.1 电子屏蔽效应	72
3.3.2 化学位移	72
3.3.3 核磁共振氢谱图示	73
3.4 影响化学位移的因素	74
3.4.1 诱导效应	74
3.4.2 化学键的各向异性	75
3.4.3 共轭效应	77
3.4.4 Van der waals 效应	77
3.4.5 浓度、温度、溶剂对 δ 值的影响	78
3.4.6 各类质子的化学位移及经验计算	78
3.4.7 氘代溶剂的干扰峰	85
3.5 自旋耦合与裂分	85
3.5.1 自旋-自旋偶合机理	85
3.5.2 ($n+1$) 规律	87
3.5.3 核的等价性	87

3.6 偶合常数与分子结构的关系	89
3.6.1 同碳质子间的偶合(2J 或 $J_{\text{同}}$)	90
3.6.2 邻碳质子间的偶合(3J 或 $J_{\text{邻}}$)	91
3.6.3 远程偶合	97
3.6.4 其他核对 ^1H 的偶合	98
3.7 常见的自旋系统	100
3.7.1 核磁共振氢谱谱图的分类	100
3.7.2 自旋系统的分类与命名	101
3.7.3 二旋系统	102
3.7.4 三旋系统	103
3.7.5 四旋系统	107
3.8 简化 ^1H NMR 谱的实验方法	109
3.8.1 使用高频(或高场)谱仪	109
3.8.2 重氢交换法	109
3.8.3 溶剂效应	110
3.8.4 位移试剂(shift reagents)	111
3.8.5 双照射去偶	111
3.9 核磁共振氢谱解析及应用	114
3.9.1 ^1H NMR 谱解析一般程序	114
3.9.2 ^1H NMR 谱解析实例	115
3.9.3 ^1H NMR 谱图检索	118
3.9.4 ^1H NMR 谱的应用	118
参考文献	121
习 题	121
 第四章 核磁共振碳谱(^{13}C NMR)	 127
4.1 ^{13}C NMR 的特点	127
4.2 ^{13}C NMR 的实验方法及去偶技术	129
4.2.1 ^{13}C NMR 的实验方法	129
4.2.2 ^{13}C NMR 的去偶技术	132
4.3 ^{13}C 的化学位移及影响因素	137
4.3.1 屏蔽原理	137
4.3.2 影响 δ_{C} 的因素	139
4.3.3 各类碳核的化学位移范围	143
4.4 sp^3 杂化碳的化学位移及经验计算	144
4.4.1 烷烃	144
4.4.2 取代烷烃	146
4.4.3 环烷烃及其衍生物	148
4.5 sp^2, sp 杂化碳的化学位移及经验计算	150

4.5.1 烯烃及其衍生物	150
4.5.2 芳烃、杂芳烃及其衍生物	153
4.5.3 羰基化合物	156
4.5.4 sp 杂化碳的化学位移及经验计算	158
4.6 ^{13}C NMR 的耦合及耦合常数	160
4.6.1 ^1H 与 ^{13}C 的耦合	160
4.6.2 ^2H 与 ^{13}C 的耦合	163
4.6.3 ^{13}C 与 ^{13}C 的耦合	163
4.6.4 ^{19}F 与 ^{13}C 的耦合	164
4.6.5 ^{31}P 与 ^{13}C 的耦合	165
4.7 ^{13}C NMR 谱解析	167
4.7.1 ^{13}C NMR 谱解析一般程序	167
4.7.2 ^{13}C NMR 谱解析实例	168
4.7.3 ^{13}C NMR 谱图检索	171
4.8 ^{13}C NMR 的应用	172
4.8.1 ^{13}C NMR 在立体化学中的应用	172
4.8.2 研究动态过程 ^[2]	173
4.8.3 研究有机金属配合物 ^[2]	174
4.8.4 正碳离子的研究 ^[3]	175
4.8.5 合成高分子的研究 ^[4]	175
4.9 自旋-晶格弛豫时间(T_1) ^[2,5]	176
4.9.1 自旋-晶格弛豫机制	176
4.9.2 T_1 的应用	178
4.10 二维核磁共振谱	180
4.10.1 2DNMR 实验方法及分类 ^[7]	180
4.10.2 几种二维谱的信息 ^[8,9]	182
4.11 其他磁共振技术	188
4.11.1 固体高分辨 NMR 谱	188
4.11.2 三维核磁共振 ^[11]	188
4.11.3 磁共振成像 ^[8]	188
参考文献	189
习 题	189

