

GAOFENZI YANJIU FANGFA

高分子研究方法

董炎明 熊晓鹏 郑薇 杨柳林 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高分子研究方法

董炎明 熊晓鹏 郑 薇 杨柳林 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

全书共分五篇十三章,前三篇均与电磁波有关。第一篇是“高分子材料的波谱分析方法”,即利用物质对于波的吸收性质(能量改变)的方法。第二篇是“高分子材料的衍射和散射技术”,即利用波的波动性质(衍射或散射)的方法。第三篇是“高分子材料的显微成像术”,即利用波成像的方法,也涵盖非波的成像技术。第四篇是“高分子材料的热分析”,即利用聚合物的热性质来研究结构的方法。第五篇是“聚合物的分子量测定方法”,集中了与分子量测定相关的各种方法。每篇或每章后附有习题。书后还附有“高分子典型谱图”(共五类186张图)和“从高分子结构分析角度对常用研究方法的检索”两种特殊的专业索引,分别用作简明谱图集和快速指南。

本书内容深入浅出,文字通俗易懂,插图清晰美观,重视实际应用。适合高等院校与高分子相关的专业用作研究生或本科生教材,也可供其他专业技术人员用作高分子剖析和检测的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子研究方法 / 董炎明等编著. —北京:中国石化出版社, 2011.3
ISBN 978-7-5114-0809-9

I. ①高… II. ①董… III. ①高分子材料-研究方法
IV. ①TB324-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第023768号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本28.25印张4彩插704千字

2011年4月第1版 2011年4月第1次印刷

定价:62.00元

前 言

高分子科学迄今已有近百年的历史，已发展成为一门完整的学科。高分子学科包括高分子化学、高分子物理、高分子材料学、高分子合成工艺和高分子加工工艺等。随着计算机等现代技术的发展，新的物理方法和实验设备不断涌现，它们在高分子材料的广泛应用产生了高分子学科的一个新的领域，即“高分子研究方法”，又称为“高分子分析与表征”、“高分子现代分析方法”、“高分子近代物理方法”等，是一门利用近代物理技术及其大型仪器设备研究聚合物的科学。

本书主编在1987年留学英国剑桥大学期间就开始对各种高分子研究方法深感兴趣，学会操作和应用SEM、TEM、X-射线衍射仪、FTIR仪、NMR仪、DSC仪等大型仪器，掌握第一手技术和知识，并深知“高分子研究方法”的重要性。从1989年开始就给研究生开设该课程，并将讲稿整理，于1997年出版《高分子材料实用剖析技术》。该书已被许多高校采用作研究生教材或参考书以及研究生优质课程、各级本科精品课程、研究生入学考试等参考书。迄今被博士、硕士论文、学术刊物论文、教材专著等引用数百次。2004年再版时全面扩展了内容，字数达到100万字，书名也改为《高分子分析手册》，提供大量数据、图表，希望高分子领域的教师、学生、研究者和工作者将其作为常用必备的手册收藏和利用。考虑到上述两本书被引用最多的是“第二篇 高分子材料的仪器分析”，而非“第一篇 高分子材料的化学分析”，本书只包括了仪器分析。在仪器分析各章中，根据实用性原则，本书把大量篇幅用在对于高分子材料最重要的方法上，如红外光谱和核磁共振波谱。而原来被忽略的分子量测定的内容也补充了，使高分子研究方法更加完整。

本书的主要特色是：

1. 以一种崭新的角度对用于高分子的现代仪器分析方法进行分类。我们认为现代仪器分析方法大多数都与电磁波有关，根据电磁波的行为不同，划分了本书的前三篇。第一篇是利用物质对于波的吸收性质(能量改变)的测定方法，第二篇是利用波的波动性质(衍射或散射)的测定方法，第三篇是利用波的成像(显微术)的测定方法(这一篇涵盖了一些与波无关的探针显微术)。本书的最后两篇相对特殊，第四篇是利用聚合物的热性质来研究结构，本质上与“波”的利用不同，单独列一篇，而第五篇是高分子材料特有的分子量测定方法。每篇的开头都有对该篇涉及的各种方法的总的评论。这种分类方法能加强同类方法之间的联系和比较，是其他教科书不曾有的，对本书也是一种尝试。其实聚合物的力学、电学等性质都可以用来研究结构，但它们在高分子物理书中都有一定介绍，限于篇幅，本书没有包括这些性质的分析测试。

