

有机化合物 波谱分析

姚新生 陈真杰等 编

YOUJI HUAHEWU BOPU FENXI

人民卫生出版社

有机化合物波谱分析

沈阳药学院中草药化学教研室

姚新生 陈英杰 编
徐绥绪 吴立军

张生 绘图

梁晓天 审阅

人民卫生出版社

有机化合物波谱分析

姚新生 陈英杰 等编

人民卫生出版社出版
(北京市崇文区天坛西里10号)

兰州新华印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 23印张 4插页 500千字

1981年10月第1版第1次印刷

1983年7月第1版第2次印刷

印数：4,901—9,900

统一书号：14048·3979 定价 2.45 元

前 言

波谱分析是测定有机化合物和中草药有效成分结构的重要手段。它具有微量、快速、准确等特点，并且已经成为化学及药学工作者必须掌握的一种重要工具。目前国内有关波谱分析的书不多，而适于大学生阅读及初学者自学应用的书籍尤为缺乏，因此，编写本书。宗旨是引导初学者入门，为进一步深入学习打下必要的基础。

本书包括紫外光谱 (UV)、红外光谱 (IR)、核磁共振 (NMR)、质谱 (MS) 解析技术以及这些技术的综合应用等内容。各章编排力求简明扼要、由浅入深、通俗易懂。每章附有习题，供读者练习应用。书后附录列出各章习题答案以及波谱解析中常用的重要图表、数据，可供查考。本书主要供高等院校化学、药学、制药、中药等专业学生以及从事波谱分析工作的初学者自学参考，也可供上述有关专业的教学应用。

本书在编写过程中，主要吸取了 Creswell, C. J. et al., *Spectral Analysis of Organic Compounds* (1972) 一书的特点。内容取材也大部分取自该书及 Silverstein, R. M., *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (1974) 和 Parikh, V. M. et al., *Absorption Spectroscopy of Organic Molecules* (1974) 等著作。七九年二月全稿完成后曾蒙刘书田、何端僧两位教授审阅，提出不少宝贵意见。最后又请梁晓天教授修改审定，特此一并致谢。

由于我们水平所限，书中错误及遗漏之处在所难免，请读者予以指正。

编 者

目 录

第一章 光与原子及分子的相互作用	1
一、光的二像性	1
二、光或电磁辐射的分类	3
三、吸收光度法与吸收光谱	3
四、吸收光谱与原子或分子能级跃迁的关系	4
五、原子或分子的能量组成	5
六、分子轨道的形成与 σ 、 π 及n轨道	8
第二章 紫外光谱	12
第一节 基础知识	12
一、紫外光与紫外光谱	12
二、电子跃迁	12
三、发色团与助色团	15
四、朗伯-比尔定律及紫外光谱图	16
五、共轭体系与吸收峰波长的关系	17
六、溶剂对紫外光谱的影响	19
七、吸收带	22
第二节 不饱和有机化合物的紫外吸收峰及其计算方法	23
一、共轭烯烃的 λ_{\max}	23
二、 α 、 β 不饱和醛、酮、酸、酯吸收峰的计算方法	26
三、芳香化合物的紫外光谱	30
第三节 紫外光谱在有机化合物结构分析中的应用	35
一、确定检品是否为某已知化合物	35
二、确定未知不饱和化合物的结构骨架	35
三、确定构型	38
四、测定互变异构现象	38
第三章 红外光谱	41
第一节 基本理论	41
一、分子振动能级基频跃迁与峰位	42
二、分子的振动自由度与峰数	49
三、分子的偶极矩与峰强	52
四、影响峰位变化的因素	54
第二节 红外光谱解析	61
一、特征谱带区、指纹区及相关峰的概念	62
二、红外光谱中的八个重要区段	62
三、O-H、N-H伸缩振动区	67
四、C-H伸缩振动区	69
五、三键对称伸缩区	71
六、羰基($>C=O$)的伸缩振动区	72