第五章 红外与拉曼光谱	194
5.1 基本原理	194
5.1.1 红外吸收与拉曼散射	194
5.1.2 振动自由度与选律	196
5.1.3 分子的振动方式与谱带	199
5.2 仪器介绍及实验技术	200

5.2.1 红外光谱仪结构及工作原理	200
5.2.2 Fourier 变换红外光谱仪	200
5.2.3 激光拉曼光谱仪	202
5.2.4 实验技术	203
5.3 影响振动频率的因素	205
5.3.1 外部因素	205
5.3.2 内部结构因素	206
5.4 各类有机化合物的红外特征吸收	213
5.4.1 第一峰区($3700\sim 2500\text{cm}^{-1}$)	214
5.4.2 第二峰区($2500\sim 1900\text{cm}^{-1}$)	219
5.4.3 第三峰区($1900\sim 1500\text{cm}^{-1}$)	223
5.4.4 第四峰区($1500\sim 600\text{cm}^{-1}$)	228
5.5 红外光谱解析及应用	233
5.5.1 红外光谱解析一般程序	233
5.5.2 红外谱图的检索	235
5.5.3 红外光谱解析实例	236
5.5.4 红外光谱的应用	238
5.6 红外光谱在分子结构研究中的应用	239
5.6.1 高分子样品的制备	239
5.6.2 差减光谱技术	240
5.6.3 用于聚合物共混的研究 ^[6]	241
5.7 红外光谱技术及近期发展	241
5.7.1 FT-IR 反射光谱 ^[7]	241
5.7.2 光声光谱(photoacoustics spectroscopy, PAS)	242
5.7.3 时间分辨光谱(time resolved spectroscopy, TRS)	242
5.7.4 二维红外光谱(two dimensional infrared spectroscopy, 2D IR) ^[10]	243
5.8 拉曼光谱的特征谱带	243
5.8.1 拉曼光谱的特征谱带	244
5.8.2 拉曼光谱与红外光谱的区别	244
5.9 拉曼光谱的应用	247
5.9.1 用于聚合物结构的研究	247
5.9.2 用于生物大分子的研究	248
5.9.3 表面增强激光拉曼光谱(SERS)的应用	248
参考文献	248
习 题	249
 第六章 紫外光谱与荧光光谱	 253
6.1 紫外光谱基本原理	253
6.1.1 电子光谱的产生	253

6.1.2	自旋多重性及电子跃迁选择定则	254
6.1.3	有机分子电子跃迁类型	255
6.1.4	紫外光谱表示法及常用术语	256
6.1.5	紫外光谱常用溶剂及溶剂效应	258
6.2	仪器简介	259
6.3	非共轭有机化合物的紫外吸收	260
6.3.1	饱和化合物	260
6.3.2	烯、炔及其衍生物	261
6.3.3	含杂原子的双键化合物	261
6.4	共轭有机化合物的紫外吸收	263
6.4.1	共轭烯烃及其衍生物	263
6.4.2	共轭炔化合物	265
6.4.3	α, β 不饱和醛、酮	266
6.4.4	α, β 不饱和酸、酯、酰胺	268
6.5	芳香族化合物的紫外吸收	269
6.5.1	苯及其衍生物的紫外吸收	269
6.5.2	杂芳环化合物	273
6.6	空间结构对紫外光谱的影响	274
6.6.1	空间位阻的影响	274
6.6.2	顺反异构	274
6.6.3	跨环效应	275
6.7	紫外光谱解析及应用	276
6.7.1	紫外光谱提供的结构信息	276
6.7.2	紫外光谱解析实例	276
6.7.3	紫外谱图和数据检索	277
6.7.4	紫外光谱的应用	278
6.8	荧光光谱	280
6.8.1	分子荧光光谱	281
6.8.2	仪器简介	282
6.8.3	结构因素对分子荧光的影响	283
6.8.4	环境因素对分子荧光的影响	285
6.8.5	荧光光谱的应用	285
参考文献		286
习 题		287

