

激光拉曼光谱在 有机化学上的应用

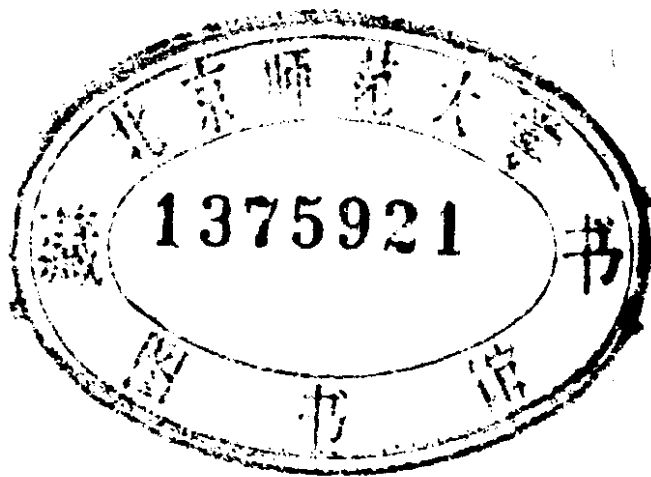
潘家来 编

化学工业出版社

JN1/204/10

激光拉曼光谱在有机 化学上的应用

潘家来 编



化学工业出版社

内 容 提 要

本书是介绍激光拉曼光谱及其在有机化学方面应用的普及读本。全书共分八章：第一章导论；第二、三、四章介绍激光拉曼光谱的基本原理、仪器及实验技术，第五章简述拉曼光谱的谱图解析知识；最后三章介绍激光拉曼光谱在一般有机分子、高分子及晶体的结构、性质研究方面的应用。书末附有主要参考文献，书中还以表格形式汇集了一些应用激光拉曼光谱进行的研究工作，便于读者查阅。

本书是潘家来同志遗稿，经其夫人沈梅英同志整理而成，并由与潘家来同志一起工作过的朱自莹同志对全稿进行了审校。

本书可供从事光谱、有机化学、高分子及其他有关科学研究的人员，以及高等院校有关专业师生学习参考。

激光拉曼光谱在有机 化学上的应用

潘家来 编

责任编辑：任惠敏

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张5⁷/₈字数128千字印数1—2,770

1986年4月北京第1版1986年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3747定价1.20元

怀念潘家来同志（代序）

一位曾经勤勤恳恳为国家作出贡献的科学工作者，一位勤奋好学，一心听党的话的科学工作者——潘家来同志，在那十年动乱的年代里和许多知识分子一样，横遭迫害，身心受到严重摧残，是多么不幸！

我和家来同志过去并不相识，他的名字最先还是在了一本翻译的“物理化学”书中见到的。后来，他经人介绍调到有机化学研究所来工作，我们经常相处，才了解他是一个勇于承担国家任务而不计较个人得失的学者。1957年被派往捷克斯洛伐克布拉格学习期间脑神经受了损伤。回国后，带病积极承担国家急需的科研任务。他工作认真、贡献很大，一贯勇于探索并积极推广国际上出现的新技术，如顺磁共振、核磁共振、激光拉曼光谱、光电子能谱等。

当他的健康状况日益恶化，语言发生严重障碍的时候，我曾去他家探望，当时正值夏日炎炎，他尚伏案写作；见我来了，指着稿子结结巴巴地说：“这是我多年来的学习和工作心得，一定要把它详细地记录下来”。我见他身体虚弱，声调嘶哑，劝他休息等身体好些再写不迟。他又说：“我活着的日子不长了，应该趁还没有躺倒的时候抓紧写好，也算了却我一个心愿”。我劝他早日施行手术，彻底治疗。他回答：

