# 近代结构分析方法

魏　诠　王凤山　黄东律　等编

吉林大学出版社

# 近代结构分析方法

魏　洮　　王凤山　　黄东律　　等编

吉林大学出版社

# 近代结构分析方法

魏　洽　王凤山　黄东律　等编

责任编辑：陈　铮　　封面设计：甘　莉

吉林大学出版社出版　　吉林省新华书店发行
（长春市解放大路85号）　　长春市全安印刷厂印刷

开本：850×1168毫米　1/32　　1989年11月第1版
印张：19.875　　1989年11月第1次印刷
字数：498千字　　印数：1—1 000册

ISBN　7—5601—0291·-3/N·5　　定价：5.10元

# 前　言

现代化高科技的发展，离不开先进的分析方法和测试手段。为了帮助广大科学工作者迅速、准确、全面地掌握近代结构化学的有关知识，提高分析能力和实验能力，我们编写了这本教材。本书是在广泛搜集科技资料的基础上，溶多年来的教本和科研经验于一体，对各种分析方法和检测手段，特别是对仪器的原理和分析方法，从理论分析入手，作了详细认真的讨论。

全书共分九章，包括成分分析、结构分析、表面分析和形貌分析等内容。按章依次介绍了电子光谱、振动光谱、顺磁共振谱、连续波核磁共振谱、X射线晶体结构分析、穆斯堡尔谱、电子能谱、扫描电镜和质谱。各种分析方法基本上独立成章，每章中除阐明基本原理和方法外，还详细介绍实验技术实例，以帮助读者掌握基本理论和方法的应用。

参加本书各章编写的同志有：牛淑云（第一、二章），黄东律（第三、四章）、王凤山（第五、六章）、崔湘浩（第六章）、魏淦（第七章）、康昌鹤（第八章）和郭海忱（第九章）。在编写的基础上，由魏淦、王凤山、黄东律同志对全书进行统编、修改和定稿。由于编者学识水平有限，缺点和错误在所难免，恳请广大读者批评指正。

本书编写过程中，得到分析测试中心、化学系、物理系和理论化学研究所的孟庆巨、赵永年、金明芝、汤国庆和岳世泰等许多同志的支持和帮助，在此一并致谢。

编　者

一九八七年十月

# 目　录

**第一章　电子光谱**……（1）
第一节　基本原理……（1）
一、分子光谱简介……（1）
二、分子的电子态与光谱项……（5）
三、谱带的强度与跃迁几率……（8）
四、Franck-Conon原理……（14）
五、电子能级的理论计算……（16）
六、典型化合物电子光谱特点……（17）
第二节　电子光谱类型、仪器及实验技术……（30）
一、紫外可见吸收光谱……（32）
二、荧光光谱……（34）
第三节　电子光谱在结构分析中的应用……（36）
一、有机物结构分析……（36）
二、配合物构型估计与配位数的确定……（37）
三、激发态分子几何构型的研究……（38）
第四节　实验……（40）
一、有机环共轭体系的结构分析——苯及衍生物的电子光谱测定及指认……（44）
二、配合物电子光谱测定并指认……（40）
三、平面共轭体系荧光光谱测定及激发态几何构型的估计……（42）
**第二章　振动光谱**（44）
第一节　基本原理……（44）
一、振动能级与峰位……（44）
二、振动自由度与振动类型的对称性分类…（46）



此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

三、振动分析……（54）
四、振动谱带强度与选择定则……（63）
五、振动光谱的经验指认……（68）
第二节　振动光谱的类型、仪器及实验技术……（74）
一、红外吸收光谱……（74）
二、激光拉曼光谱……（80）
第三节　振动光谱在结构分析中的应用……（90）
一、分子振动全分析……（90）
二、确定分子空间构型……（90）
三、有机物结构的推测……（92）
第四节　实验……（94）
一、含羰基有机物红外光谱的测定及谱图的辨认……（94）
二、用红外和拉曼光谱确定化合物的空间构型……（95）
**第三章　顺磁共振谱**……（97）
第一节　基本原理……（97）
一、磁共振现象……（97）
二、共振条件……（98）
三、超精细结构……（101）
四、精细结构……（108）
五、超精细偶合常数计算方法……（110）
六、溶液自由基实例……（115）
七、单晶中自由基的ESR谱……（119）
第二节　仪器与实验技术……（133）
一、ESR波谱仪工作原理……（133）
二、ESR的测量方法……（137）
第三节　实验……（141）
一、4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-氧基氧氮