2. 把实用性放在第一位。延续前两本书的优点，本书把实用性放在最重要的位置。首先，内容是实用性的，目的是令读者掌握具体的分析方法，即样品的制备技术、测定的影响因素、谱图的解释方法、应用的实例等等。其次，讲授方法也是实用性的，即深奥的原理用浅显的方式表达、实例中的道理都是用基本原理就可以理解的。

3. 把资料性放在第二位。虽然现在网上信息资源非常丰富，但也需要有相当的知识背景才能利用这些资源。本书希望能成为一种“信息引擎”，指引读者朝需要的方向寻找信息。

本书后特有的两个索引，将能帮助读者在本书上或进一步在网上检索相关的资料。本书的第一个索引是“高分子典型谱图”，包括 186 张常见高分子的红外谱图、 ^1H -NMR 谱图、 ^{13}C -NMR 谱图、DSC 谱图和 TGA 谱图，是聚合物定性鉴别的有力工具。由于常见高分子的品种只有 30 个左右，比有机物少得多，使之有可能在书中一一讲解，在书后个个检索，在使用时举一反三。本书巧妙地把这一百多张谱图分布在原理、组成分析、结构分析和习题中，并不生硬地集中罗列，从而使读者不经意地掌握各品种高分子的谱图。本书的第二个索引是“根据结构分析内容检索本书研究方法”。当读者在研究中遇到高分子结构问题时，这个索引从另一个角度提供解决问题的思路。

本书的前言、第 1、2、3、4、6、8 章、附录以及索引由董炎明撰写，第 11、12 章由熊晓鹏撰写，第 9、10 章由郑薇、董炎明撰写，第 5、7 章由杨柳林、董炎明撰写，全书由董炎明主编和定稿。

本书在编写过程中吸收了国内外诸多同类书籍的精华，尤其参阅和引用了章末所列的文献，也采用了一部分最新网上资料。感谢刘安华编写的 4.2 节初稿，感谢李丽提供部分球晶照片，感谢曾碧榕对第 2 章的修改意见。赵雅青、姚艳波、舒欣、夏文丽等同学分别协助某些图文处理工作，特此一并致谢。

由于作者水平所限，书中错漏之处在所难免，望不吝批评指正。

作者于厦门大学

目 录

第一篇 高分子材料的波谱分析方法

第1章 红外光谱	(3)
1.1 红外光谱仪和红外光谱法	(3)
1.2 红外光谱基础	(4)
1.2.1 分子振动	(4)
1.2.2 红外光谱提供的主要信息	(7)
1.2.3 红外光谱的一些术语	(8)
1.2.4 高分子样品制备	(9)
1.3 定性分析	(12)
1.3.1 官能团的特征吸收	(12)
1.3.2 影响吸收频率移动的因素	(13)
1.3.3 红外光谱的一般解析程序	(14)
1.4 红外光谱法在高分子材料中的解析和应用	(17)
1.4.1 高分子的红外谱图解析实例	(17)
1.4.2 未知聚合物的解析实例	(30)
1.5 定量分析	(33)
1.6 高分子的结构分析	(35)
1.6.1 与结构分析相关的谱带	(35)
1.6.2 在分子结构分析中的应用	(36)
1.7 红外光谱法的相关方法	(42)
1.7.1 多重内反射光谱	(42)
1.7.2 近红外光谱	(45)
1.7.3 二维相关红外光谱	(48)
参考文献	(52)
习题	(53)
第2章 核磁共振波谱	(57)
2.1 核磁共振简介	(57)
2.1.1 核磁共振基本原理	(57)
2.1.2 核磁共振谱仪和样品制备	(61)
2.1.3 质子的屏蔽效应和化学位移	(62)
2.1.4 自旋偶合和自旋分裂	(68)
2.2 ^1H NMR 在分子材料研究中的应用	(70)
2.2.1 分子材料的定性鉴别	(70)
2.2.2 端基分析和数均分子量的测定	(77)