“不行，施行手术可能延长我的生命，但是更大的可能是脑神经严重损伤，变成一个废人。那时，再想把我的心得作出归纳和记录，就不可能了！”这番对话，充分表现了他的道德

情操。正如他平常说的一句口头语：“活着，就是要为祖国探索自然秘密”。这种献身精神是多么可贵啊！令人钦佩！

现在出版的这本小册子，便是他忍受着疾病痛苦，坚持不施行手术以免残废而写出的著作，留给后人的一件纪念品！我乐于为之代序。

这本书在他生前总算是基本完稿了，剩下的文献校对、整理工作，由他的夫人沈梅英同志继续完成。我深深地怀念家来同志，怀念他“活着，就是要为祖国探索自然秘密”的崇高精神。我庆贺这本书的问世，它确是凝结了家来同志许多心血，也表现了他顽强与疾病斗争的结果。可惜家来同志已经离开人世，未能亲自看到此书的出版。愿读者学习家来同志为科学献身的精神，从本书中获得有用的科技知识，并希望读者对此书提出宝贵意见。

黄耀曾 1983.11.25

前 言

分子光谱学是研究光分子振动、转动和振-转运动的一门经典学科。它包括拉曼光谱、(中、近)红外光谱及远红外光谱。拉曼光谱是最早被使用的,但由于当时的科学水平所限,被后起的红外光谱所取代。到本世纪中叶它已经没有什么发展了,只是物理学教学上的示范仪器,至多做一些简单对称分子的振动理论研究。

汞灯拉曼光谱的盛行时期是比较短暂的,它在1928年被发现后,到1940年左右基本上已经衰退。自从1960年发现激光,物理学家就想将激光用到光谱上去。1962年美国两位科学工作者首先用红宝石脉冲激光器作为拉曼光谱仪的光源,重复以往的四氯化碳、苯等分子的对称振动光谱。这是激光拉曼光谱的首次尝试成功。1964年有人将氮-氛气体激光器用作光源,使激光拉曼光谱得到改进。以后又使用氩离子激光器、氦离子激光器。此外,由于电子技术的飞快发展,又试制成了微电流放大器,为激光拉曼光谱仪的改进和制备创造了有利条件。到1969年市售激光拉曼分光光度计已有十多种。在有机化学领域内近年来激光拉曼光谱的应用更普及。例如在金属有机化合物、高分子空间构型、生化试剂等等的结构研究方面已取得一定的成就。当前已积累相当多的有机化合物激光拉曼谱图及数据,它也与红外光谱一样,成为日常分析不可缺少的仪器。

本书主要介绍激光拉曼光谱的发展史、特点、应用以及

理论部分（如群论的应用），还有关于激光拉曼仪器设备及实验条件、操作以及谱图的分析知识，激光拉曼光谱在分子结构研究（高分子结构的研究、晶体性质的研究等）上的应用。

目 录

前 言

第一章 导论	1
一、激光拉曼光谱的发展史	1
二、激光拉曼光谱的特点	4
三、激光拉曼光谱在有机化学方面的应用	5
第二章 拉曼散射的理论	7
一、拉曼散射的理论处理	8
1. 经典模型的处理	8
2. 量子模型的处理	10
二、转动拉曼散射	11
三、极化效应	12
四、退偏比	14
五、非线性光谱效应	17
1. 受激拉曼散射(Stimulated Raman Scattering)	17
2. 逆拉曼效应	18
3. 超拉曼效应(Hyper-Raman Effect)	19
第三章 群论的应用	22
一、群的概念	22
二、群的元素组及对称操作	22
三、群的表示	26
1. 本征函数的对称特性	26
2. 矩阵及行列式	26
四、群论在振动光谱解析上的应用	28
第四章 仪器设备及实验条件	32

