

■ 高等学校教材

谱学基础 与结构分析

浙江大学

陆维敏 陈芳 编



高等教育出版社

高等学校教材

谱学基础与结构分析

浙江大学

陆维敏 陈 芳 编

高等教育出版社

内容提要

本书主要介绍红外光谱、Raman 光谱、紫外光谱、磁共振谱、电子能谱、质谱和 X 射线衍射法等谱学基础理论和实验技术,并通过大量各类谱图和综合谱图解析的介绍,使学生能掌握物质结构分析的基本原理与方法,初步具有应用这些方法解决实际问题的能力,为专业课的学习和将来从事教学、科学研究提供必要的基础。书中应用这些结构分析手段涉及的内容不仅包括有机化合物,还介绍了它们在配合物、催化化学、生物化学和环境化学等领域有关的应用。

本书可作为高等学校化学专业谱学基础课程教材,也可供医学、药学、材料、化工、冶金等专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

谱学基础与结构分析/浙江大学陆维敏,陈芳编. —北京:
高等教育出版社,2005.5

ISBN 7-04-016634-8

I. 谱... II. ①浙... ②陈... III. ①光谱学-高等
学校-教材②物质结构-结构分析-高等学校-教材

IV. ①0433②0552.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 026437 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 应丽贞 封面设计 张申申 责任绘图 郝林
版式设计 胡志萍 责任校对 王效珍 责任印制 孔源

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	北京蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京星月印刷厂		http://www.landaco.com.cn
开 本	787×1092 1/16	版 次	2005 年 5 月第 1 版
印 张	19	印 次	2005 年 5 月第 1 次印刷
字 数	460 000	定 价	20.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16634-00

序 言

分子、配合物和近几十年快速发展的金属有机化合物等结构化学的知识对每一个化学工作者来说都是很必要的。在当今科技迅猛发展、各学科相互交叉与渗透的时代,谱学的基础理论和实验技术对于分析和解决实际问题具有重要的作用,所涉及的领域在不断增加,几乎可以肯定,化学、医学、药学、生物学、材料、冶金、环境等领域工作者都经常要用到从这些方法所得出的结果和所形成的概念。因此,了解各种结构分析方法的基本原理、特点、适用范围、限度以及如何作出结论等问题是十分必要的,对将要从事化学与相关工作或进一步深造的大学生是必不可少的基本要求。

第一批关于分子结构的直接证据是用物理方法取得的。1913年英国物理学家 W. H. Bragg 在德国物理学家 M. Laue 的工作基础上用 X 射线衍射法测定了氯化钠和氯化钾的晶体结构;1928年印度人 Ch. V. Raman 发现了 Raman 散射现象,奠定了 Raman 光谱的基础;1929年荷兰物理学家 P. J. W. Debye 提出分子偶极矩的概念及其测定方法;质谱法经过英国人 J. J. Thomson 和 F. W. Aston 等人的工作也在 20 世纪 50 年代趋于实用。可以说,分子结构分析的理论和方法是从 20 世纪 20 年代开始发展的,是现代物理技术应用于化学研究的结果。

分子结构及其测定结果是和物质的存在形态有关的。分子中原子间的成键关系(包括局部结构)和分子的电子状态与能量,在化学结构分析中都显得日益重要。事实上,大量日常的结构分析工作是结合各种化学工作进行的。它们汇集各种结构信息,为化学反应的历程、物种的变化和鉴定、各种理论预测和计算结果,提供观察手段、数据和证据。在现代结构分析中,应用最广泛的主要有:振动光谱、电子吸收光谱、磁共振谱、质谱、电子能谱和 X 射线衍射等。

学科的发展要求在大学本科的基础课程中尽可能及时反映当代科技发展的成就,因此教学内容和课程结构的改革势在必行。本书作为“国家理科基地创建名牌课程项目”中“谱学基础”创建项目的主要内容,遵循教育部关于“化学专业本科基本培养规格和基本教学要求”和“化学专业及应用化学专业化学教学基本内容”文件的精神,融合了有机化学、分析化学和结构化学等课程的有关内容,是本科学生学习有关谱学知识的基础教材。

本书主要介绍红外光谱、Raman 光谱、紫外光谱、磁共振谱、电子能谱、质谱和 X 射线衍射等方法的基础理论和实验技术,这些结构分析手段涉及的内容不仅包含有机化合物,而且介绍了它们在配合物、催化化学、生物化学、材料化学以及环境科学等领域有关的应用。由于涉及的知识面广,在有限课时的课堂教学中无法面面俱到。因此,突出要求学生以“掌握用于化学结构分析的谱学基础理论和实验技术,初步具有应用这些方法解决实际问题的能力”作为贯穿学习本书的主线。

本书的编写参考了国内外已出版的相关著作,从中受到许多启发和收益。

虽然我们已作了努力,希望本书能够尽可能编写圆满,但限于水平和时间,在材料取舍与内容深浅等方面都有待于进一步探索与改进。书中若有错漏,谨请读者给予批评指正。

编 者

2004 年 11 月于浙江大学

目 录

◎ 第一章 导 论

1.1 分子内部运动与分子光谱	1	1.2.1 跃迁和能级布居数	3
1.1.1 分子的运动与能量	1	1.2.2 选律	4
1.1.2 核运动和电子运动的分离	2	1.3 线形和线宽	6
1.2 跃迁概率和选律	3		