2.2.3	聚合物旋光异构及其序列的研究	(78)
2.2.4	聚合物几何异构的研究	(80)
2.2.5	键接结构的研究	(82)
2.2.6	共聚物组成的测定	(84)
2.2.7	共聚序列和异构序列的研究	(85)
2.2.8	衍生物取代度的测定	(88)
2.3	^{13}C NMR 谱及其在高分子中的应用	(89)
2.3.1	^{13}C NMR 谱实验技术	(89)
2.3.2	高分子材料的定性鉴别	(91)
2.3.3	^{13}C NMR 谱在聚合物结构研究中的应用	(103)
2.4	核磁共振谱新技术	(108)
2.4.1	二维核磁共振波谱技术	(108)
2.4.2	固体高分辨 NMR 谱	(113)
2.4.3	变温核磁共振谱	(119)
2.4.4	^2H NMR 在研究聚合物分子运动中的应用	(119)
2.4.5	NMR 灵敏度的增强	(121)
	参考文献	(123)
	习题	(124)
第 3 章	电子光谱法	(127)
3.1	紫外 - 可见光谱法	(127)
3.1.1	UV - Vis 光谱的基本原理	(127)
3.1.2	高分子的紫外吸收光谱	(130)
3.2	荧光光谱法	(133)
3.2.1	FL 的基本原理	(134)
3.2.2	仪器和测定方法	(135)
3.2.3	激基缔合物	(136)
3.3	旋光谱和圆二向色性谱	(137)
3.3.1	ORD 与 CD 的基本原理	(137)
3.3.2	实验技术	(140)
3.3.3	CD 在高聚物研究中的应用	(141)
	参考文献	(144)
	习题	(144)
第 4 章	元素分析的波谱方法	(145)
4.1	X 射线荧光光谱法	(145)
4.2	X 射线光电子能谱	(146)
4.2.1	基本原理和实验技术	(146)
4.2.2	XPS 在 高分子领域的 应用	(149)
4.3	电子探针微区分析	(160)
4.3.1	基本原理	(161)
4.3.2	电子探针微区分析在 高分子领域的 应用	(163)

参考文献	(164)
习题	(165)

第二篇 高分子材料的衍射和散射技术

第5章 X光衍射和散射	(168)
5.1 晶体学基础	(168)
5.1.1 点阵、晶胞和晶系	(168)
5.1.2 点群和空间群	(169)
5.1.3 晶面与晶面指数	(170)
5.2 X射线物理学基础	(170)
5.2.1 X射线的基本性质	(170)
5.2.2 X射线谱	(171)
5.2.3 X射线与物质的作用	(171)
5.3 X射线衍射的基本原理及测试方法	(172)
5.3.1 布拉格方程和劳埃方程	(172)
5.3.2 倒易点阵与晶体的衍射方向	(174)
5.3.3 粉末X射线衍射的基本原理及方法	(176)
5.3.4 单晶旋转法测试纤维样品	(177)
5.4 广角X射线衍射在高分子材料中的应用	(179)
5.4.1 物相分析	(179)
5.4.2 结晶度、晶粒尺寸、点阵畸变和取向度	(186)
5.4.3 X射线衍射在液晶中的应用	(191)
5.5 小角X射线散射	(192)
5.5.1 基本原理	(192)
5.5.2 应用举例	(193)
5.6 同步辐射X射线源及其在高分子材料中的应用	(196)
5.6.1 同步辐射X射线源的特点	(196)
5.6.2 应用举例	(197)
5.7 电子衍射	(199)
5.7.1 电子衍射基本原理	(199)
5.7.2 选区电子衍射	(200)
5.7.3 多晶电子衍射花样及其几何特征	(201)
5.7.4 单晶电子衍射花样及其几何特征	(202)
参考文献	(203)
习题	(203)
第6章 激光小角光散射和激光拉曼散射光谱	(206)
6.1 SALS基本原理	(206)
6.1.1 仪器和实验方法	(206)
6.1.2 模型法理论	(207)
6.1.3 球晶的结构因素对测定的影响	(209)

6.2 SALS 在 高分子结构分析中的应用	(211)
6.2.1 球晶半径的测定	(211)
6.2.2 结晶动力学测定	(213)
6.2.3 球晶光学符号的测定	(213)
6.2.4 形变球晶的测定	(213)
6.2.5 带消光环球晶的大角光散射	(215)
6.2.6 棒状、碟状结晶的测定	(217)
6.2.7 多重结构的光散射	(218)
6.2.8 液晶态的检测	(219)
6.3 显微镜散射图形	(220)
6.4 激光粒度分析	(221)
6.5 激光拉曼光谱	(222)
6.5.1 拉曼散射及其光谱的基本原理	(222)
6.5.2 激光拉曼光谱在 高分子中的应用	(224)
参考文献	(229)
习题	(229)