一、激光拉曼分光光度计的总体结构	35
二、五个构成部分	38
1. 激光源	38
2. 外光路系统	40
3. 单色仪	41
4. 放大系统	43
5. 检测及显示系统	44
三、试样池的设计	46
四、信号的产生	50
1. 直流放大	50
2. 同步检出	50
3. 噪声电压测定	50
4. 脉冲计数	51
五、信号的检出	51
1. 摄谱法	51
2. 光放大管	54
3. 同时记录与顺序记录的比较	54
六、拉曼谱线特性的测定	56
七、退偏度的测定	58
第五章 谱图解析知识	61
一、拉曼谱图的频率位移单位	61
二、拉曼特征频率的规律	63
1. 饱和基团	63
2. 不饱和基团	63
3. 特种基团	64
三、各类有机官能团的频率区域	65
1. 烷烃类	65
2. 烯烃及炔烃类	68
3. 芳香烃及杂环烃类	68

4. 羰基化合物、羧基化合物、酯类及酰胺类	73
5. 醇类及硫醇类	74
6. 胺类	74
7. 腈类及异腈酸盐类	75
8. 醚类	77
9. 硝基化合物、硫氧化物及磷氧化物	77
10. 卤代烃基及金属有机化合物	78
11. 其他	79
第六章 激光拉曼光谱在分子结构研究上的应用	81
一、证实结构	81
二、空间效应	81
三、分子动态效应	84
1. 基团的扭摆运动	87
2. 环的折叠	91
第七章 高分子结构的研究	103
一、有机高分子	103
1. 有序等规聚丙烯的结构研究	105
2. 聚氧化乙烯的晶型测定	109
3. 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-聚丁二烯 协聚体的定量	112
二、生物高分子	117
1. 多肽及蛋白质构型的探讨	118
2. 核酸的组成及结构的探讨	129
第八章 晶体性质的研究	156
一、晶格振动模式的测量	156
二、反常相变点的测定	162
1. 球晶相变点的测定	163
2. 液晶转变点的测定	163
参考文献	170
整理后记	177

第一章 导 论

拉曼效应是拉曼光谱学的基础。拉曼光谱是分子的光散射现象所产生的。所谓光散射现象就是单色光通过物质发生的能量偏离效应。也就是散射光频率与入射光频率的偏离。例如：用 19436cm^{-1} 波数的光照射物质，产生了相当于 17786cm^{-1} 或 21086cm^{-1} 波数的散射光。这两种光的偏离为 1650cm^{-1} 波数，通常我们称为波数位移 ($\Delta\nu$)。在谱图数据上这个波数位移相当于碳基的伸缩振动频率。当然，拉曼光谱的位移数据也能相当于基因的转动频率或振-转频率，以及晶格振动频率。由此可知，拉曼光谱与红外光谱有异曲同工之特点。

原始的拉曼光谱是以汞灯为光源的，只能进行无色或稍带颜色的液体样品测试。有些带绿色或黄色的试样就要用特殊的氦灯或镉灯作为光源。如果样品是固体，还不能测定。这样，所测试的样品受到了限制。自从激光器被用作光源以来，情况则大有改变，凡是红外光谱可测的试样，激光拉曼光谱几乎同样可测。甚至有些红外光谱测定有困难的试样，激光拉曼光谱也都可测。据近年来的报道，在 高分子化合物、有机金属络合物、水溶性生化有机试剂的测定方面，激光拉曼光谱比红外光谱有更胜一筹之处。