第七章	谱图综合解析	289
7.1	谱图综合解析的一般程序	289
7.2	解析实例	290
习 题		297

第八章 X 射线光电子能谱	306
8.1 光电子能谱基本原理 ^[1-2]	306
8.1.1 电离过程	307
8.1.2 XPS 电子结合能的测定	307
8.1.3 电子结合能的一些经验规律	308
8.1.4 谱带强度	309
8.2 电子能谱仪简介 ^[1,3]	310
8.2.1 超高真空系统	310
8.2.2 激发光源	310
8.2.3 电子能量分析器	311
8.2.4 检测和记录系统	311
8.2.5 样品室	312
8.2.6 仪器的主要性能指标	313
8.3 化学位移及其影响因素	313
8.3.1 电子结合能的计算值及实验值	313
8.3.2 化学位移	314
8.3.3 电负性取代基对化学位移的影响	315
8.3.4 常见有机化合物的电子结合能 ^[3]	316
8.4 X 射线光电子能谱的应用	318
8.4.1 XPS 的定性和定量分析	318
8.4.2 XPS 用于固体表面的分析	319
8.4.3 XPS 用于分子间相互作用的研究	320
8.4.4 XPS 在催化研究中的应用	320
参考文献	322
习 题	322
主要参考文献	323

第一章 电磁辐射与谱学基础

半个多世纪以来,由于量子力学、电子及光学技术、计算机科学的兴起与发展,波谱学及波谱分析方法得到了迅速的发展,并逐渐成为人类认识分子的最重要手段之一。

研究分子必须了解分子的态(即能级)的性质。分子从一个态跃迁至另一个态,可以通过光的作用,也可以通过电子、中子等粒子的碰撞进行能量交换^[1]。

1.1 电磁辐射基础

光是由可见光和不可见光组成的。从经典理论来看,光是一种电磁波,光波之所以称为电磁波,是因为光波可以用一个振荡电场和磁场来描述。光的波动性质可根据相互垂直的电场矢量(E)和磁场矢量(H)来解释^[2, 3],两者都是正弦波,且都垂直于波的传导方向。

电磁辐射是高速通过空间传播的光子流,具有波动性和微粒性。Planck 量子理论认为,辐射能的发射或吸收不是连续的,而是量子化的。这种能量的最小单位即为“光子”,每个光子具有的能量(E_L)与其频率(ν)及波长 λ 之间的关系为:

$$E_L = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1.1)$$

式中, h 为普朗克常数($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c 为光速($2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), $\bar{\nu}$ 为波数(cm^{-1})。(1.1)式表明光子的波长越短,其能量就越大,光子的能量可用电子伏(eV)或焦耳(J)表示, $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, 1eV 表示一个电子在经过电位差为 1V 的电场时所获得的能量。

电磁辐射就其光能由高到低可分为 γ 射线区,X 射线区,远紫外、紫外、可见光区,近红外、红外、远红外光区,微波区和射频区。

1.2 电磁辐射能与波谱技术

波谱学(spectroscopy)涉及电磁辐射与物质量子化的能态间的相互作用。其理论基础是量子化的能量从辐射场向物质转移(或由物质向辐射场转移)。物质分子是由原子核(质子、中子)和电子组成的。辐射电场与物质分子间相互作用,引起分子吸收辐射能,导致分子振动能级或电子能级的改变。辐射磁场与分子体系间相互作用,引起分子吸收辐射能,导致分子中电子自旋能级、核自旋能级的改变。

分子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能级的能量差,可用 ΔE 表示。与 ΔE 相匹配的辐射能的波长或频率可表示为:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (1.2)$$

$$\lambda = hc/\Delta E \quad (1.3)$$

$$\nu = \Delta E/h \quad (1.4)$$

现代分子光谱或波谱大致包括了由 X 射线区到射频区的电子能谱,紫外-可见光谱,红外光谱,微波谱,磁共振谱等吸收光谱,也包括荧光、磷光的发射光谱及 Raman 散射光谱。

不同波长的电磁辐射作用于被研究物质的分子,可引起分子内不同能级的改变,即不同的能级跃迁。研究分子内不同的能级跃迁,可采用不同的波谱或光谱技术。三者之间的对应关系见表 1.1。

表 1.1 电磁辐射对应的能级跃迁及波谱技术

波长范围	电磁辐射光区	能级跃迁类型	波谱技术
$10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ nm}$	γ 射线区	核内部能级跃迁	Mössbauer 谱
$10^{-2} \sim 10 \text{ nm}$	X 射线区	核内层电子能级跃迁	电子能谱
$100 \sim 400 \text{ nm}$	紫外光区	核外层电子能级跃迁 (价电子或非键电子)	紫外光谱
$400 \sim 800 \text{ nm}$	可见光区		可见光谱
$2.5 \sim 25 \text{ } \mu\text{m}$	红外光区	分子振动-转动能级跃迁	红外光谱
$0.1 \sim 50 \text{ cm}$	微波区	分子转动能级跃迁	纯转动光谱
		电子自旋能级跃迁(磁诱导)	电子顺磁共振谱
$50 \sim 500 \text{ cm}$	射频区	核自旋能级跃迁(磁诱导)	核磁共振谱