自由基 $g$ 值的测量……（141）
二、对苯二酚自由基 ESR 谱及理论杆谱…（143）
三、二萘嵌苯($C_{20}H_{20}$)阳离子的ESR 谱…（144）
四、全氟代丁二酸钠单晶的 ESR 谱分析 …（147）
**第四章　连续波核磁共振谱**……（154）
第一节　基本原理……（154）
一、原子核的磁矩和空间量子化……（154）
二、自旋核的进动运动……（155）
三、核磁共振现象……（156）
四、核磁共振的量子力学描述……（157）
五、驰豫过程……（159）
六、Bloch 方程式……（162）
七、化学位移……（165）
八、自旋-自旋分裂……（173）
九、高级谱的图谱解析……（177）
十、量子力学计算结果……（181）
第二节　仪器与实验技术……（195）
一、连续波核磁共振谱仪（CW-NMR）…（195）
二、样品制备……（201）
第三节　实验……（204）
一、自旋去偶法测定丁烯醛的核磁共振谱…（204）
二、测定乙酰乙酸乙酯互变异构体的相对含量……（205）
**第五章　X射线晶体结构分析**……（208）
第一节　基本原理……（208）
一、结晶学基础……（208）
二、倒易点阵和晶体衍射方向……（224）
三、晶体结构的测定……（251）
第二节　仪器和实验技术……（285）

一、单晶衍射…… ……（285）
二、多晶衍射……（291）
第三节　X射线晶体结构分析实例……（295）
一、衍射强度数据收集和结构测定……（296）
二、结构描述与讨论……（302）
三、晶粒度测定……（306）
第四节　实验……（308）
一、X射线物相定性分析……（308）
二、X射线测定晶胞参数、衍射指标……（309）
三、测定催化剂比表面积……（311）
四、单晶结构测定……（312）
**第六章　穆斯堡尔谱**……（314）
第一节　基本原理……（315）
一、放射学简介……（315）
二、穆斯堡尔效应……（323）
三、核能级的超精细结构……（333）
第二节　实验方法及数据处理……（343）
一、穆斯堡尔谱仪……（343）
二、数据处理……（347）
第三节　穆斯堡尔谱学参数及其应用……（351）
一、同质异能移位……（351）
二、四极分裂……（359）
三、穆斯堡尔分数 $f$ ……（366）
四、磁超精细分裂……（367）
第四节　穆斯堡尔效应实验……（374）
**第七章　电子能谱**……（377）
第一节　基本原理……（377）
一、光电离过程……（377）
二、光电子能谱图上的各种谱峰……（381）

三、X 光电子能谱的基本功能……（386）
四、俄歇电子能谱的基本原理……（390）
五、俄歇电子能谱的基本功能……（400）
六、扫描俄歇……（402）
七、通过离子刻蚀进行深度分析……（404）
八、用掠射法做深度分析……（406）
第二节　仪器与实验技术……（408）
一、仪器简介……（408）
二、能量分析器……（414）
三、样品处理……（418）
四、非导电样品的电荷补偿……（419）
第三节　实验……（422）
一、分子筛的表面Si/Al 比的测定……（422）
二、合金表面组成的测定……（423）
**第八章　扫描电子显微镜**……（425）
第一节　基本原理……（425）
一、扫描电子显微镜的结构与原理……（426）
二、情报与图象……（440）
第二节　仪器与实验技术……（452）
一、样品的制备……（452）
二、扫描电子显微镜的操作……（461）
第三节　扫描电子显微镜的应用……（466）
一、金属方面的应用……（466）
二、半导体方面的应用……（469）
三、在其它方面的应用……（475）
第四节　二次电子像实验……（476）
**第九章　质　　谱**……（479）
第一节　质谱仪器……（479）
一、离子源……（480）

二、质量分析器……（484）
三、质谱仪其他主要组成部分……（495）
第二节　质谱图解析……（497）
一、分子离子峰……（499）
二、同位素离子峰……（503）
三、磁片离子峰……（507）
四、主要类型有机化合物的质谱……（514）
五、质谱图解析的基本方法……（520）
第三节　实验……（521）
一、用 GC/MS 方法分析复杂的有机混合物……（521）
二、电子电离质谱……（523）
三、化学电离质谱……（524）