七、双键的对称伸缩振动区	76
八、C-H弯曲振动区	77
九、芳香族化合物的特征吸收	78
十、用红外光谱进行结构解析的几点说明	85
第四章 核磁共振	88
一、核的自旋	88
二、在外加磁场中核的自旋取向数	89
三、核的回旋	91
四、核跃迁与电磁辐射	91
五、实现NMR的方法及NMR仪	93
六、屏蔽效应与屏蔽常数	94
七、在电子屏蔽效应影响下氢核的能级跃迁	95
八、化学位移	96
九、峰面积与氢核数目	99
十、峰的裂分	102
十一、偶合常数	103
十二、相邻干扰核的自旋组合及其对吸收峰裂分的影响	106
十三、吸收峰精细结构上的小峰数及相对面积的计算法	108
十四、自旋偶合图	110
十五、低级偶合时氢核干扰系统的表示法	113
十六、磁的各向异性效应与化学位移	114
十七、氢核交换与化学位移	118
十八、氢键缔合与化学位移	121
十九、化学位移与官能团类型	122
廿、偶合常数计算方法	124
廿一、高级偶合	129
廿二、两种特殊类型的峰形	135
廿三、运用NMR波谱解析有机化合物结构的大致程序	139
第五章 质谱	144
第一节 质谱仪及其工作原理	144
第二节 质谱图	146
第三节 分子离子峰	148
一、分子离子峰的形成	148
二、分子离子峰的识别方法	149
第四节 碎片离子峰	151
一、开裂方式	151
二、开裂类型及开裂规律	154
第五节 亚稳离子、同位素离子、多电荷离子	178
一、亚稳离子峰	178
二、同位素离子峰	180
三、多电荷峰	183
第六节 基本有机化合物的质谱	184

一、烷烃类	184
二、烯烃类	184
三、芳烃类	185
四、醇类	186
五、脂肪胺类	186
六、醚类	187
七、卤化物类	188
八、酯类	189
九、醛酮类	189
十、酚类	190
十一、醌类	191
十二、酰胺类	191
第七节 质谱解析程序	191
第六章 综合解析	197
一、有机化合物结构分析的一般程序	197
二、分子式的确定方法	197
三、分子中不饱和度的计算方法	199
四、分子结构式的确定	200
五、综合解析练习	210
附录	250
附录一、各章练习题答案	250
(一) 第一章练习题答案	250
(二) 第二章练习题答案	251
(三) 第三章练习题答案	256
(四) 第四章练习题答案	260
(五) 第五章练习题答案	272
(六) 第六章练习题答案	288
附录二、常用波谱数据图表	292
(一) 重要类型有机化合物的红外吸收范围	292
(二) 有机结构与红外吸收相关表	292
(三) 主要基团的红外特征吸收峰表	297
(四) 各种类型氢核的化学位移值 (δ , ppm)	310
(五) 取代烷烃中 α -氢核的 δ 值	311
(六) $-\text{CH}_2-$ 及 $>\text{CH}-$ 上氢核化学位移值算法	312
(七) 烯烃氢核化学位移值 ($\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$) 的算法 (以TMS 为内标准)	312
(八) 取代基对单取代苯环上氢核化学位移的影响	314
(九) 取代苯上芳氢化学位移的经验计算公式	314
(十) 从分子离子脱去的常见碎片	315
(十一) 常见的碎片离子	316
(十二) 贝农表(碳、氢、氮、氧不同组合的质量及同位素丰度比)	319

第一章 光与原子及分子的相互作用

本章学习要求:

1. 能判断任意波长光线的周期、频率、能量及波数。
2. 能解释为什么原子和分子只吸收一定波长的光线。
3. 了解振动光谱 (vibrational spectra)、转动光谱 (rotational spectra) 及电子光谱 (electronic spectra) 的起源。
4. 通过分子所吸收的光线波长, 区别分子的转动能级、振动能级及电子能级。
5. 能绘制简单分子的成键轨道 (bonding orbitals) 与反键轨道 (anti-bonding orbitals)。并能判断该轨道是否为 σ 、 π 或 n 轨道。

一、光的二像性

光或电磁辐射具有微粒 (particle) 性及波动 (wave) 性的双重性格, 即波、粒二像性。光的某些性质, 如与光传播有关的现象, 宜用波动性解释; 而光的另一些性质, 如光与原子、分子相互作用的现象, 则宜用微粒性来解释。

(一) 光的波性

首先可以把光看成是一种波动波。对光波来说, 其传播过程主要特征可用图 1-1 表示:

λ = 波长: 光波移动一周的距离。单位: 长度单位/周。

A = 波的振幅: 偏离横轴的最大摆动。单位: 长度单位。

τ = 周期: 完成一周所需的时间。单位: 秒/周 (s/c)。

ν = 振动频率: 每秒钟出现的周数。单位: 赫 (Hz) 或周/秒 (c/s 或 cps)。

$\bar{\nu}$ = 波数: 每 1 厘米中波的数目。单位: cm^{-1} 。

在学习光的波性时, 注意掌握下列关系:

$$\nu\lambda = c \quad (1.1)$$

其中: c 为光速。 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 或 $3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$

$$\nu = 1/\tau \quad (1.2)$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad (1.3)$$

(二) 光的微粒性

在讨论光或电磁辐射与原子及分子的相互作用时, 又可把光看成是一种从光源射出的能量子流 (stream of energy packets) 或者是以高速 ($3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$) 移动的粒子。这种能量子也叫光量子或光子 (Photons)。