第三篇 高分子材料的显微成像术

第七章 光学显微术和扫描探针显微术	(234)
7.1 光学显微镜概论	(234)
7.2 样品的制备技术	(235)
7.2.1 热压制膜	(235)
7.2.2 溶液浇注制膜	(236)
7.2.3 切片	(236)
7.2.4 打磨	(239)
7.2.5 复型	(239)
7.2.6 崩裂	(240)
7.2.7 取向膜	(240)
7.3 可见光显微镜	(241)
7.3.1 偏光显微镜	(241)
7.3.2 相差和微分干涉显微镜	(247)
7.4 不可见光显微镜	(248)
7.4.1 红外显微镜	(248)
7.4.2 X 射线显微镜	(252)
7.5 扫描探针显微镜	(259)
7.5.1 概论	(259)
7.5.2 原子力显微镜	(260)
7.5.3 近场光学扫描显微镜	(264)
7.5.4 磁共振力显微镜	(267)
参考文献	(268)

习题	(269)
第8章 电子显微术	(271)
8.1 电子显微镜的基本原理	(271)
8.1.1 透射式电子显微镜	(272)
8.1.2 扫描式电子显微镜	(274)
8.2 电镜样品的一般制备技术	(277)
8.2.1 电镜样品的基本要求	(277)
8.2.2 SEM 的一般制样方法	(277)
8.2.3 TEM 的一般制样方法	(278)
8.3 电镜的特殊制样方法	(280)
8.3.1 薄膜的制备	(280)
8.3.2 染色	(282)
8.3.3 蚀刻	(284)
8.3.4 复型	(285)
8.3.5 镀膜	(287)
8.3.6 断裂	(289)
8.3.7 干燥	(290)
8.4 SEM 图像的立体观察	(290)
8.5 电镜在分子结构分析中的应用	(292)
8.5.1 结晶结构	(292)
8.5.2 液晶织构	(294)
8.5.3 一维材料	(296)
8.5.4 二维材料	(298)
8.5.5 多相高分子体系	(298)
8.5.6 乳液	(300)
8.5.7 黏合剂	(300)
8.5.8 生物医用高分子材料	(301)
参考文献	(301)
习题	(302)

第四篇 高分子材料的热分析

第9章 差热分析法和差示扫描量热法	(304)
9.1 DTA/DSC 基本原理	(304)
9.2 仪器及实验技术	(305)
9.2.1 试样制备与参比物的选择	(305)
9.2.2 温度和灵敏度的校正	(305)
9.2.3 主要影响因素	(306)
9.3 DTA/DSC 在分子材料领域的应用	(310)
9.3.1 玻璃化转变的测定	(310)
9.3.2 熔点与熔融焓	(317)

9.3.3	结晶温度与结晶热	(319)
9.3.4	结晶度和结晶动力学	(320)
9.3.5	氧化诱导期的测定	(324)
9.3.6	比热容	(325)
9.3.7	固化	(327)
9.4	热分析技术的发展	(328)
9.4.1	高性能化	(328)
9.4.2	高压 DTA、DSC 技术	(330)
第 10 章	热重法和热-力分析	(332)
10.1	热重法(TGA)的基本原理	(332)
10.2	TGA 的实验技术	(333)
10.2.1	实验条件对 TGA 的影响	(333)
10.2.2	仪器因素对 TGA 的影响	(335)
10.3	TGA 在分子中的应用	(335)
10.3.1	评价高分子材料的热稳定性	(335)
10.3.2	研究高分子材料的热性质	(337)
10.3.3	研究高分子材料中的添加剂	(338)
10.3.4	剖析组成	(339)
10.3.5	研究高分子材料的共聚和共混	(340)
10.3.6	研究热固性树脂的固化	(341)
10.4	与 TGA 的同步测量	(342)
10.4.1	DSC 或 DTA 与 TGA 的同步测量	(342)
10.4.2	析出气体分析	(343)
10.5	热-力分析	(344)
10.5.1	静态热-力分析(TMA)	(345)
10.5.2	动态热-力分析(DMA)	(346)
	参考文献(第 9、10 章)	(352)
	习题(第 9、10 章)	(352)