γ 射线涉及原子核内部能级的改变,对应于 Mössbauer 谱,在实验室研究的主要是含铁的化合物,例如 $^{57}\text{Fe}(I=1/2) \rightarrow ^{57}\text{Fe}(I=3/2)$, $\Delta E = 14.4 \text{ keV}$ 。对于含 C, H, N, O 等原子核的物质,目前还难以测试。Mössbauer 谱用于大环多胺配体与 Fe(III) 络合物结构的研究报道见文献[4]。

1.3 X 射线光谱

X 射线光谱涉及核内层电子能级的改变。当高能粒子(如电子、质子)或 X 射线光子撞击原子时,会使原子内层的一个电子被撞出,而使该原子处于受激态。被撞出电子的空位将立即被较高能量电子层上的一个电子所填充,在此电子层上又形成新的空位,该新的空位又能由能量更高的电子层上的电子所填充,如此通过一系列的跃迁($L \rightarrow K, M \rightarrow L, N \rightarrow M$),直至受激原子回到基态。因内壳层之间的能级差大于外壳之间的能级差,所以这一系列跃迁(除无辐射跃迁外)都以 X 射线的形式放出能量,即发射特征的 X 射线光谱方式。如图 1.1 给出了产生特征 X 射线光谱线的示意图。

如 Cu 靶中 $L(^2P_{3/2})$, $L(^2P_{1/2})$ 和 M 层电子填补到 $K(S_{1/2})$ 层产生的 X 射线的波长分别是 $\text{Cu}(K_{\alpha 1})$ 154.056pm, $\text{Cu}(K_{\alpha 2})$ 154.439pm, $\text{Cu}(K_{\beta 1})$ 139.22pm。当分辨率不高时, $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 分不开,两者的平均波长为:

$$K_{\alpha} = 2/3\lambda(K_{\alpha 1}) + 1/3\lambda(K_{\alpha 2}) = 154.18 \text{ pm}$$

若滤去 K_{β} 和白色射线可得到单色 X 射线 $\text{Cu}(K_{\alpha})$ 。比如选用原子序数比 Cu 小 1 的 Ni

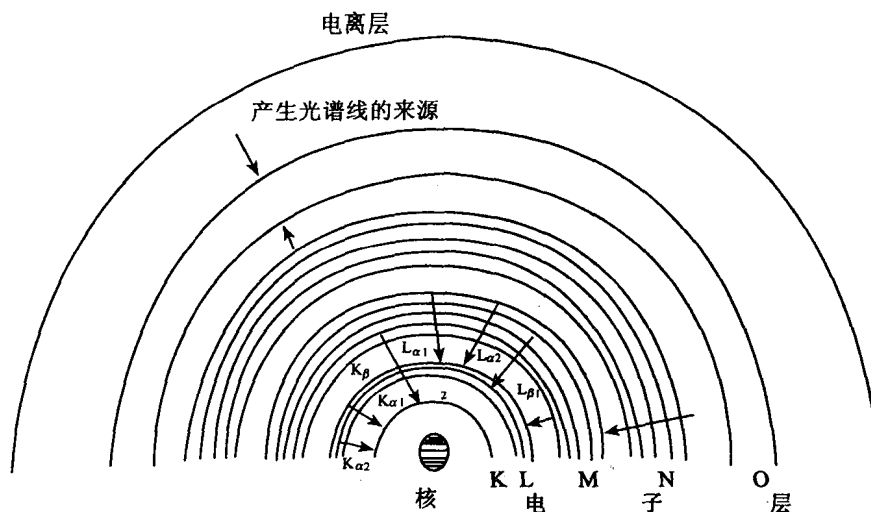


图 1.1 产生特征 X 射线光谱线的示意图

薄片作为滤波片,正好能吸收掉 K_β 射线。X 射线在化学分析中常用的 λ 范围为 $0.07 \sim 0.2$ nm,常见的方法有 X 射线发射光谱和 X 射线吸收光谱。

X 射线发射光谱:受激原子发射出的 X 射线的波长为该原子的特征谱线,而其强度正比于受激原子的数目。该法可用于定性、定量分析。

X 射线荧光分析:来自 X 射线激发光源的一个光子被样品吸收(撞出一个电子),产生一个在其内电子层有一空穴的正离子,当外电子层中的一个电子跃入该空穴时,则发射一个 X 射线光子。只有当初级辐射是由于吸收 X 射线光子引起的时,辐射才是荧光 X 射线。荧光辐射的波长比吸收辐射的波长长。荧光辐射的强度与样品中荧光物的浓度成正比。X 射线荧光分析及其应用见文献[2, 5]。