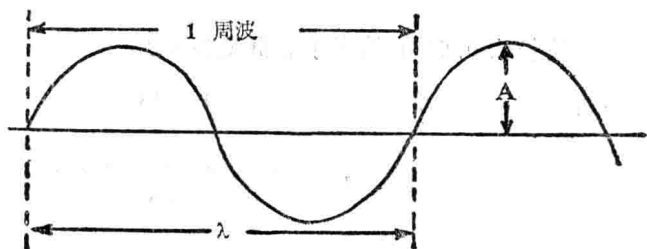


图 1-1

光的频率 (ν) 与光子能量 (E) 有关, 按普朗克方程式 (Planck's equation):

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

其中, h 是普朗克常数。 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒 (Js)。综合上述(1.1)、(1.3)、(1.4) 式, 即得

$$E = hc/\lambda \quad (1.5)$$

$$E = hc\bar{\nu} \quad (1.6)$$

显然, 光子能量 (E) 与相应的光线波长 (λ) 成反比, 而与频率 (ν) 及波数 ($\bar{\nu}$) 成正比。

练习举例

1. 试计算波长为 2.0×10^5 cm 的光线周期及频率。

解:

$$\nu = c/\lambda$$

$$\nu = \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{2.0 \times 10^5 \text{ cm}} = 1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = 1/\nu$$

$$\tau = 1/1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1} = 6.7 \times 10^{-6} \text{ s}$$

2. 波长为 0.05nm 的光子能量是多少?

解:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js} \mid 3.0 \times 10^{10} \text{ cm}}{5 \times 10^{-9} \text{ cm} \mid \text{ s}}$$

$$= 4.0 \times 10^{-15} \text{ J}$$

3. 波长为 400nm 的光线, 其波数是多少?

解:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \frac{1}{400 \text{ nm} \mid 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$= 2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

练习一

(1) 如果光波周期是 2.0×10^{-17} S 时, 则其波长是多少? ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$)

(2) 计算 $\lambda = 4.0 \times 10^3$ cm 的电磁辐射的周期。

(3) 波长为 500nm 的绿色光线, 其频率是多少?

(4) 频率为 $3.0 \times 10^{15} \text{ S}^{-1}$ 的光线, 其光量子的能量是多少?

(5) 波数为 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的光子的能量是多少?

* nm 为毫微米; 旧符号 m μ 已废而不用。

二、光或电磁辐射的分类

光是电磁波。光或电磁辐射可以分为无线电波 (radio wave)、微波 (microwave) 红外 (infrared)、可见 (visible)、紫外 (ultraviolet) 及 X-射线 (x-ray) 几个区域。与各该区域有关的波长, 波数, 频率及能量用图 1-2 列示如下:

$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	0.1	1.0	10	10 ²	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
	无线电波	微波	红外		可见紫外		X-射线
λ, cm	10	1.0	0.1	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
λ, nm	10 ⁸	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁵	10 ³	10 ²	10
E, J	2 × 10 ⁻²⁴	2 × 10 ⁻²³	2 × 10 ⁻²²	2 × 10 ⁻²¹	2 × 10 ⁻¹⁹	2 × 10 ⁻¹⁸	2 × 10 ⁻¹⁷
ν, S^{-1}	3 × 10 ⁹	3 × 10 ¹⁰	3 × 10 ¹¹	3 × 10 ¹²	3 × 10 ¹⁴	3 × 10 ¹⁵	3 × 10 ¹⁶

图 1-2

综上所述, 不同波长的光线, 有着不同的能量。波长越长, 则能量越小; 波长越短, 则能量越大。显然, 紫外线及 X-射线等短波光线将具有较高的能量, 而微波, 无线电波等长波光线, 则能量较低。

练习二

- (1) 下列波长分别在电磁辐射的什么区域? 1cm, 0.8 μm (1 μm = 10⁻⁶ m = 10⁻⁴ cm)*, 10 μm , 100nm (1nm = 10⁻⁷ cm), 10nm
- (2) 下列波数分别在电磁辐射的什么区域? 983cm⁻¹, 3.0 × 10⁴ cm⁻¹, 5.0cm⁻¹, 8.7 × 10⁴ cm⁻¹
- (3) 试按能量递增顺序排列下列光线区域: 微波, X-射线, 可见光区, 紫外区, 红外区。

三、吸收光度法(absorption spectroscopy)与吸收光谱(absorption spectra)

当一连续光源 (即由一定区域内所有波长的光线组成的光束) 通过棱镜时 (见图 1-3), 光线即被分解成各个波长组分。这些分解的波长组分在通过含有原子或分子的样品小池时, 透过的光线就不再是连续的了。其中有些光波可与小池内的原子或分子相互作用并被吸收。被吸收光波的波长可以通过把透过样品池的光线照在照像底片或其他鉴定设备上而予以鉴定。这个过程叫吸收光度法, 记录的图像叫做光谱, 光谱中的“线”即是被吸收的光线波长。