# 第一章　电子光谱

## 第一节　基本原理

### 一、分子光谱简介

光与原子、分子等实体物质相互作用时，会发生各种各样的现象和变化。正是对这些现象和变化的研究，使人们对光和物质的本质，有了更深入的了解，从而使人类的认识，产生了一个从经典力学到量子力学的飞跃，同时也促进了各类谱学的蓬勃发展。

分子光谱学，包括紫外可见光谱、红外光谱、荧光光谱、拉曼光谱等。由于它能够直接给出分子内部的分立能级，并可给出分子振动和转动的许多信息，所以它被广泛地应用到化学及物理学科中。特别是在结构化学、分析化学及天体物理之中，已被视为重要的研究手段之一。它在促进各学科发展的同时，亦使自己不断完善。

分子光谱是光（或电磁辐射）与分子间相互作用而产生的吸收或发射光谱。下面将从光和物质两者的性质及相互作用来简略说明。

1．光（或电磁辐射）

所有的光（或电磁辐射）都具有波粒二象性。因此，我们既可以用波的一些量度，如波长（$\lambda$）、频率（$\nu$）、波数（$\tilde{\nu}$）、振幅（$A$）、周期（$\tau$）来描述它们，也可以用微粒物质的一些量度，如能量（$E$）、质量（$M$）、动量（$P$）来描述它们。并且两者可通过下面的公式，紧密地联系起来：

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \qquad (1\text{-}1)$$



此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

$$P = \frac{h}{\lambda} = h \cdot \tilde{\nu} \qquad (1\text{-}2)$$

其中，$\nu = \frac{c}{\lambda}$；$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$；$h$是普朗克常数，$c$是光速。

光或电磁辐射按其波长的不同，可分为不同的区域，见表1-1。

2．分子——微粒物质

分子内部的能量，由以下几部分组成，电子运动能($E_e$)；原子之间相对振动能（$E_v$）；分子转动能（$E_r$）；分子中核内能（$E_n$）；质心在空间平移能（$E_t$）；分子中基团间的内旋转能（$E_i$）。当忽略它们之间的相互作用时，分子总能量可以近似地表示为：

$$E = E_e + E_v + E_r + E_n + E_t + E_i \qquad (1\text{-}3)$$

式中的后三项，在一般化学变化中很小，因此可以忽略，则

$$E \simeq E_e + E_v + E_r \qquad (1\text{-}4)$$

分子内部的能量，随着分子不同运动形式量子化地变化着。这些被允许的能量，称为能级。能级间的变化，称为跃迁。由低能级向高能级的跃迁，需要吸收能量，反之将放出能量。

分子作为一种微粒，不但有实体物质的性质，也具有波动性，只是由于它的波长太短而难以显示。德布罗意关系式 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ 正是描写了微粒的二象性。

3．光与分子间相互作用

光与微粒物质的相同性质（二象性），决定了它们之间可以相互作用，并发生能量的传递。当用连续波长的光照射分子时，分子总可以从中吸收一定能量的光(具有一定波长的光)，来实现自己从低能级向高能级的跃迁。这时若用摄谱仪摄取该连续光波的谱相时，就会在频率为$\nu$处，产生一条或几条暗线，

表1-1　电磁辐射的分类及相应的光谱区

| 光谱区 | γ射线 | X射线 | 紫外可见区 | | | 红外区 | | | 微波 | 无线电 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 远紫外 | 近紫外 | 可见 | 近红外 | 中红外 | 远红外 | | |
| 波长 (nm) | <0.1 | 0.1—10 | 10—200 | 200—400 | 400—750 | 750—$2.5\times10^3$ | $2.5\times10^3$—$2.5\times10^4$ | $2.5\times10^4$—$10^6$ | $10^6$—$3\times10^3$ | $>3\times10^8$ |
| 波数 ($cm^{-1}$) | $>10^8$ | $10^8$—$10^6$ | $10^6$—$5\times10^4$ | $5\times10^4$—$2.5\times10^4$ | $2.5\times10^4$—$1.3\times10^4$ | $1.3\times10^4$—$4\times10^3$ | $4\times10^3$—$4\times10^2$ | $4\times10^2$—10 | 10—$3\times10^{-2}$ | $<3\times10^{-2}$ |
| 相应光谱法 | γ射线谱 穆斯堡尔谱 | X射线光谱 | 紫外可见光谱 | | | 红外光谱 | | | 顺磁共振谱 | 核磁共振谱 |
| 研究的分子运动形式 | 核反应 | 内层电子跃迁 | 外层电子跃迁 | | | 低能外层电子跃迁及分子振动 | 分子振动 | 分子振动及分子转动 | 分子转动及电子自旋 | 核自旋 |