扫描电镜:扫描电子显微镜(SEM)和扫描透射电子显微镜(STEM)均为固定能量的电子束通过样品表面扫描,除了可以得到样品表面的直观图像(该图像与由光学显微镜得到的图像相似,只是放大倍数更高)外,还可与 X 射线光谱仪联用,得到样品表面元素成分的分布图及相对的原子比。SEM 在 钛、硅复合纤维素研究中的应用见文献[6]。

X 射线单晶衍射仪:晶体物质具有周期性的点阵结构,其原子间的距离与 X 射线的波长在同一个数量级范围,晶体物质能够衍射 X 射线。X 射线单晶结构分析就是利用 X 射线作用于单晶物质产生的衍射现象,通过实验测得衍射方向和衍射强度,依据布拉格(Bragg)方程或劳埃方程,以及强度分布的结构因素等,解出晶胞的参数和晶胞内原子的种类和位置,从而确定晶体的结构。

X 射线多晶衍射:X 射线多晶衍射常采用晶体粉末样品,以保证有足够多的晶体产生衍射,适用于难以得到足够大小的单晶样品、混合样品或某些高分子样品的测试,又称为 X 射线粉末衍射法。获得粉末衍射图的方法有照相法和衍射仪法。粉末衍射法可用于物相分析、衍射图的指标化及晶粒大小的测定。近年来发展的原位 X 射线衍射法(XRD)可以了解反应中的相变过程,对研究催化反应特别有用。

X 射线单晶、多晶衍射仪及其应用见文献[7, 8]及有关专著。

1.4 电子能谱

一定波长的光子或电子束照射被研究物质的表面,使表面原子中不同能级的电子激发成自由电子,这些被激发的自由电子既反映了样品表面的信息,又具有其特征的能量分布曲线,收集并研究这些自由电子的能量及其分布,便可得到电子能谱。根据激发光源的不同,电子能谱可分为 X 射线光电电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、紫外光电电子能谱(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)、俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy, AES)。

电子能谱将在第八章中详细论述。

1.5 分子能级与分子光谱

分子运动包括分子整体的平动、转动、振动及电子运动。分子的总能量可近似地看成是这些运动的能量之和,即

$$E_{\text{总}} = E_t + E_e + E_v + E_r$$

式中, E_t , E_e , E_v , E_r 分别代表分子的平动能、电子运动能、振动能和转动能。除分子的平动能外,其余三项都是量子化的,统称分子内部运动能。分子光源产生于分子内部运动状态的改变。

分子有不同的电子能级($S_0, S_1, S_2, \dots$),每一个电子能级内又有不同的振动能级($V_0, V_1, V_2, \dots$),而每一个振动能级内又有不同的转动能级($J_0, J_1, J_2, \dots$),如图 1.2 所示。

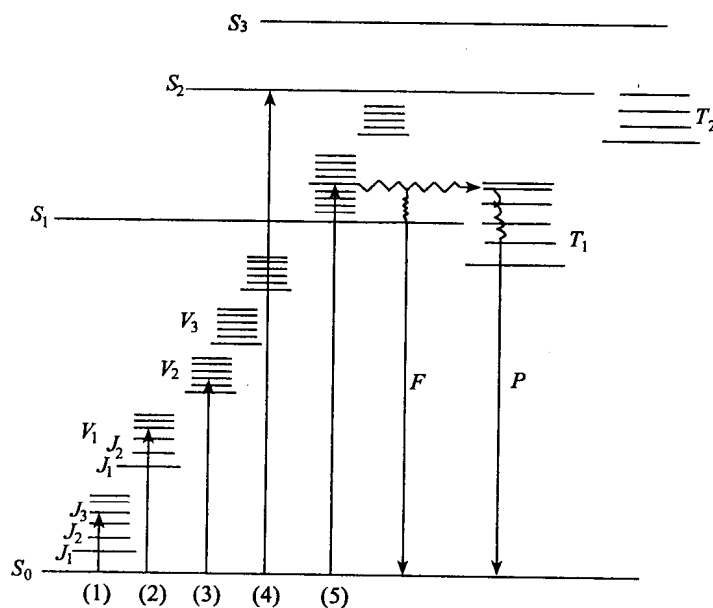


图 1.2 双原子分子能级和能级跃迁示意图