上述内容可用图 1-3 予以说明。

综上所述, 吸收光谱系因一定波长的光线与原子或分子相互作用, 并被原子或分子吸收所致。

应当注意, 原子或分子吸收能量均具有量子化的特征, 即各种类型的原子或分子将

* μm 为微米; 旧符号 μ 已废而不用。

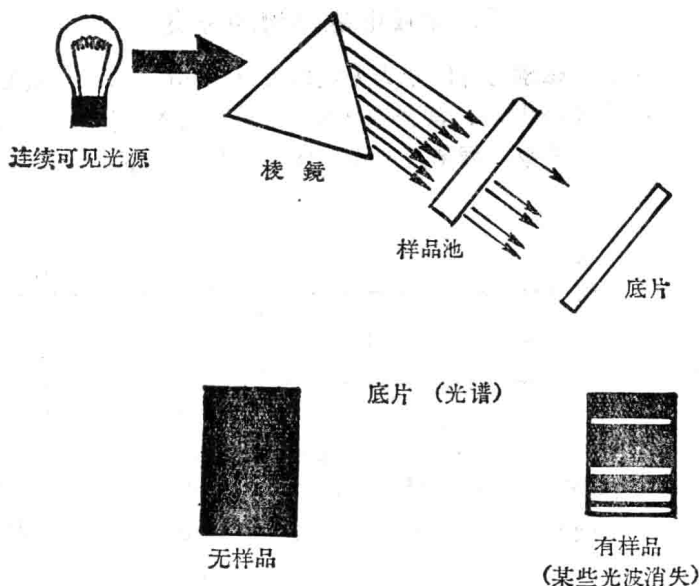


图 1-3

以自己的独特方式与光线作用，并只能吸收一定能量的波长的光线。因此，不同类型的原子及分子的吸收光谱是不一样的。通常，由光谱图上出现的“谱线”波长可按前述公式(1.5)求出原子或分子吸收的能量。

练习三

- (1) 一个原子与光作用时，吸收的能量应等于一定波长的照射光线。如果原子在 400nm 处有光谱“线”，则该原子吸收了多少能量？
- (2) 一个原子可吸收 $3.0 \times 10^{-19} \text{J}$ 的能量，则在该原子的光谱图上，谱“线”将位于什么波长 (nm) 处？
- (3) 一个原子可吸收相当于 $5.0 \times 10^{-19} \text{J}$ 的能量，则在该原子光谱图上，吸收的谱“线”波数是多少？

四、吸收光谱与原子或分子能级跃迁的关系

根据量子理论，原子或分子具有的能量是量子化的。因此在原子或分子中，能量仅有一定的分立的数值 (discrete values)。许可有的能量叫原子或分子的能级 (energy levels)。在图 1-4 中，分别用 E_1, E_2, E_3, E_4 代表原子由低至高的四个能级。

如果原子位于它的最低能级状态，则代表该原子这种状态的能级应当是 E_1 。它可以有如图上箭头所示的三种能级跃迁形式： $E_1 \rightarrow E_2, E_1 \rightarrow E_3, E_1 \rightarrow E_4$ 。原子由低能级向高能级跃迁 (transition) 时，必然需要能量。使原子由一个能级激发，跃迁到另一能级(如从 $E_1 \rightarrow E_2$ ，或 $E_1 \rightarrow E_3, E_1 \rightarrow E_4$) 时

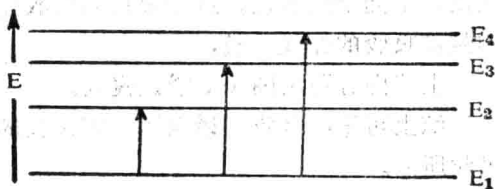


图 1-4

需要的能量叫做能量子 (quantum of energy)，它是一个限定的数量。显然，激发原

子由 E_1 能级跃迁至 E_2 能级时需要的能量 (跃迁能, transition energy, 以 ΔE 表示), 就是两个能级间的能量差。

即
$$E_2 - E_1 = \Delta E_{2,1}$$

在吸收光度法中, 使原子或分子向高能级跃迁时需要的能量, 是由照射样品的光线或电磁辐射供给的。当原子或分子吸收的光线波长具有的能量相当于原子或分子的两个能级间的能量差时, 它们即相互作用, 并产生吸收光谱。

显然, 在图 1-4 所示的三种跃迁中, 因为能级差的不同, 需要的能量是不相同的 ($\Delta E_{4,1}$, $\Delta E_{3,1}$, $\Delta E_{2,1}$), 故吸收的光线的波长也不同。各种原子或分子由于它们有着自己独特的能级差, 因此, 将有着自己独特的吸收光谱。

练习四

(1) 在上列能级图 (图 1-4) 所描述的三种跃迁中 ($E_1 \rightarrow E_2$, $E_1 \rightarrow E_3$, $E_1 \rightarrow E_4$), 哪种跃迁将引起最长波长的光线被吸收? 哪种跃迁将引起最高波数的光线被吸收?