第五篇 聚合物的分子量测定方法

第 11 章	聚合物分子量测定的绝对方法	(358)
11.1	端基分析法	(358)
11.2	稀溶液依数性法	(360)
11.2.1	稀溶液的依数性	(360)
11.2.2	沸点升高或冰点降低法	(361)
11.2.3	膜渗透压法(membrane osmometry, MO)	(361)
11.2.4	气相渗透法	(364)
11.3	光散射法	(366)
11.3.1	光散射	(366)
11.3.2	基本原理及公式	(367)

11.3.3	聚合物尺度影响	(368)
11.3.4	实验技术	(371)
11.3.5	动态光散射	(373)
11.3.6	静态光散射与动态光散射的比较	(377)
11.3.7	其他散射技术	(378)
11.4	其他绝对方法	(378)
11.4.1	质谱法	(378)
11.4.2	超离心沉降法	(382)
11.4.3	显微法	(386)
	参考文献	(387)
	习题	(389)
第 12 章	聚合物分子量测定的相对方法	(391)
12.1	黏度法	(391)
12.1.1	高分子溶液的流动	(391)
12.1.2	高分子溶液的黏度	(391)
12.1.3	黏度的测定	(392)
12.1.4	特性黏数	(393)
12.1.5	特性黏数与聚合物的分子量	(395)
12.1.6	剪切速率校正	(403)
12.1.7	聚电解质溶液的黏度	(404)
12.1.8	应用实例	(406)
12.2	尺寸排除色谱法	(408)
12.2.1	基本原理	(408)
12.2.2	二次非体积排除机理	(409)
12.2.3	尺寸排除色谱的校正	(410)
12.2.4	SEC 仪器	(414)
12.2.5	制备型 SEC	(415)
12.3	聚合物的分级	(416)
12.3.1	沉淀分级法	(416)
12.3.2	基于分子扩散的分级方法	(418)
12.3.3	聚合物热分级法	(419)
12.3.4	分子印迹技术	(420)
12.3.5	多维色谱	(420)
	参考文献	(421)
	习题	(425)
附录	高分子材料仪器分析法或装置的中英文名称和缩写对照表	(430)
索引 1	高分子典型谱图	(433)
1.	红外谱图	(433)
2.	^1H -NMR 谱图	(433)
3.	^{13}C -NMR 谱图	(434)

4. DSC 谱图	(434)
5. TGA 谱图	(434)
索引 2 根据结构分析内容检索本书研究方法	(435)
1. 高分子的一级结构	(435)
2. 高分子的二级结构	(435)
3. 高分子的三级结构	(436)
4. 高分子的结构转变	(437)

第一篇 高分子材料的波谱分析方法

波谱分析方法研究的是电磁波(统称为“光”)与物质的相互作用。当一束光聚焦到一个样品上时,会发生一系列事件。如果样品对于入射光是透明的,它就简单地透射;它还会部分反射;反射和透射没有能量变化。某些光会被吸收,还会发生散射或非散射效应,本书第二篇将专门讨论电磁波的散射,而本篇讨论光的吸收及非散射效应(产生光电子、荧光等)。

当分子经光照射吸收光能后,运动状态将从基态跃迁到高能级的激发态。分子运动的能量是量子化的,它不能占有任意能量。被吸收的光子,其能量必须等于分子运动的两个量子能级之差,否则不能被吸收。这种情况符合玻尔(Bohr)方程:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

式中, h 是 Planck 常数; ν 是频率(单位是 Hz); λ 是波长(单位是长度的单位, nm、cm 等); c 是光速, $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 。

在红外中常用的是波数 $\tilde{\nu}$ (单位是长度的倒数,如 cm^{-1}), 定义为:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

可见光子吸收的能量与波数或频率成正比,而与波长成反比。

电磁波与分子相互作用的结果会产生各种能量变化(又称跃迁),跃迁取决于入射波的能量或波长。电磁波谱是连续的,但人们对不同部分给予不同名称,每一部分有它的应用,电磁波总谱如图 I-1 所示。从高能短波长看起, γ 射线引起核内能态间的跃迁,相应的波谱是 Mössbauer 谱,高分子很少涉及。吸收 X 射线会激发样品中原子的内层电子的跃迁,引起光电子或荧光的发射,相应的波谱是 X 射线光谱(X 射线荧光光谱、X 射线光电子能谱、电子探针微区分析、俄歇能谱等),属内能级谱,能用于元素分析。