◎ 第二章 红外与 Raman 光谱

2.1 转动光谱	9	光谱	36
2.1.1 质心平动的分离	9	2.5.4 仪器简介	37
2.1.2 双原子分子的刚性转子模型	10	2.5.5 应用概况	38
2.1.3 非刚性转子模型	12	2.6 化学键的特征振动频率与谱图解析	
2.1.4 多原子分子的转动光谱	13	方法	39
2.1.5 转动光谱的应用	14	2.6.1 影响红外吸收的结构因素	39
2.2 双原子分子的振动光谱	15	2.6.2 各类官能团的特征吸收峰频率与	
2.2.1 简谐振子模型	15	影响因素	40
2.2.2 非简谐振子模型	16	2.6.3 谱图解析基本步骤	42
2.2.3 双原子分子振动光谱的应用	18	2.7 红外光谱的应用	43
2.2.4 振动光谱的精细结构——振转		2.7.1 在有机化学中的应用	43
光谱	19	2.7.2 红外光谱在催化研究中的应用	48
2.3 多原子分子的振动模式	20	2.7.3 在配合物研究中的应用	53
2.3.1 振动自由度与简正振动	20	2.7.4 在生物学中的应用	59
2.3.2 分子振动的对称性	21	2.8 红外光谱学发展	60
2.4 红外光谱仪与测定技术	29	2.8.1 步进扫描	60
2.4.1 红外光谱仪	29	2.8.2 光声光谱	61
2.4.2 红外光谱测定技术	31	2.8.3 时间分辨光谱	62
2.5 Raman 光谱	33	2.8.4 二维红外光谱	65
2.5.1 Raman 散射效应	33	2.8.5 红外显微镜和化学成像	67
2.5.2 Raman 光谱选律及其与红外光谱		2.8.6 GC/FT-IR	69
的互补性	34	习题	70
2.5.3 转动 Raman 光谱和振动 Raman			

◎ 第三章 紫外和可见吸收光谱

3.1 基本原理	76	3.2.2 仪器的测试性能	86
3.1.1 双原子分子的电子能级 及其表示方法	76	3.3 紫外-可见光谱分析与应用	86
3.1.2 电子光谱选律	77	3.3.1 某些有机物的紫外吸收波长 理论计算	87
3.1.3 电子光谱的精细结构——电子振转 光谱	80	3.3.2 有机化合物的结构鉴定	89
3.1.4 Frank-Condon 原理	80	3.3.3 解离平衡的研究	92
3.1.5 多原子分子紫外光谱吸收带的 分类	82	3.3.4 无机化合物紫外光谱分析	94
3.1.6 介质对紫外及可见吸收谱带的 影响	84	3.4 荧光光谱简介	99
3.2 紫外-可见光谱仪简介	85	3.4.1 荧光与荧光光谱仪	99
3.2.1 紫外-可见光谱仪的主要组成部分	85	3.4.2 荧光强度与应用	99
		3.5 紫外-可见光谱的进展	101
		习题	102

◎ 第四章 磁共振

4.1 核磁共振的基本原理	104	4.3.8 ^1H 核磁共振谱图解析举例与 应用	124
4.1.1 核磁矩与核磁共振条件	104	4.4 核磁共振碳谱	130
4.1.2 化学位移	107	4.4.1 ^{13}C NMR 化学位移	131
4.1.3 自旋-自旋偶合作用	108	4.4.2 ^{13}C 谱的偶合方法	133
4.2 核磁共振谱仪简介	110	4.4.3 ^{13}C NMR 的应用	135
4.2.1 连续波核磁共振谱仪 (CW-NMR 谱仪)	110	4.5 二维核磁共振谱概述	139
4.2.2 脉冲 Fourier 核磁共振谱仪 (PFT-NMR 谱仪)	111	4.5.1 什么是二维核磁共振谱	139
4.3 ^1H 核磁共振	111	4.5.2 二维核磁共振谱的分类	141
4.3.1 质子的化学位移和影响因素	111	4.5.3 二维核磁共振谱的表现形式	141
4.3.2 化学等价与磁等价	115	4.6 电子顺磁共振	142
4.3.3 一级裂分	116	4.6.1 物质的磁化率与分子结构	142
4.3.4 几类常见的偶合及其偶合常数	117	4.6.2 电子顺磁共振基本原理	147
4.3.5 自旋体系分类和复杂裂分	119	4.6.3 电子顺磁共振仪器和方法	153
4.3.6 ^1H 核磁共振谱图解析时用到的 一些辅助手段	120	4.6.4 电子顺磁共振的研究对象和 应用实例	155
4.3.7 配位化合物的 ^1H NMR 谱	122	习题	159

◎ 第五章 质谱

5.1 质谱仪	166	5.1.1 质谱仪的一般工作原理	166
---------------	-----	------------------------	-----

5.1.2 质谱仪的主要部件	168	5.3.2 结构的鉴定	194
5.1.3 质谱仪的主要性能指标	172	5.3.3 质谱的定量分析	199
5.2 质谱图及其离子峰	174	5.4 质谱的联用技术	201
5.2.1 主要离子峰的类型	174	5.4.1 色谱-质谱联用	201
5.2.2 研究有机质谱裂解反应的实验 方法	181	5.4.2 质谱-质谱联用	203
5.2.3 质谱裂解反应机理	181	5.5 红外(Raman)、紫外、核磁与质谱在有机 化合物结构解析中的应用	207
5.2.4 有机化合物的一般裂解规律	183	5.5.1 波谱综合解析步骤	207
5.2.5 各类化合物的裂解特征	186	5.5.2 波谱综合解析应用实例	208
5.3 质谱分析应用	193	习题	222
5.3.1 相对分子质量及分子式的测定	193		