它表明这个波长或这些波长的光被分子吸收了．这样的光谱叫做分子吸收光谱．相反，当分子由高能级向低级跃迁时，往往会辐射出频率为$\nu$的光子，则称发射光谱．用公式表达分子能级与光谱的关系，有

$$\nu=\frac{\Delta E}{h}\text{或}\tilde{\nu}=\frac{\Delta E}{h\cdot c}$$

其中$\Delta E$代表分子两能级之差，$\nu$代表吸收或放出辐射之频率．因为

$$\Delta E\simeq\Delta E_e+\Delta E_v+\Delta E_r$$

$$\tilde{\nu}=\frac{\Delta E}{h\cdot c}=\frac{\Delta E_e}{h\cdot c}+\frac{\Delta E_v}{h\cdot c}+\frac{\Delta E_r}{h\cdot c}$$

$$=\tilde{\nu}_e+\tilde{\nu}_v+\tilde{\nu}_r \qquad (1\text{-}5)$$

下面我们从分子中各能级间隔的大致数量级来估计$\tilde{\nu}_e$，$\tilde{\nu}_v$和$\tilde{\nu}_r$的光谱范围．

$\Delta E_e\simeq 1—20\text{eV}$；$\tilde{\nu}\simeq 16\times10^4—8\times10^3$ $(\text{cm}^{-1})$

（紫外可见区）

$\Delta E_v\simeq 0.05—1\text{eV}$；$\tilde{\nu}_v\simeq 8\times10^3—4\times10^2$ $(\text{cm}^{-1})$

（中红外区）

$\Delta E_r\simeq 10^{-4}\text{-}0.05\text{eV}$；$\tilde{\nu}_r\simeq 400—0.8$ $(\text{cm}^{-1})$

（远红外区）

当分子吸收相当于$\tilde{\nu}$波数的光时（远红外线），只能引起分子中转动能级的变化（$\Delta E$），产生纯转动光谱，它是线光谱．若吸收了相当于$\tilde{\nu}_v$的光（近、中红外线），会引起分子中振动能级间跃迁（$\Delta E_v$），同时会伴有转动能级的改变，产生振-转光谱（带光谱）．只有吸收了相当于$\tilde{\nu}_e$的光（可见紫外区），才能引起分子中电子能级的变化（$\Delta E_e$），并同时伴有$\Delta E_v$和$\Delta E_r$的发生，而产生电子光谱．电子光谱是由许多带组成的复杂光谱．

我们所研究的分子光谱系指发生在紫外可见及红外区的分

子吸收或发射光谱。

## 二、分子的电子态与光谱项

在电子光谱图中，每个吸收带都与两个电子能级间的跃迁相对应。因此在能级与光谱关系式（$\tilde{\nu}=\frac{\Delta E}{h\cdot c}=\frac{E_2}{h\cdot c}-\frac{E_1}{h\cdot c}$）中，$\frac{E_2}{hc}$和$\frac{E_1}{hc}$可称为分子的谱项。不同的谱项有它的标记符号和能量。下面将介绍分子光谱项的意义及求法。

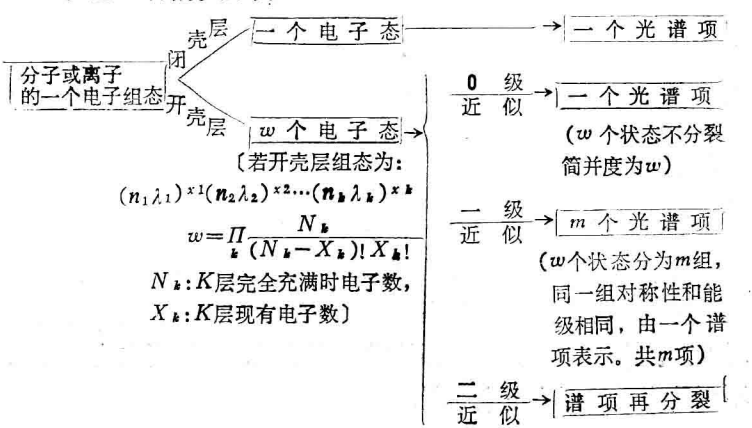
### 1．几个概念

分子的电子态：分子体系中，电子的运动状态，可用该体系的运动波函数来描写。单电子运动波函数称为分子轨道。多电子分子整体运动波函数，可写为分子轨道某种线性组合的形式（单或多Slater行列式形式），它应满足 Pauli 原理。