可见光和紫外光则会激发样品中原子的外层电子的跃迁,电子能级差 ΔE_e 为 1 ~ 20eV,可见光只能激发结合较弱的外层电子,如共轭 π 电子,然而能量较高的紫外光能激发结合较强的外层电子,相应的波谱以紫外-可见光谱为代表,其他还有荧光光谱、磷光光谱和圆二向色性谱等)。电子能级的跃迁必然伴随着分子振动能级和转动能级的跃迁,所以紫外-可见光谱是宽带状光谱。紫外-可见光谱、荧光光谱等属电子光谱(electron spectroscopy)。

当波长再增加(即频率减少)时,电磁波的能量已经不足于激发电子,但能改变分子中化学键的振动能级,振动能级差 ΔE_v 为 0.05 ~ 1eV,相应的波谱是红外光谱,属振动光谱(vibration spectroscopy)。分子的振动能量比转动能量大,当发生振动能级跃迁时,不可避免地伴随有转动能级的跃迁,所以无法测量纯粹的振动光谱,红外吸收光谱是分子的振-转光谱,光谱为窄带状光谱(气态下,若仪器有较高的分辨率时,可以获得转动光谱的光谱精细结构,振动能级决定吸收带的中心位置,两边有谱线;在液、固态下,分子的碰撞,使转动受到限制,得不到光谱的精细结构)。红外光谱又可分为近红外光谱($4000 \sim 12820\text{cm}^{-1}$, $0.8 \sim 2.5\mu\text{m}$)、(中或基频)红外光谱($200 \sim 4000\text{cm}^{-1}$, $2.5 \sim 25\mu\text{m}$)和远红外光谱($1 \sim 200\text{cm}^{-1}$, $25 \sim 1000\mu\text{m}$),所谓“近”或“远”是指波长离可见光的近或远。一般说的红外光谱

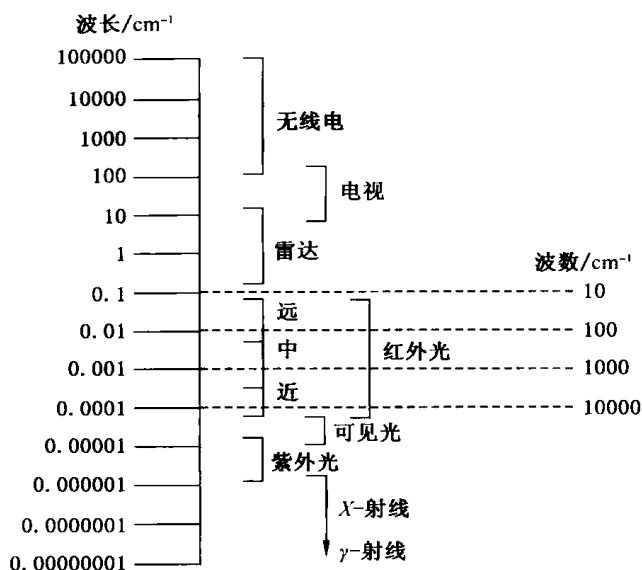


图 I - 1 电磁波总谱

较少。但如果样品置于一个强大的磁场下，则能观察到微波(用于雷达和电视)或无线电波区的吸收，这是由于未成对电子或某些原子核(如 ^1H 、 ^{13}C 等)的自旋存在固有的磁偶极，其能量取决于是否与磁场平行排列。如果辐射的高频微波和无线电波的频率与磁偶极的平行和非平行状态的能量差 ΔE 相当，则辐射线与电子自旋或核自旋会产生强烈的偶合或共振，相应的波谱分别是电子自旋共振谱(又称顺磁共振谱)和核磁共振谱。前者用于研究自由基，后者与红外光谱一起是高分子结构表征的两个最主要的工具。