◎ 第六章 电子能谱

6.1 电子能谱的基本原理	237	6.5.1 激发源	251
6.2 紫外光电子能谱(UPS)	239	6.5.2 样品室系统	252
6.2.1 紫外光电子能谱	239	6.5.3 电子能量分析器	253
6.2.2 振动精细结构	240	6.5.4 检测器	254
6.2.3 自旋-轨道耦合与自旋-自旋耦合	242	6.6 应用举例	254
6.3 X射线光电子能谱(XPS)	244	6.6.1 表面组成的分析	255
6.3.1 谱图中出现的主要能谱峰	244	6.6.2 化学状态的鉴定	256
6.3.2 化学位移	246	6.6.3 在催化研究中的应用	260
6.4 Auger 电子能谱(AES)	247	6.7 内层电子结合能位移与其他谱 仪测量的关联	263
6.4.1 Auger 过程	247	习题	263
6.4.2 化学效应	249		
6.5 电子能谱仪简介	250		

◎ 第七章 X射线衍射

7.1 X射线的发生和晶体衍射现象概述	265	7.2.3 单晶衍射实验方法简介	277
7.1.1 X射线与X光机	265	7.3 X射线多晶衍射法	281
7.1.2 X射线与物质的相互作用	267	7.3.1 特点和原理	281
7.2 X射线单晶衍射法	270	7.3.2 粉末衍射图的获得	282
7.2.1 衍射方向和晶胞参数	270	7.3.3 粉末衍射的应用	283
7.2.2 衍射强度与晶胞中原子的分布	272	习题	287

附录	292
参考阅读材料	294

◎ 第一章 导 论

1.1 分子内部运动与分子光谱

光谱信号反映了分子在物质内部不同能级之间的跃迁情况,在定态条件下,分子内部能级是分子运动状态的能量本征值。当电磁波的能量满足分子内某两个能级差 $\Delta E = h\nu$ 时,分子就吸收或发射频率为 ν 的电磁波。根据量子力学的原理,分子的微观状态可以用波函数来表示。只要知道了分子体系的波函数,就可以获得包括分子状态和能量本征值在内的所有可观测物理量的信息。因此,从求解分子的 Schrödinger 方程入手,可以帮助了解微观结构与光谱的关系及其量子力学背景。

1.1.1 分子的运动与能量

原子中的电子都处于一定的运动状态,每一种运动状态都具有一定的能量,这些能量是量子化的,当电子从一个能级跃迁到另一能级,就要吸收或发射光子,所得光谱是原子光谱。

分子光谱就是分子所发出或吸收的光进行分光后得到的光谱,分子吸收或发射光的本质就是分子内部的运动。

分子总能量可表达为
$$E = E_e + E_r + E_v + E_l + E_n + E_i \quad (1.1.1)$$

式中 E_e 是电子能量, E_r 是分子转动能量, E_v 是分子振动能量, E_l 是分子质心在空间的平动能, E_n 是分子的核内能, E_i 是分子基团间的内旋转能量。但是对分子光谱跃迁过程中能量变化较大的分子内部运动方式主要有三种,即电子相对于核的运动、原子核之间的相对振动和分子的转动。分子总能量可近似表达为

$$E = E_e + E_r + E_v \quad (1.1.2)$$

分子内的这三种运动能量都是量子化的,因此分子在入射光的作用下,从能级 E_1 跃迁到 E_2 ,就要吸收光子。吸收光子的频率取决于两个能级间的能级差:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad \nu = (E_2 - E_1)/h \quad (1.1.3)$$

将分子中吸收各种频率的光用仪器记录下来,即得分子吸收光谱,简称分子光谱。

分子光谱在生产和科研中应用广泛。通过研究物质的分子光谱,可以了解分子中电子的运动,分子中各原子核的相对振动和整个分子的转动情况,可以测定分子的电子能级,分子中原子核间的距离,键的强弱,以及分子的成分、结构和组成,所以分子光谱分析是现代研究分子结构和进行定性分析与定量分析的重要方法之一。

分子内部的三种运动方式,以电子能级间的间隔最大;在同一电子能级中,分子的能量还要以振动能量的不同分为若干“支级”,

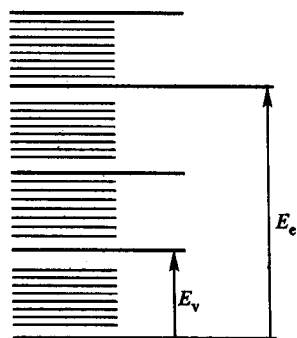


图 1.1.1 分子的电子能级、振动能级和转动能级示意图

称为振动能级;在同一振动能级中,它的能量还要因分子转动能量的不同分为几个“分级”,称为转动能级,如图 1.1.1 所示。

如果不考虑各种运动间的相互作用,分子内部能量用波数(wave number) σ 表示:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{E_{e2} - E_{e1}}{hc} + \frac{E_{v2} - E_{v1}}{hc} + \frac{E_{r2} - E_{r1}}{hc}$$

$$= (T_2 - T_1) + (G_2 - G_1) + (F_2 - F_1) \quad (1.1.4)$$

其中 T ——电子谱项, G ——振动谱项, F ——转动谱项,各谱项之差加和就是波数,单位 cm^{-1} 。

表 1.1.1 电磁波光谱区参数

光谱区	λ/nm	σ/cm^{-1}	ν/Hz	E/eV	分析方法
无线电波	$10^{13} \sim 10^{10}$	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	$10^5 \sim 10^9$	$10^{-10} \sim 10^{-5}$	NMR
微波	$10^9 \sim 10^6$	$10^{-3} \sim 10^1$	$10^9 \sim 10^{11}$	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	ESR
红外光	$10^4 \sim 10^3$	$10^1 \sim 10^4$	$10^{12} \sim 10^{14}$	$10^{-2} \sim 10^0$	IR
可见光	$8 \times 10^2 \sim 4 \times 10^2$	$1.3 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$	$3.8 \times 10^{14} \sim 10^{15}$	$1.6 \sim 3.1$	VS, Raman
紫外光	$4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^2$	$2.5 \times 10^4 \sim 10^5$	$10^{15} \sim 1.5 \times 10^{16}$	$3.1 \sim 12.4$	UV, Raman
X射线	$10^2 \sim 10^{-2}$	$10^6 \sim 10^8$	$10^{16} \sim 10^{18}$	$10^3 \sim 10^6$	X-Ray, XRD