(2) 在图 1-4 中假定 E_2 及 E_1 能级间的能量差 ($\Delta E_{2,1}$) 为 $6.0 \times 10^{-18} \text{J}$, 则实现这一跃迁需要的光线波长 (以 \AA 计) 为多少? ($1 \text{nm} = 10 \text{\AA}$)

五、原子或分子的能量组成

原子或分子的能量由移动能 (translational energy)、转动能 (rotational energy)、振动能 (vibrational energy) 及电子能 (electronic energy) 所组成。

1. 移动能

移动能是原子或分子从空间的一个位置移向另一位置时 (见图 1-5) 具有的动能 (kinetic energy)。

移动能的大小可用 E_K 表示, 它与原子或分子的质量 (m) 及移动速度的平方 (v^2) 成正比。



图 1-5

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 \tag{1.7}$$

因为温度的增高或降低将影响到原子或分子的平均速度, 故移动能也将随着温度的改变而变化。

当绝对温度降到零时, 原子或分子将处于它们的最低移动能级。而当温度增高时 (即向原子或分子供给热能) 则原子或分子将由低的移动能级激发至高的能级。

由于原子或分子的移动能级排列的十分紧密 (见图 1-6), 间隔极小, 故可把它们近似地看成是“连续的”。这样, 由低能级向高能级跃迁就只需要很小的能量。因此, 移动跃迁 (translatio-



图 1-6

nal transition) 产生的吸收光谱是看不到的。

2. 旋转能

分子的旋转能是分子通过它的重心 (center of gravity) 绕轴旋转时所具有的动能, 如图 1-7 所示。

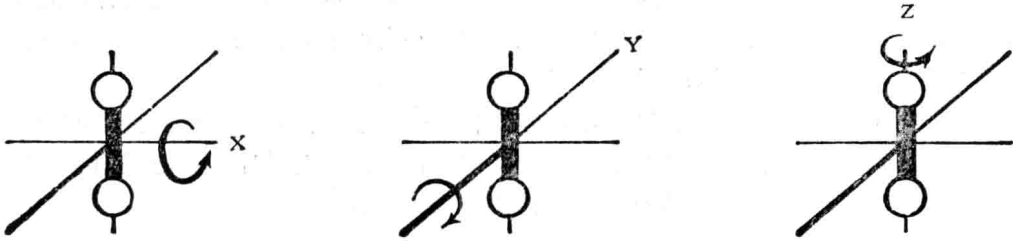


图 1-7

与移动能一样, 分子的旋转能也受温度影响。当绝对温度为零时, 分子将处于它的最低旋转能级状态。

图 1-8 是分子的旋转能级图。

分子从旋转能级 E_1 激发至 E_2 时, 需要吸收的能量 (如光子) 应与旋转能级间的间隔或能量差值 (ΔE) 相当。兹以 CO 分子为例, $E_1 = 7.6 \times 10^{-23} \text{J/分子}$, $E_2 = 22.9 \times 10^{-23} \text{J/分子}$ 。

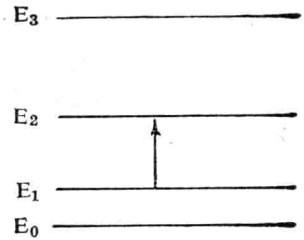


图 1-8

则 CO 分子从旋转能级 E_1 跃迁至 E_2 时需要吸收的能量

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = 22.9 \times 10^{-23} \text{J/分子} - 7.6 \times 10^{-23} \text{J/分子} \\ &= 15.3 \times 10^{-23} \text{J/分子} \end{aligned}$$

与此能量相应的电磁辐射的波长 (λ) 按 $\Delta E = hc/\lambda$ 一式计算, 则

$$\lambda = hc/\Delta E \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \text{因此, } \lambda &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s} \mid 3.0 \times 10^{10} \text{cm} \mid}{\mid \text{S} \mid \mid 1.53 \times 10^{-23} \text{J} \mid} \\ &= 0.13 \text{cm} \end{aligned}$$

与图 1-2 对照, 可以知道这个波长相当于电磁辐射的微波区。因此, 分子发生旋转能级跃迁时, 将在电磁辐射的微波区域产生吸收光谱。

各个分子旋转能级的间隔或能级差 ΔE 是不相同的。并可通过下列方式进行判断。

$$\Delta E \propto \frac{1}{I} \quad (1.9)$$

其中, I 为分子的转动惯量 (moment of inertia)

$$I = \mu r^2 \quad (1.10)$$

r 为质点间的距离, 即键长

$$\mu \text{ 为折合质量 (reduced mass) } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

以 HBr ($\mu = 1.65 \times 10^{-24} \text{ g}$, $r = 0.141 \text{ nm}$) 及 HI ($\mu = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$, $r = 0.160 \text{ nm}$) 为例, 怎么判断两者旋转能级间隔的大小呢?