一、激光拉曼光谱的发展史

拉曼光谱本身已有较长的历史。在1924到1926年间，印

度物理学家拉曼 (C. V. Raman) 首先发表了一系列的报道^[1,2]；拉曼效应是光与物质相互作用时出现的一种现象，光通过物质时，其散射的光有部分频率发生变化，如太阳光束照射晶体发生散射现象，这部分光当时就称为拉曼散射光^①。关于此种散射的存在，德国斯梅科尔 (A. Smekal) 在1923年曾预言过，用光谱仪对散射光进行分析，可发现和入射光频率相同的谱线。当时，物理学上的许多散射现象，如丁铎尔 (Tyndall) 散射，瑞利 (Rayleigh) 散射，都是弹性散射。当能量 $h\nu$ 的光子作用于物质的分子时，可发生弹性碰撞与非弹性碰撞。在弹性碰撞过程中，光子与分子间没有能量交换，光子仅改变其运动的方向，即其能量不变，为瑞利散射。因此，斯梅科尔认为既有弹性散射，一定也有非弹性散射^[2]。在非弹性碰撞过程中，光子与分子间发生能量交换，光子不仅改变运动方向，同时还将其中一部分能量传送给分子，或从分子中取得一部分能量。由此光子能量变化了 ΔE ，其频率也必然相应变化 $\Delta\nu = \Delta E/h$ ，此即拉曼散射。拉曼在1923年四月发现苯的散射光谱是不连续的，到1926年发表论文并没有肯定这种散射是非弹性的。以后，他又进行了很多实验证明此种散射是非弹性的，现在我们称它为拉曼散射。拉曼散射光的频率和瑞利散射光的频率之间的差值称为拉曼位移。至于拉曼谱线的数目，位移值的大小和谱带的强度等与物质分子的振动和转动有关。拉曼由于发现并系统地研究了拉曼散射，故在1930年获得了诺贝尔奖金。原始的这种拉曼光谱用汞弧灯为光源，出现的谱线极其微

● 在1928年苏联物理学家兰茨贝格 (Г. С. Ландсберг) 及孟捷尔许达姆 (Л. И. Мандельштам) 也发现了同样的散射现象，他们称为联合散射光谱^[6]。他们发表的时间较拉曼晚些。

弱，而且只有透明的液体样品才适合于实验，因此在极大程度上限制了它的发展。到1945年左右，这种拉曼光谱已不引起人们注意。在50年代，拉曼光谱只是物理学上的振动光谱研究和教学上的示范。

自1960年出现激光后，由于激光具有单色性好、能量集中、输出功率大等优点、尤其是光谱辐射密度高、激光电源体积小、重量轻、易自动化操作等优点，故而很快将激光用作拉曼光谱仪的激发光源，从而使拉曼光谱获得了新的起点。1962年由美国波托(S. P. S. Porto)、伍德(D. L. Wood)^[3]及斯托依歇夫(B. Stoicheff)首先应用红宝石脉冲激光器作光源，测得苯和四氯化碳的拉曼光谱。其散射光束用透镜聚焦，再通过低色散的光栅单色仪，用胶片摄谱。约50个脉冲就获得全谱。散射池须涂硫酸钡以改善光学效率。斯托依歇夫是用二硫化碳为试样。这两项工作首创了激光拉曼光谱。美国珀金-埃尔默(Perkin-Elmer)于1964年试制成功第一台激光拉曼分光光度计LR-1型。此时，激光拉曼光谱开始定型。到1972年，美国、日本、法国均在不断进行研究并有激光拉曼分光光度计出售，定型的型号已有20种左右。它的发展是快速的，其有效性、应用范围正在扩大。例如研究拉曼光谱可得到分子振动和转动的信息，可作为研究结构化学和分析化学之用。由于激光光源的准直性好，光源可远离样品，可实现高低温测试。激光的相干性好，可将光能聚焦在极小的区域，实现有如“探针”似的微区分析。由于脉冲激光的发展，可实现微秒、纳秒、皮秒的时间分辨的激光拉曼光谱分析。近年来，拉曼光谱仪就分光元件方面，从以棱镜作分光元件发展到刻划光栅或全息光栅。就单色仪而言，由单个单色仪发展成双联光栅单色仪及至高分辨率、低杂

散光的三联光栅单色仪。就电学系统而言，由一般低水平放大器发展到高档直流放大器（电压或电流放大）、高灵敏度的光子计数器配有计算机进行信息处理和程序控制。就波段而言，拉曼光谱已向紫外区甚至远紫外区扩展。激光拉曼光谱仪的生产在我国70年代以前是空白，1974年才着手研究，1976年研制成功第一台WFL型激光拉曼分光光度计。