当只有分子转动能级发生跃迁时,所对应的光谱称为转动光谱,在远红外和微波区,得到的图谱为线状结构。当有振动能级发生跃迁时,所对应的光谱称为振动光谱。严格地讲,分子在发生振动能级跃迁时,必然伴有转动能级的跃迁,故也称振动-转动光谱。振转光谱为红外光谱,得到图谱为带状结构。当有电子能级跃迁发生时,对应的光谱称为电子光谱,在紫外可见区,所以电子光谱也称为紫外-可见光谱,得到图谱为带状结构。电子能级跃迁发生时,必伴随着振动和转动能级的跃迁。

1.1.2 核运动和电子运动的分离

包含核和电子的分子其 Schrodinger 方程为

$$\hat{H}\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (1.1.5)$$

式中 R, r 分别是核运动和电子运动的坐标。如果忽略自旋和轨道相互作用,分子 Hamiltonian 算符可表示为

$$\hat{H} = - \sum_N \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} \quad (1.1.6)$$

式中第一、第二项分别表示原子核的动能和电子动能, V_{NN} 是原子核之间的静电相互作用, V_{ee} 是电子间的静电相互作用, V_{eN} 是电子和原子核之间的静电相互作用。实际上,由于对于绝大部分的分子无法直接用(1.1.6)式进行分离变量,要想直接精确求解方程是很困难的。考虑到原子核的质量比电子的质量大得多(1836倍),核的运动速率比电子慢得多,所以在考虑电子运动时,可以将原子核看成是近似不动的,或者说电子在固定核的势场中运动。这就是著名的 Born - Oppenheimer 近似。基于这样的假设,可以认为核运动与电子的运动无关。因此,在 Born - Oppenheimer 近似下,分子的波函数可以写成核波函数和电子波函数的乘积。

$$\psi(R, r) = \psi_N(R) \psi_e(R, r) \quad (1.1.7)$$

将(1.1.6)式和(1.1.7)式代入 Schrödinger 方程(1.1.5)式,由于 R 的改变对 $\psi_N(R)$ 的影响比对 $\psi_e(R, r)$ 的影响大得多,即有 $\nabla_N \psi_e(R, r) \approx 0$ 。采用分离变量处理,得到核和电子运动的两个 Schrödinger 方程:

$$\left[- \sum_N \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + V_{NN} + E_e(R) \right] \psi_N(R) = E \psi_N(R) \quad (1.1.8)$$

$$\left[- \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V_{ee} + V_{eN} \right] \psi_e(R, r) = E_e(R) \psi_e(R, r) \quad (1.1.9)$$

核运动方程(1.1.8)式中讨论与核位置有关的问题,它包含了分子的平动、振动和转动,决定了分子的振动光谱和转动光谱。电子运动方程(1.1.9)式决定了分子的电子光谱。已知在分子中,电子的能量 $E_e(R)$ 与核间距有关,即与核坐标 R 有关。所以,描写分子中的电子状态,不仅需要电子状态量子数,而且需要核状态的量子数。同时由于电子运动速率比核快得多,所以 $E_e(R)$ 在确定核坐标的情况下只有统计平均的含义。另外一个方面,电子运动也影响了核的运动状态,必须将电子的能量 $E_e(R)$ 作为势能包含在核运动方程中。

1.2 跃迁概率和选律

1.2.1 跃迁和能级布居数

简单说,在能级差为 ΔE 的某两个能级间的一次跃迁,就将按照 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ 吸收或发射频率为 ν 的电磁波。各种光谱图的横坐标都是与 ΔE 对应的某种标度。因此能级差决定了跃迁信号在光谱图上的位置。信号的位置是负载结构信息的第一个重要的实验参数。

跃迁分成两大类。一类是自发跃迁,一类是受激跃迁。自发跃迁是经常进行的,体系处于热平衡。任意一对能级间的向上(从低能级到高能级)和向下(从高能级到低能级)跃迁的数目相等,各能级的布居数不变,当然也不显示可以观察的信号。

受激跃迁必须满足某些条件。其中的一个条件是某一对能级间的受激跃迁必须满足 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ 电磁波的激励,伴随着跃迁,体系吸收或发射与能级差 ΔE 对应的电磁波,受激跃迁的特点是向上和向下跃迁的概率相等。因此,跃迁的数目取决于跃迁始态和终态的布居数,如果用 n_i 代表高能级的布居数, n_j 代表低能级的布居数,则当 $n_i > n_j$, 向下跃迁的数目大于向上跃迁的数目,净效果是产生频率为 ν 的发射信号;反之,当 $n_j > n_i$, 产生净的吸收信号。

根据 Boltzmann 分布定律,在热平衡条件下,下式必定成立:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i \exp(-E_i/kT)}{g_j \exp(-E_j/kT)} = \frac{g_i}{g_j} \exp(-\Delta E/kT) \quad (1.2.1)$$

这里的 $\Delta E = E_i - E_j$ 是能级差, T 是绝对温度, k 是 Boltzmann 常数, g_i 和 g_j 分别是两个状态的统计权重,代表状态的简并度。处于某状态的分子数 n 称为该状态(或能级)的布居数。