由公式 (1.10), 知 $I_{\text{HBr}} = \mu_{\text{HBr}} \times (r_{\text{HBr}})^2$

$$I_{\text{HI}} = \mu_{\text{HI}} \times (r_{\text{HI}})^2$$

按给出的条件, $\mu_{\text{HBr}} \cong \mu_{\text{HI}}$, $r_{\text{HBr}} < r_{\text{HI}}$

故知 $I_{\text{HBr}} < I_{\text{HI}}$

因 $\Delta E \propto \frac{1}{I}$, 故知 $\Delta E_{\text{HBr}} > \Delta E_{\text{HI}}$

即在 HBr 与 HI 分子中, HBr 分子的旋转能级间隔要大一些

3. 振动能

振动能是分子由于振动而具有的位能及动能。

为了便于理解起见, 可以把分子中由化学键相联的两个原子模拟地看成为被弹簧连接的两个小球 (见图 1-9)。

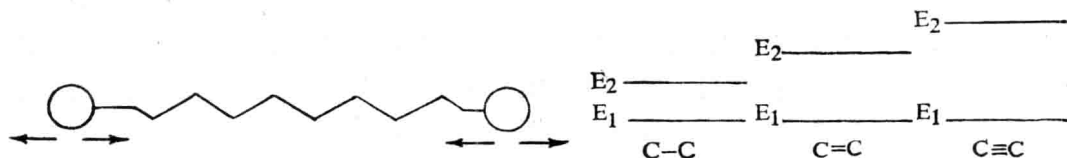


图 1-9

图 1-10

使弹簧发生伸展振动时, 小球即离开原位。这里, 使弹簧伸展所需要的能量, 取决于弹簧的力常数 (force constant), 即取决于弹簧的强度。对分子来说, 则取决于化学键的强度。显然, 弹簧强度 (或化学键的键强) 越大, 则伸展弹簧需要的能量 (或使分子发生振动能级跃迁需要的能量) 也将越大。

振动能也是量子化的。使分子发生振动能级跃迁需要的能量, 同样可由电磁辐射来供给。由于典型的振动能级间隔 (ΔE) 是 2.0×10^{-20} 焦耳, 故引起这样一个跃迁需要的电磁辐射波数 ($\bar{\nu}$) 按 $\Delta E = hc\bar{\nu}$ 式求算, 为 $1.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 。这说明分子因振动跃迁引起的吸收将发生在电磁辐射的红外 (IR) 区域。

振动能级间的相对间隔, 随着原子间化学键强度的增加而增大。如在 C—C、C=C 及 C≡C 三种键中, 因键强顺序依次为 C≡C > C=C > C—C, 故振动能级的相对间隔也为 C≡C > C=C > C—C。具体有如图 1-10 所示。

4. 电子能

电子能是分子及原子中由于它们的电子的位能及动能而具有的能量。电子的动能是电子运动的结果, 而电子的位能则起因于电子与原子核及其它电子之间的相互作用。

由《物质结构》中已知, 要完整的描述原子中某个电子的运动状态, 需要有四个量子数, 即 n 、 l 、 m 、 m_s 。

n = 主量子数 (principal quantum number) 其数值为: 1、2、3、……。
 l = 角量子数 (angular quantum number), 其数值为: 0、1、2、……、 $n-1$ 。
 m = 磁量子数 (magnetic quantum number), 其数值为: 0、 ± 1 、 ± 2 、……、 $\pm l$ 。
 m_s = 自旋量子数 (spin quantum number), 其数值只有两个, 即 $\pm \frac{1}{2}$ 。
 其中, 决定电子能量的, 主要是 n 及 l 两个量子数。
 现在, 我们可以画出 $n=1$ 及 $n=2$ 时的电子能级了 (见图 1-11)。