各种波谱分析方法按波长从长到短的顺序列于表 I - 1。

表 I - 1 主要波谱研究方法一览表

方法名称	电磁波的波长	电磁波分区	运动形式	波谱性质	本书相关章节
核磁共振波谱(NMR)	$> 2 \times 10^5 \mu\text{m}$	无线电波区	核自旋	吸收光谱	2.1 节
电子自旋共振谱(ESR)	$1000 \sim 2 \times 10^5 \mu\text{m}$	微波区	电子自旋	吸收光谱	—
红外光谱(IR)	$2 \sim 25 \mu\text{m}$	基频红外区	分子基频振动	吸收光谱	1.1 节
近红外光谱(NIR)	$780\text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$	近红外区	基频振动的倍频和组频吸收	吸收光谱	1.7.2 节
荧光光谱(FL)	$10 \sim 780\text{nm}$	紫外-可见光区	外层电子跃迁	发射光谱	3.2 节
紫外-可见光谱(UV-Vis)	$10 \sim 780\text{nm}$	紫外-可见光区	外层电子跃迁	吸收光谱	3.1 节
圆二向色性谱(CD)	$10 \sim 780\text{nm}$	紫外-可见光区	外层电子跃迁	吸收光谱	3.3 节
X 射线荧光光谱(XRF)	$0.01 \sim 10\text{nm}$	X 射线区	内层电子跃迁	(电子)发射光谱	4.1 节
X 射线光电子能谱(XPS)	$0.01 \sim 10\text{nm}$	X 射线区	内层电子跃迁	(电子)发射光谱	4.2 节
电子探针微区分析(EPMA)	$0.01 \sim 10\text{nm}$	X 射线区	内层电子跃迁	(电子)发射光谱	4.3 节

是指基频红外光谱，研究分子的基频振动，大多数化合物的化学键振动能级的跃迁发生在这一区域。高分子有时也用到近红外光谱，它主要涉及 O—H、N—H、C—H 和 C=O 等键振动的倍频及组频吸收。高分子较少用到远红外光谱，它主要涉及分子转动(比振动所需能量更低)以及晶体的晶格振动。

至于能量更低的微波和无线电波，它们涉及小分子的转动能级(转动能级差 ΔE_r 为 $0.001 \sim 0.05\text{eV}$)的跃迁，转动能级跃迁所产生的光谱称为转动光谱(rotation spectroscopy)，气态下的转动光谱为线形光谱，液、固态下光谱是连续光谱。

转动光谱测量较为困难，目前研究的还

第1章 红外光谱

1.1 红外光谱仪和红外光谱法

传统的红外光谱仪，其单色器中的色散元件由光栅或棱镜组成，称为色散型红外光谱仪，主要缺点是测定时间长和分辨率低。现代的红外光谱仪都是傅立叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer, FTIR），傅立叶红外光谱仪是利用光的相干性原理而设计的干涉型红外分光光度仪。傅立叶红外光谱仪由光源、迈克尔逊(Michelson)干涉仪、样品池、检测器和计算机数据处理系统组成(图1-1)。核心部分是迈克尔逊干涉仪，包括动镜、定镜和分束器，分束器设定在与光路45°放置。光束在分束器上被部分透射，部分反射。透射光和反射光分别垂直入射定镜和动镜。接着被分别反射，返回到分束器处产生相干效应，经过检测器检测并转换成谱图。

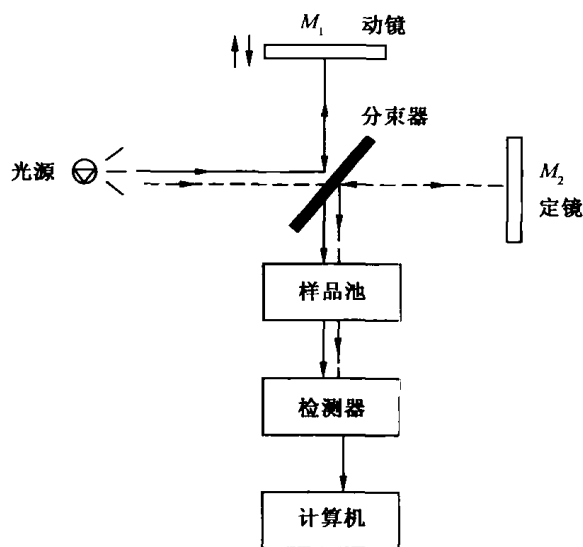


图1-1 傅立叶变换红外光谱仪原理图

由光源发出的光经过干涉仪转变成干涉光，干涉光中包含了光源发出的所有波长光的信息。当样品受到频率连续变化的红外光照射时，分子吸收了某些频率的辐射，并由其振动或转动运动引起偶极矩的净变化，产生分子振动和转动能级从基态到激发态的跃迁，使相应于这些吸收区域的透射光强度减弱。上述干涉光通过样品时某一些波长的光被样品吸收，成为含有样品信息的干涉光，由计算机采集得到样品干涉图，这些干涉图谱是动镜的移动距离 x 的函数。通过计算机快速对检测器收集的信号进行傅立叶函数变换的数据处理后，得到红外光谱图，横坐标通常是波数，纵坐标用透射百分率或吸收百分率表示吸收强度：