由(1.2.1)式容易看出,能级差 ΔE 越大,则在同一温度下比值 n_i/n_j 越小。电子跃迁涉及的能级差 $\Delta E \approx 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 很容易计算在室温下电子激发态的布居数是微不足道的。同样的计算可以证明,室温下振动激发态的布居数一般不到百分之一,也是可以忽略的;而转动激发态直到很高的 J (转动量子数)值仍然是布居的。

例 1.1 计算在 300 K 下,由下列 ΔE 决定的高能级相对于低能级的布居数比值:

- (a) $1.10 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (相应于核 Zeeman 能级差);
- (b) $11.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (相应于转动能级差);
- (c) $11.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (相应于振动能级差);
- (d) $119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (相应于电子能级差)。

解: 忽略权重因子,对 1 mol,公式变成

$$n_i/n_j = \exp(-\Delta E/RT)$$

这里 $R=8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由 (1.2.1) 式得

- (a) $n_i/n_j=0.999\,995\,2$, 布居数差为 10^{-6} 数量级;
- (b) $n_i/n_j=0.995\,2$, 上下能级布居数相差不多;
- (c) $n_i/n_j=8.5 \times 10^{-3}$, 分子几乎仅布居于基态;
- (d) $n_i/n_j=1.86 \times 10^{-21}$, 分子实际上完全布居于基态。

能级的布居数分布在给定温度下由能级结构本身决定,它反映了分子的许多性质。首先,它决定了分子光谱多数是吸收光谱。因为在常温下,基态的布居数总大于激发态,实验观察到的是净吸收。尤其是振动跃迁和电子跃迁,由于在常温下基本上只有基态是布居的,发生的基本上都是向上的吸收跃迁,而且跃迁始态几乎总是基态。其次,它也是决定信号强度的因素之一。例如,核 Zeeman 能级的布居数差只有 10^{-6} 数量级,这决定了观察这类能级间跃迁的核磁共振波谱(NMR)的固有灵敏度是极低的,所观察到的是 10^{-6} 数量级的净吸收跃迁,而且很容易导致上下能级的布居数相等,完全没有可观察的信号(这称作“饱和”)。最后,由于同一规律支配着各类能级的布居数分布,观察到的跃迁常常不是单纯的,例如在电子跃迁中常常伴随有振动跃迁和转动跃迁等等,使光谱的解释复杂化,同时又增多了可能取得的结构信息。

1.2.2 选律

分子吸收或发射电磁波,是分子和电磁波的一种能量交换,这种交换是通过电磁相互作用进行的,这种相互作用能否进行还需要满足某种条件。所谓选律就是判断此种条件是否满足的依据。

电磁波是交变的电场和磁场。分子与电磁波的相互作用必定要通过分子内部的电矩和磁矩,相互作用的结果必定要使这种电矩或磁矩发生变化。选律依据这一事实,判断何种跃迁能导致分子电矩或磁矩的变化,因而是允许的;何种跃迁不能导致这种变化,因而是禁阻的。

分子内重要的电矩和磁矩共有三种。一是电偶极矩 μ ,它源自分子内正负电荷的分离,通常的定义是 $\mu=rq$,这里的 r 是电荷分离的距离, q 是电荷量。由于 r 是一个矢量, μ 也是矢量,矢量由正电中心指向负电中心。应注意的是,物理中关于 μ 指向的定义正好相反,由负电中心指向正电中心。重要的是应记住, μ 是坐标的一次函数,它的行为类似于矢径 r ,而且正是与电荷分离同时产生的。另一个电矩,称电四极矩,它在电荷分布取中心对称形式,因而没有电偶极矩时才值得考虑。能产生电四极矩的电荷分布不应是球对称的,而应是椭球分布的。有许多原子核中的正电荷分布不是球对称的,它们有电四极矩;由于原子核的正电荷分布总是中心对称的,不可能有电偶极矩,因而这种电四极矩的效应有时是重要的。除这两种电矩外,分子中第三种重要的矩是磁偶极矩,它不是由电荷的线位移产生,而是由电荷的旋转运动产生的。

用量子场论可以证明,分子与电磁波的相互作用以分子内电荷的运动为条件。一个能量为 $h\nu$ 的量子被分子吸收的必要条件是该分子有两个状态 ψ_m 和 ψ_n ,且它们的能量差是 $\nu = (E_n - E_m)/h$ 。这样,当处在 ψ_m 状态的分子刚好位于光波行程中时,就有可能吸收一个能量为 $h\nu$ 的光量子而发生能级跃迁。同样,若分子处在 ψ_n 状态,则有可能发射一个能量为 $h\nu$ 的光子返回到低能量状态 ψ_m 。但这仅仅说明上述分子具有了跃迁的可能性,还不是充分条件(即不足以保证跃迁一定通过吸收或发射光的形式发生)。

对于允许跃迁,跃迁的结果必须导致电荷产生线位移,从而产生电跃迁偶极矩或电跃迁四极矩;或者导致电荷的旋转,从而产生磁跃迁偶极矩。换句话说,跃迁可分成三类,电偶极跃迁、磁偶极跃迁和电四极跃迁。其中任何一类跃迁要成为允许跃迁,必须产生相应的跃迁矩。

按量子力学的微扰理论,一个体系的 Hamiltonian 算符可以表达为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