二、激光拉曼光谱的特点

激光拉曼光谱之所以一开始就引起重视，除上述情况外，还因它具有与红外光谱同样的被测波长范围，而且操作手续比红外光谱方便。与红外光谱作对照，它有如下优点：

① 拉曼光谱是将照射试样的频率 ν_0 改变为 ν 的一种散射光谱，频率位移差 $\Delta\nu = \nu \pm \nu_0$ 不受单色光源频率的限制。因此单色光源的频率可根据样品颜色而有所选择。红外光谱的光源不能任意调换。

② 用激光器为光源，激光的单色性很好，激光拉曼光谱峰很陡、分辨性好。而红外谱峰往往很宽。

③ 激光拉曼光谱的常规试样用量为 $2 \sim 2.5 \mu\text{g}$ ，微量操作时用量可为 $0.05 \mu\text{g}$ 。对固体试样不需任何处理，可装于毛细管内直接测定。红外光谱的常规用量为 $100 \mu\text{g}$ ，微量操作用量为 $0.1 \mu\text{g}$ 。红外光谱上测量固体样品时需要一定的处理，如压片制成石蜡糊等。使用了添加剂后，往往造成一些影响。

④ 激光拉曼光谱可用于单晶的低频晶格频率及高频分子频率的研究。这是由于晶格内的分子排列一定，偏振参数不象液体那样是空间平均化的。在振动频率的归属上能应用与排列有关的偏振数据。单晶的偏振数据包括同位素取代，谱峰轮廓 (Band Contour)，可用简正坐标分析法 (Normal

Coordinate Calculation) 计算频率归属。而红外光谱不能做这些单晶的数据。

⑤ 激光拉曼光谱可测水溶液，而红外光谱不适用于水溶液的测定。这是由于水分子的不对称性，在拉曼光谱上没有伸缩振动频率谱带及其他的变形、剪切等振动频率谱带很弱。因此，水的拉曼谱图比较简单。而水的红外光谱图谱线数很多，影响了溶质谱图的分析。对醇类溶液，激光拉曼光谱也有同样的优点。

⑥ 激光拉曼光谱的测频范围可为 $20\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ($500\sim 2.5\mu\text{m}$)。一般红外光谱的测频范围目前只能为 $200\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ($50\sim 2.5\mu\text{m}$)。 200cm^{-1} ($50\mu\text{m}$)以下需用远红外光谱。

⑦ 激光拉曼光谱对 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{S}-\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{P}-\text{S}$ 等红外弱谱峰很灵敏，能出现强峰。对易产生偏振的一切重元素(过渡金属、超铀元素)的络合键均可出现拉曼强峰。

⑧ 拉曼活性的谱线是基团极化率随简正振动改变的关系，而红外活性的谱线是基团偶极矩随简正振动改变的关系。故拉曼光谱中只有少量的倍频(Overtones)及组频(Combinations)。在红外光谱上，易出现倍频和组频。所以，在激光拉曼谱图上谱峰清楚，线数较少，往往仅出现基频谱线，比红外光谱更容易分析。

三、激光拉曼光谱在有机化学方面的应用

众所周知，红外光谱是有机化学在日常分析中应用最普遍。有机化学工作者都熟悉各种有机基团的振动频率。从激光拉曼的发展趋势看，将来有可能与红外光谱并驾齐驱。红

外光谱的一些谱图知识有时可直接应用于拉曼谱图上。因此，对有机化学工作者来说，熟悉并掌握激光拉曼光谱不是一件难事。然而由于红外和拉曼两种谱线的强弱不同，拉曼散射光的强度太弱，仅是瑞利散射光强度的 $10^{-6}\sim 10^{-8}$ 。因此，有时必须考虑它们二者对基团频率测定的灵敏度。使红外、拉曼二者相互补充，对确定基团频率的归属有利。