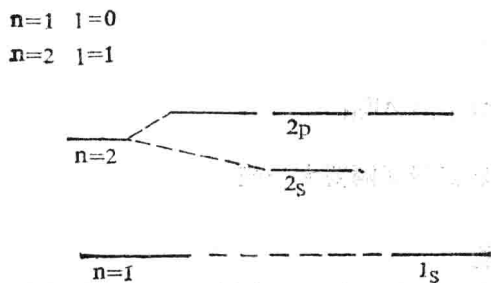


图 1-11

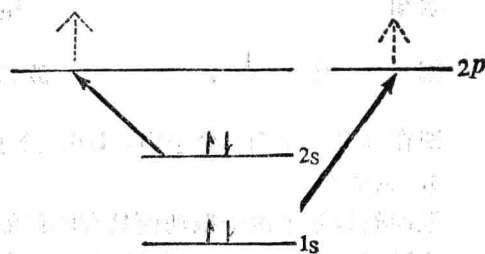


图 1-12

假定一个原子有 4 个电子, 且处于它们的最低能级状态, 则按核外电子排列规律 (保里原理, 最低能量原理及洪持规则), 它们应分别占据 1s 及 2s 两个轨域。每个轨域各有两个自转方向相反的电子 (如图 1-12)。这些电子在一旦受到外界供给的大小适当的能量激发时, 即可跃迁至较高的能级 (图 1-12 中用粗箭头表示)。

使电子发生能级跃迁需要的能量可由电磁辐射供给。典型的电子能级的间隔是 $8.0 \times 10^{-18} \text{ J}$, 故由 $\Delta E = hc/\lambda$ 一式, 可以求出:

$$\lambda = hc/\Delta E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \mid 3.0 \times 10^{10} \text{ cm}}{8.0 \times 10^{-18} \text{ J} \mid \text{S}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

对照前列电磁辐射分区图表, 可以看出这相当于电磁辐射的紫外及可见区域。因此, 电子能级跃迁将在电磁辐射的紫外区域及可见区域引起吸收光谱。

练 习 五

(1) 下列两化合物中, 何者将在旋转能级之间有最大的间隔?

化合物	μ	键长 (Bond length)
NO	$12.4 \times 10^{-24} \text{ g}$	0.115nm
NaCl	$23.2 \times 10^{-24} \text{ g}$	0.236nm

(2) 一个原子的光谱在紫外光及可见光区域均显有吸收。试问, 其中什么吸收可因最宽的能级间隔跃迁引起?

六、分子轨道的形成与 σ (sigma)、 π 及 n (nonbonding) 轨道

1. 什么叫分子轨道

与原子中的电子能级相似，分子中也有电子能级。这些分子中的（电子）能级，即叫分子轨道（molecular orbitals）。

分子轨道由组成分子的原子的原子轨道相互作用形成。例如，原子A及B的S轨道（s orbitals）相互作用，即可构成分子AB中的两个分子轨道。其中一个分子轨道能量比原来的S轨道要低，在图1-13中，以 σ_s 表示，叫做分子的成键轨道（bonding orbitals）；而另一个则比原来要高一些，以 σ_s^* 表示，叫做分子的反键轨道（antibonding orbitals）。

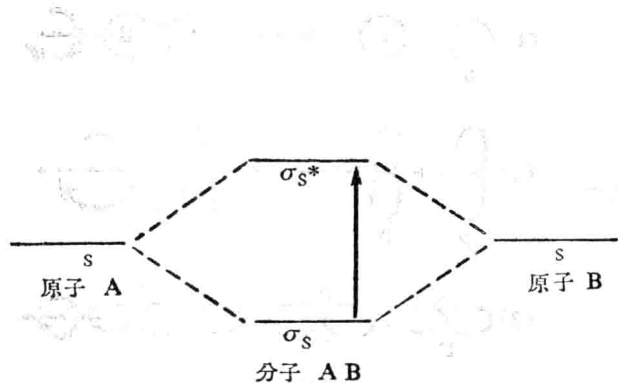


图 1-13

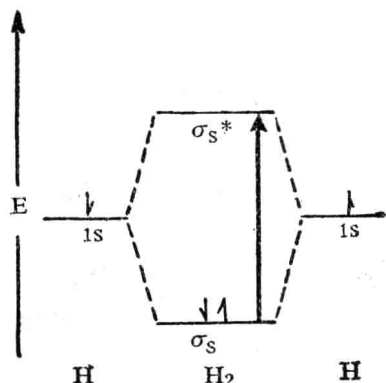


图 1-14

以上所述分子轨道系用原子轨道的线性组合来表示的。

例一 两个H原子相互作用形成 H_2 分子时，其分子轨道上电子的排列情况，可用图1-14表示。

显然，两个H原子在构成 H_2 分子后，体系的能量将较原来为低，故比较安定。 H_2 分子所以容易形成，就是这个道理。图1-14上粗箭头表示分子中的电子一旦受到外界供给的适当能量（如光量子）激发时，由低能级向高能级跃迁的情景。