电子组态：指分子体系中所有电子，按一定规则在各分子轨道（或亚层）中的某种分布。在零级近似下，它可描述分子的电子结构。

分子光谱项：对分子体系总的电子态，按分子所属点群的对称性，进行的分类或标记。或按量子化学方法，用一套量子数进行的标记；称为光谱项。

以上三者的关系为：



2、分子光谱项

原子及双原子分子的光谱项是大家熟悉的，它们是用一套量子数来标记电子态的，并有如下的形式：

原子光谱项：$\left[^{2s+1}\lfloor_{J}\right]$

线性分子光谱项：$\left[^{12s+1}\Lambda_{\Omega}\right]$

其各项意义及具体求法，不在这里重述。

本节所谈分子光谱项，是指按分子的对称性来分类或标记电子态。它们也可以写为：

$$\left[^{2s+1}\Gamma_{\square\square}\right]$$

其中，$\Gamma$ 代表分子总的电子态（波函数）在分子所属点群下的对称性；$s$ 代表分子中所有电子总的自旋量子数，□ 代表光谱支项。除以上标记外，对有对称中心的分子，根据它们总的波函数对中心的反演是对称或反对称，而分别记为$g$或$u$。

分子光谱项的求法：

按光谱项的定义，只要把描写电子态的总波函数，作为该分子所属点群的基，求出该基对应的群表示，那么所有的不可约表示，就是该分子某状态的对称性标记——光谱项。实际上，分子总的电子态的对称性，是用分子中所有电子按一定排布所占据的分子轨道的对称性直积来表示。因此，要求出分子总体电子态的对称性，必须首先求出分子中各分子轨道的对称性（群轨道表示），然后再把占据的分子轨道对称性，直乘积起来。具体步骤如下：

①确定分子所属点群，找寻特征标表。

②求出分子中所有分子轨道（或价轨道）的群表示。

③确定分子某电子状态所属的电子组态（往往只定价电子组态）。求组态中占据的群轨道的直乘积。它们所包含的全部不可约表示，即为所求的$\Gamma$。

④根据分子总自旋$s$，给出自旋多重度$2s+1$，并考虑Pauli原理的限制进行取舍。

⑤对有对称中心分子，确定其$g$，$u$。

**例1**：求CO分子基态及第一激发态谱项。

**解**：①CO属于$C_{\infty v}$群，特征标表略。

②CO分子价轨道群表示为：$\pi\sigma\pi\sigma$

③基态组态：$1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0 6\sigma^0$

第一激发态组态：$1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^1 6\sigma^0$

④基态谱项：$^1\Sigma^+$　　（闭壳层$s=0$）

第一激发态谱项：$\begin{cases}^1\Pi \\ ^3\Pi\end{cases}$ $(\sigma\otimes\pi, s=1,0)$

**例2**：求$H_2O$分子基态及第一激发态谱项。

**解**：①$H_2O$分子属$C_{2v}$群，特征标表略。

②$H_2O$的分子轨道群表示及顺序：

$1a_1\ 2a_1\ 1b_2\ 3a_1\ 1b_1\ 4a_1\ 2b_2$

③基态组态：　　$1a_1^2 2^7 a_1^2 1b_2^2 a_1^2 1b_1^2 4a_1^0 2b_2^0$

第一激发态组态：$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^1 2b_2^1$

④基态谱项：$^1A_1$（闭壳层$s=0$）

第一激发态谱项：$\begin{cases}^1B_1 \\ ^3B_1\end{cases}$ $(b_1\otimes a_1, s=0,1)$

**例3**：求$C_6H_6$分子基态及第一激发态谱项，并指认苯的电子光谱图（图1-1）。

**解**：①苯$C_6H_6$分子属$D_{6h}$群（特征表略）。

②苯$\pi$轨道的群表示及顺序：

$a_{2u}\ e_{1g}\ e_{2u}\ b_{1g}$

③基态组态：$a_{2u}^2 e_{1u}^4 e_{2u}^0 b_{1g}^0$

第一激发态组态：$a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}^1 b_{1g}^0$

④基态谱项：$^1A_{1g}$（闭壳层，$s=0$）



此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com