其中 $\hat{H}'$ 称为微扰项算符。那么,一个处在 ψ_m 状态的分子在遇到频率为 $\nu = (E_n - E_m)/h$ 的辐射时,电磁场的作用相当于是对分子产生了一个微扰 $\hat{H}'(t)$ 。 $\hat{H}'(t)$ 可以进行级数展开,零次项所对应的电偶极跃迁是对光和分子作用的最主要贡献。所以,在电偶极近似下:

$$\hat{H}'(t) = E(t) \cdot \mu \quad (1.2.2)$$

微扰后体系的波函数为

$$\hat{H}'(t)\psi_m = \sum_k a_{km}(t)\psi_k \quad (1.2.3)$$

其中 $\{\psi_k\}$ 是波函数激发态的完备集, $a_{km}(t)$ 是组合系数。所以

$$\int \psi_n^* \hat{H}'(t) \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \sum_k a_{km}(t) \psi_k d\tau = \sum_k a_{km}(t) \delta_{nk} = a_{nm}(t) \quad (1.2.4)$$

$|a_{nm}(t)|^2$ 是跃迁概率,它的大小取决于跃迁矩阵元 H'_{nm} :

$$H'_{nm} = \int \psi_n^* \hat{H}'(t) \psi_m d\tau = \int \psi_n^* E(t) \cdot \mu \psi_m d\tau \quad (1.2.5)$$

如果场函数 $E(t)$ 和空间坐标无关,则跃迁矩阵元 H'_{nm} 为

$$H'_{nm} = E(t) \cdot \mu_{nm} \quad (1.2.6)$$

μ_{nm} 是偶极矩阵元:

$$\mu_{nm} = \langle \mu_x \rangle_{nm} + \langle \mu_y \rangle_{nm} + \langle \mu_z \rangle_{nm} \quad (1.2.7)$$

其中

$$\begin{aligned} \langle \mu_x \rangle_{nm} &= \int \psi_n^* \mu(x) \psi_m dx \\ \langle \mu_y \rangle_{nm} &= \int \psi_n^* \mu(y) \psi_m dy \\ \langle \mu_z \rangle_{nm} &= \int \psi_n^* \mu(z) \psi_m dz \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

因此,只有当 $\langle \mu_x \rangle_{nm}$ 、 $\langle \mu_y \rangle_{nm}$ 和 $\langle \mu_z \rangle_{nm}$ 不全为零时, m 到 n 态的跃迁才是有光谱活性的,称为跃迁允许;反之, m 到 n 态的跃迁就是禁阻的。使 $\langle \mu_x \rangle_{nm}$ 、 $\langle \mu_y \rangle_{nm}$ 和 $\langle \mu_z \rangle_{nm}$ 不全为零的条件,称为光谱选律。

若借助群论作为工具。矩阵元 $\langle \mu \rangle_{nm}$ 不为零的条件是 ψ_m 、 ψ_n 和 μ 对应的不可约表示的直积

中必须包含全对称不可约表示,我们将在以后对此加以讨论。

(1.2.8)式表明,如果一个分子在两个能级之间跃迁时,其偶极矩始终为零,则这种跃迁就不会有电偶极机制的光谱活性。所以同核双原子分子 H_2 , O_2 , N_2 等就没有振动和转动光谱。非极性分子,如 CH_4 , CO_2 等在转动时,其固有偶极矩始终为零,所以非极性分子也没有转动光谱。极性分子,如 H_2O , NH_3 等在转动时,其固有偶极矩不为零,所以有转动光谱。上述分子在某些电子态跃迁时,由于电荷中心发生了移动,所以会有电子光谱。有些非极性分子(如 CO_2),在某些振动模式中,其正负电荷中心分离,也会产生振动光谱。

一般来说,跃迁矩积分以及上节讨论的能级布居数分布,是决定信号强度的主要因素。信号强度显然是另一个负载结构信息的重要实验参数。但是,某些光谱的信号强度受外部条件的影响很大。尤其是采用压片制样的光谱,振动光谱中常用的那样,压片条件常使分子发生无法控制的畸变,严重影响信号强度,以致使信号强度只有比较相对强弱的意义。

电偶极、磁偶极和电四极跃迁矩积分有数量级的差异。它们对跃迁概率的贡献约为 $1:10^{-4}:10^{-6}$ 。换句话说,如果跃迁是电偶极禁阻的,它绝不可能是一个强跃迁。这时,如果观察到了弱的信号,可以利用磁偶极或电四极选律予以解释,或寻找电偶极禁阻被解除的原因。对于电偶极允许的跃迁,一般情况没有必要再去考虑它们是否同时为磁偶极或电四极选律所允许。

选律除影响信号强度外,它还决定允许跃迁的数目,即谱图上吸收峰的数目。这是又一个负载结构信息的重要实验参数。

需注意的是,选律制约的是通过辐射途径进行的跃迁。对于许多非辐射跃迁,选律是不起作用的,但这类跃迁有时也要影响光谱。

1.3 线形和线宽

实验中发现,记录各种分子光谱的谱线都有一定的宽度。一般光谱线的宽度用极大半宽(full-width half-maximum, 简称 FWHM)来度量,它是强度降到极大值 ν_0 一半处的谱线宽度。开始时人们将谱线的宽度归结于光谱仪的狭缝。后来发现,当光谱仪狭缝关窄到一定程度后,谱线的宽度将不再改善。因狭缝是长方形的,入射光又是均匀地照射在狭缝上,所以可证明所摄得的谱线强度随频率的变化也不会如图 1.3.1 所示。因此谱线的增宽除了仪器精度的因素外,还有其他原因。

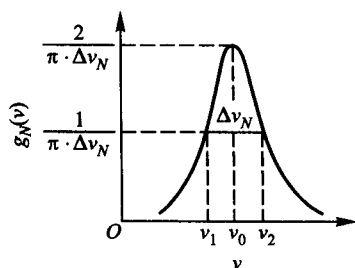


图 1.3.1 分子光谱线形示意图

在一般情况下,分子中的每个能级都用一条线表示。这并不表明分子的每个状态都有一个精确规定的能值。事实上,能级都有一定的宽度,发生跃迁的能量匹配条件可以在一个或宽或窄的能量幅度内得到满足。产生能级宽度是有多方面原因引起的。