单晶的研究用X射线衍射光谱需要较长时间，还需耗用大量人力和物力。同时，所用的单晶要有相当的大小和比较好的质量。如果改用激光拉曼光谱研究有机化合物的单晶，不仅可以得到珍贵的结晶信息，而且可大大节约时间。例如，在现代的液晶及球晶的分子研究方面，激光拉曼光谱已经受到人们的重视。

在有机高分子结构鉴定上，激光拉曼光谱有着一系列特点。例如可直接用于单丝的研究、浑浊样品水溶液的测定等。还可用于高分子空间构型间规和等规的测定。也可直接用于高分子的偏振测定。到目前为止，用激光拉曼光谱研究过的高分子为数很多，其中极大部分是有成效的。所以用激光拉曼光谱对高分子结构进行研究是一个方向。

目前，激光拉曼光谱正进一步推广到生物活性的有机物结构的研究方面，如对核糖核酸、蛋白质和多肽的螺旋结构、硫键的连结等都可加以说明。其他如有机磷结构研究^[19]，苯胺、氯醛等的研究也都进行了工作^[20~30]。

第二章 拉曼散射的理论

一切散射理论均以辐射光具有电磁波或振荡电场及磁场为基础。振荡场诱导产生分子的偶极矩，并将散射的光向四周辐射。此种诱导偶极矩的大小与光波的振幅及分子的极化率 (Polarizability) 有关。如前所述入射光频率与散射光频率相等的情况称为弹性散射，如瑞利散射。拉曼散射是非弹性散射，即入射光频率与散射光频率不相等。

关于瑞利散射与拉曼散射的差别可用图 2-1 表示。在拉曼散射中会产生斯托克斯 (Stokes) 及反斯托克斯 (Anti-Stokes) 两种散射效应。所谓斯托克斯线是入射光的频率比散射光的频率大，以 $h\nu_0 - \Delta\nu$ 表示散射光频率。反斯托克斯

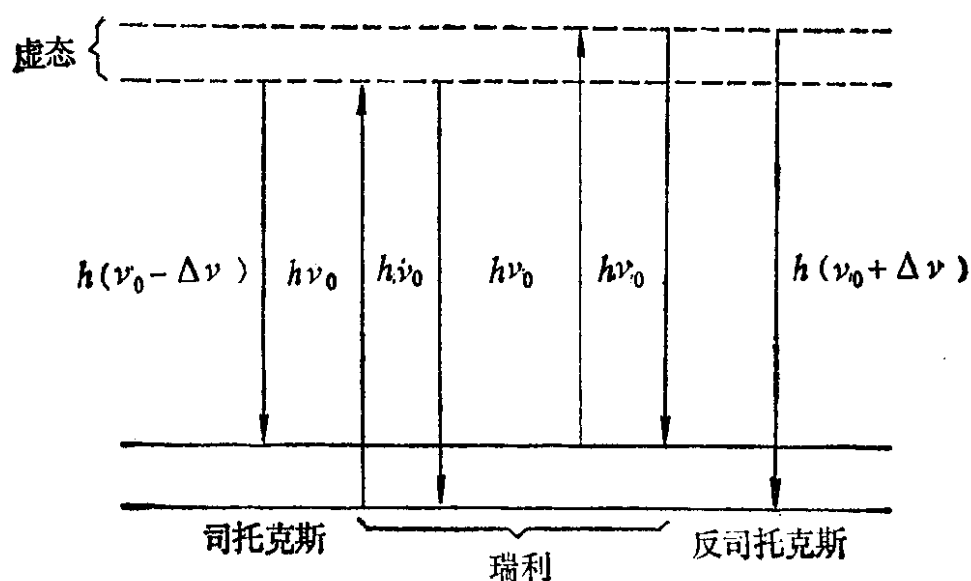


图 2-1 瑞利散射与拉曼散射