上述过程还可用电子云图(charge cloud diagram)的重叠与否来表示（见图1-15）。

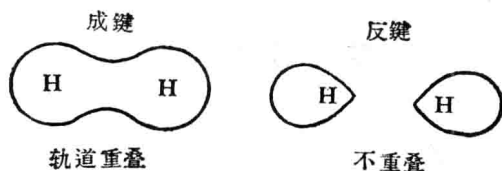


图 1-15

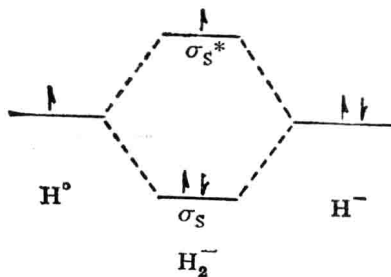


图 1-16

例二 氢原子(H^0)与氢阴离子(H^-)相互作用形成 H_2^- 时，在分子轨道中电子排列将如图1-16所示。

显然在 H_2^- 离子中，按保里(Pauli)原理，同一轨道只能容纳两个、且自旋方向相反的电子。因此，一个电子不得不进入较高能级的 σ_s^* 分子轨道中，从而增加了体系的

能量。故与 H_2 分子比较, H_2^- 离子将不太安定。

2. 分子轨道的分类

分子轨道可以分为 σ (sigma)、 π 及 n 轨道等数种。

n 轨道也叫未成键 (non-bonding) 轨道, 即在构成分子轨道时, 该原子轨道未与对方作用。在下列分子轨道图 (图 1-17) 中, n 轨道将按它在原子中相同的能量画出。

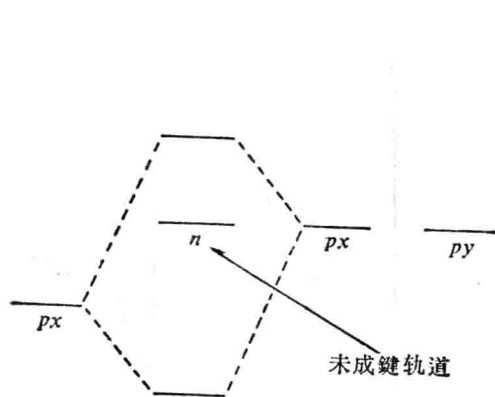


图 1-17

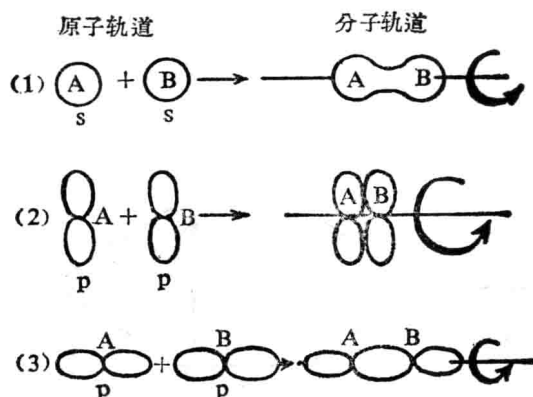


图 1-18

σ 轨道系指那些围绕键轴 (bond axis) 作对称排布的分子轨道, 如图 1-18 中的(1), (3); 而 π 轨道则指那些围绕键轴不作对称排布的分子轨道, 如图 1-18(2)所示;

从图 1-18 可以看出, 由两个 S 轨道相互重叠形成的分子轨道总是 σ 轨道; 而由两个 P 轨道组成分子轨道时则不然。两个 P 轨道当头尾相接 (如图 1-18(3)) 时, 电子云重叠较大, 形成的是 σ 轨道, 体系能量较低, 比较安定; 而当两侧相接时, 电子云重叠较小 (图 1-18(2)), 则形成 π 轨道, 体系能量较高, 安定性较差。

由 P 电子形成的 σ 及 π 分子轨道, 可用原子轨道的线性组合表示, 如图 1-19;

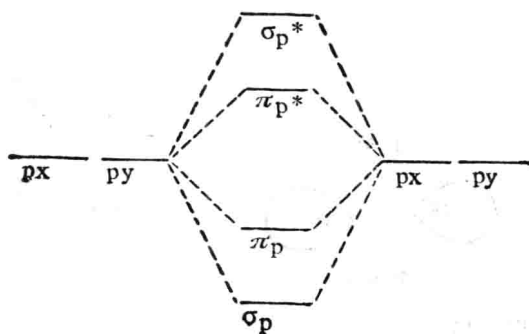


图 1-19

显然, 同为 P 轨道组成的分子轨道, 组成键轨道与反键轨道之间的能级差是不一样的, 当然, 跃迁时需要的能量子 (如光量子) 大小也不相同。在 σ 分子轨道中, $\sigma_p \rightarrow \sigma_p^*$ 跃迁将需要较大的能量; 而在 π 分子轨道中, 由 $\pi_p \rightarrow \pi_p^*$ 跃迁则需要的能量较小。