第一,按照不确定原理, $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ 。如果分子在某一状态能稳定存在 Δt 秒,即这一状态的寿命为 Δt 秒,则这个状态将有一个能量宽度为 ΔE 。

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar = h/2\pi \approx 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1.3.1)$$

不确定关系表明,只有状态的寿命无限长,这一状态的能级才是无限窄的。稳定分子的电子

基态大体上满足这一条件。但是在常温下,电子激发态的寿命一般都不长。一个单重态的电子激发态大约只能存在 10^{-8} s, 可以算出这个激发态的能级宽度约为

$$\Delta E = 10^{-26} \text{ J, 或 } \Delta \nu = 10^8 \text{ Hz} \quad (1.3.2)$$

这样,当分子由基态跃迁到这个激发态时,它吸收的电磁波频率也必定会有 10^8 Hz 的变动幅度。这就是说,即使把基态看作无限窄,任何光谱线都必定会有一定的宽度。这个宽度称为自然线宽。自然线宽不是由实验因素造成的,它无法通过提高实验技术来消除。

第二,不同的样品分子相对于检测器有不同的速度分量,产生方向和数值都不同的 Doppler 频移,这称为 Doppler 展宽。

第三,样品分子的相互碰撞和其他作用使分子能级发生变化,这称为碰撞展宽。

第四,如果辐照样品的电磁波过强,则低能级的过量布居数可能会被“抽空”。精确的微扰处理证明这将导致谱线展宽,这称为饱和展宽。

但是,这些效应和不确定原理的自然线宽不同,都有可能通过实验技术予以消减或消除。通常,为减小 Doppler 展宽可采用分子束并在垂直于分子束的方向上观察;为减小碰撞展宽可采用低压气态样品;为避免饱和展宽可采用功率较小的激发源。

因此,任何一光谱的吸收或者发射并不是出现在某一确定的频率,而是呈现了具有一定宽度的分布。由于所有的光谱线都有一定的宽度,这就提出了线形的问题。所谓线形是指谱线(吸收)强度作为频率的函数。如果跃迁涉及的两个能级都无限窄,则线形应该是在频率 ν_0 处的一个无限窄脉冲, ν_0 是和能级差 ΔE 相对应的频率。由于能级都有一定的宽度,这种情况实际上不会发生。所有实际记录到的谱线,都在 $\nu < \nu_0$ 处开始出现信号,到 $\nu = \nu_0$ 处信号达到极大,到某一 $\nu > \nu_0$ 处信号才消失。图 1.3.2 是两种典型的线形,一种是 Lorentz 线形,一种是 Gauss 线形。许多光谱或波谱都呈现出这两种典型线形。这两种线形都可用包含两个参数的函数表示:

$$\text{Lorentz 线形:} \quad a / [(\nu - \nu_0)^2 + b^2] \quad (1.3.3)$$

$$\text{Gauss 线形:} \quad a \exp[-b(\nu - \nu_0)^2] \quad (1.3.4)$$

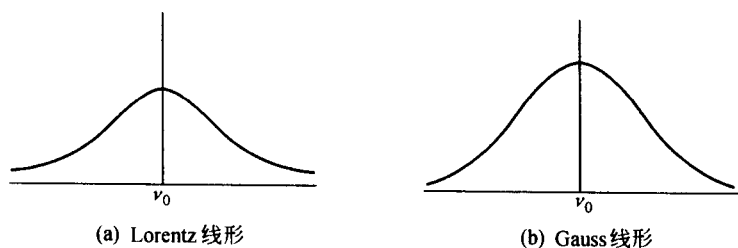


图 1.3.2 两种典型线形

以上两个公式中的参数 a 和 b 在某些谱方法中有明确的物理意义。这两种线形显然是相似的,只是 Lorentz 线形要比较窄些,由不确定原理可以推出 Lorentz 线形的函数形式。气体分子的一维速率分布是 Gauss 分布,因此当 Doppler 展宽占优势,线形将是 Gauss 线形的。如果有某种化学或物理过程的速率足够高,使物种的寿命短于该物种的激发态寿命,则(1.3.1)式中的 Δt 应该是物种寿命而不再是它的激发态寿命。例如,某过程(一级过程)的速率常数为 10^{11} s^{-1} ,则它的倒数 10^{-11} s 就是物种寿命。如这个寿命比激发态寿命更短,则由(1.3.1)式算得谱线宽度不小于 $\Delta \nu = 3 \times 10^9 \text{ Hz}$, 即 $\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 。这大体上是红外光谱仪典型的分辨率。核磁共振仪典型

的分辨率是 $\approx 0.1\text{ Hz}$,物种寿命不大于 2 s ,或速率常数不小于 0.5 s^{-1} ,就将引起谱线展宽。许多化学交换过程有这样的时间尺度,它们常引起 NMR 谱线的展宽。在这种情况下,线宽包含着速率过程的信息。

线宽和线形是负载着许多信息的另一个实验参数,有时当线形明显偏离 Lorentz 或 Gauss 线形时,可认为它由两个或多个峰叠加而成,通过“拟合”或“曲线剥离”的方法常可定出包含在其中的峰的位置和高度。