$$\text{透射百分率} = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (1-1)$$

$$\text{吸收百分率} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中， I_0 为入射光的光强度； I 为透射光的光强度。前者称为透射光谱图，后者称为吸收光谱图，透射光谱主要用于定性分析；吸收光谱主要用于定量分析。波数范围为 $200 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

傅立叶变换函数如下：

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu x) dx$$

式中, $B(\nu)$ 为入射光强度; $I(\nu)$ 是干涉光强度; ν 为光源频率。与经典红外光谱仪相比, 傅立叶红外光谱仪的优点是:

- (i) 扫描速度快, 可以在 1s 内测得多张红外谱图。
- (ii) 光通量大, 可以检测透射较低的样品。
- (iii) 极高的波数精度和分辨率, 便于观察分子的精细结构。
- (iv) 光谱数据化。

(v) 测定光谱范围宽, 只要改变光源、分束器和检测器的配置, 就可以得到整个红外区的光谱。

红外光谱(Infrared spectroscopy, IR)属于吸收光谱, 是由于化合物分子振动时吸收特定波长的红外光而产生的, 化学键振动所吸收的红外光的波长取决于化学键动力常数和连接在两端的原子的折合质量, 也就是取决于分子的结构特征。这就是红外光谱测定化合物结构的理论依据。

红外光谱广泛用于分子结构和物质化学组成的研究, 是研究表征分子结构的一种有效手段。分子中的某些基团或化学键在不同化合物中所对应的谱带波数基本上是固定的或只在小波段范围内变化, 因此许多有机官能团例如甲基、亚甲基、羰基、氰基、羟基、胺基等在红外光谱中都有特征吸收。利用特征吸收谱带的频率, 人们就可以推断分子中存在某一基团或键, 由特征吸收谱带频率的变化推测邻近的基团或键, 进而确定分子的化学结构。由于分子内和分子间相互作用, 有机官能团的特征频率会由于官能团所处的化学环境不同而发生微细变化, 这为研究表征分子内、分子间相互作用创造了条件。分子在低波数区的许多简正振动往往涉及分子中全部原子, 不同的分子的振动方式彼此不同, 这使得红外光谱具有像指纹一样高度的特征性, 称为指纹区。利用这一特点, 人们采集了成千上万种已知化合物的红外光谱, 并把它们存入计算机中, 编成红外光谱标准谱图库。人们只需把测得未知物的红外光谱与标准库中的光谱进行比对, 就可以迅速判定未知化合物的成分。进一步还可由特征吸收谱带强度的改变进行定量分析。

根据分子对红外光吸收后得到谱带频率的位置、强度、形状以及吸收谱带和温度、聚集态等的关系还可以确定分子的空间构型, 求出化学键的力常数、键长和键角和分子对称性等。根据所得的力常数可推知化学键的强弱, 由简正频率计算热力学函数等。

红外光谱对样品没有任何限制, 任何气态、液态、固态样品均可进行测定, 这是其他仪器分析方法难以做到的。

1.2 红外光谱基础

1.2.1 分子振动

(1) 红外光谱的选律 红外光谱是分子振动光谱。红外光谱中的吸收带是由于分子吸收一定频率的红外光发生振动能级的跃迁而产生的, 但并不是所有的能级跃迁都能在红外光谱中产生吸收带, 只有符合一定选择规律的跃迁, 才能吸收红外光产生吸收带。因而红外光谱的选律首先是, 跃迁只能在两个相邻的能级间发生, 电磁波的能量与分子某能级差相等。

$$E_{\text{红外光}} = \Delta E_{\text{分子振动}}$$

这时吸收的红外光的频率等于分子振动的频率。

$$\nu_{\text{红外光}} = \nu_{\text{分子振动}}$$