总之,结构分析就是通过显示在谱图上的谱线位置、数目、高度和形状等实验参数,计算结构参数和其他参数,或通过解释解决结构问题或其他化学问题的理论和方法。

◎ 第二章 红外与 Raman 光谱

红外吸收光谱发展至今已有一百多年的历史,1892 年,Julius 利用岩盐棱镜和测热辐射计(电阻温度计),首先测到了红外吸收光谱。1905 年,W. W. Coblentz 发表了 128 种有机和无机化合物的红外吸收光谱,引起了许多光谱学家的极大兴趣。1947 年,世界上第一台实用的双光束自动记录的红外分光光度计(棱镜作为色散元件),首先在美国投入使用,这就是通常称的第一代红外分光光度计的雏形。20 世纪 60 年代,由于光栅刻划和复制技术以及多级次光谱重叠干扰的滤光片技术的解决,使得以光栅代替棱镜作色散元件的第二代红外分光光度计投入了使用。20 世纪 70 年代,由于电子计算机技术和快速 Fourier 变换技术的发展和运用,使得基于光相干性原理而设计的干涉型 Fourier 变换红外光谱仪投入了市场,解决了光栅型仪器固有的弱点,使红外光谱法发展到了一个新的阶段。

红外吸收光谱是研究分子运动的光谱,也称为分子光谱,根据波长特点,可分为近红外($4\,000\sim13\,300\text{ cm}^{-1}$)、中红外($4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$)和远红外($400\sim10\text{ cm}^{-1}$)三个波区。

2.1 转动光谱

2.1.1 质心平动的分离

在 Born - Oppenheimer 近似下,整个分子的波函数可以用描述电子的波函数 ψ_e 与描述核运动的波函数 ψ_N 的乘积来表示[(1.1.7)式],两个相应的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}_e\psi_e(R,r)=E_e\psi_e(R,r) \quad (2.1.1)$$

$$\hat{H}_N\psi_N(R)=E_N\psi_N(R) \quad (2.1.2)$$

转动光谱是由于分子的转动状态改变引起的,应该由核运动的 Schrödinger 方程来描述。但是在分子核运动方程中,包含分子的质心运动(分子平动)和分子内部原子间的振动。在没有外力作用下,分子作恒速运动,其能量是连续的,该运动状况不会随分子内部运动变化而改变,即与分子内部运动无关,不会对分子光谱产生影响。因此,可将分子质心平动与分子内部原子相对运动进行分离。

具体做法是,将坐标原点放在分子的质心上。质心位置可由下式表示:

$$X = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i} \quad Y = \frac{\sum_i m_i y_i}{\sum_i m_i} \quad Z = \frac{\sum_i m_i z_i}{\sum_i m_i} \quad (2.1.3)$$

其中第 i 个原子的质量为 m_i ,它的坐标为 (x_i, y_i, z_i) 。

例如双原子分子,其质心位置为

$$X = (m_1 x_1 + m_2 x_2) / (m_1 + m_2) \quad (2.1.4)$$

$$Y = (m_1 y_1 + m_2 y_2) / (m_1 + m_2) \quad (2.1.5)$$

$$Z = (m_1 z_1 + m_2 z_2) / (m_1 + m_2) \quad (2.1.6)$$

核运动的 Schrödinger 方程为

$$\left[- \sum_N^2 \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + V_{NN} + E_e \right] \psi_N(R) = E \psi_N(R) \quad (2.1.7)$$

式中 R 代表两个原子的笛卡儿坐标 $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$, ∇_N^2 是它们的 Laplace 算子。

设分子内原子间的相对距离为

$$x = x_2 - x_1 \quad y = y_2 - y_1 \quad z = z_2 - z_1 \quad (2.1.8)$$

并设 $\psi_N(R)$ 为分子质心平动波函数 $\psi_t(X, Y, Z)$ 与分子内部原子相对运动波函数 $\psi_m(x, y, z)$ 的乘积:

$$\psi_N(R) = \psi_t(X, Y, Z) \psi_m(x, y, z) \quad (2.1.9)$$

代入(2.1.7)式,得

$$\left[- \sum_N^2 \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_m^2 + V_{NN}(x, y, z) + E_e(x, y, z) \right] \psi_t \psi_m = E \psi_t \psi_m \quad (2.1.10)$$

其中 m 是整个分子的质量, μ 是分子的折合质量。

$$m = m_1 + m_2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.1.11)$$

令 $U(x, y, z) = V_{NN}(x, y, z) + E_e(x, y, z)$, 代入(2.1.10)式并分离变量可得

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_t^2 \right] \psi_t = E_t \psi_t \quad (2.1.12)$$

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_m^2 + U(x, y, z) \right] \psi_m = (E - E_t) \psi_m \quad (2.1.13)$$

这样就将核运动方程分为描述分子平动的 Schrödinger 方程(2.1.12)式和描述分子内原子相对运动的 Schrödinger 方程(2.1.13)式。

2.1.2 双原子分子的刚性转子模型

讨论双原子分子的转动光谱, 首先应考虑它有哪些转动能级。作为一种最简单的模型, 我们近似把双原子分子的转动看作为一种刚体的转动, 即假设: 原子核为体积可以忽略不计的质点, 分子中原子的核间距保持不变(r 不变), 分子不受外力作用, 即势能 $U(r) = 0$ 。这样的模型称为刚性转子模型。

对于刚性转子模型可用量子力学的方法来处理。将分子内原子相对运动的 Schrödinger 方程用球坐标表示, 根据笛卡儿坐标与球坐标之间的转换关系:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.1.14)$$

将(2.1.13)式转化为球坐标表达式:

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \psi_m + U(r) \psi_m \\ & = (E - E_t) \psi_m \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

对于刚性转子模型, 由于 r 是常数, 因而位能 $U(r)$ 也是常数。分子内原子相对运动包含分子的振动和转动, 若忽略它们间的相互作用, 则分子内部波函数 ψ_m 为转动波函数 ψ_t 与振动波函