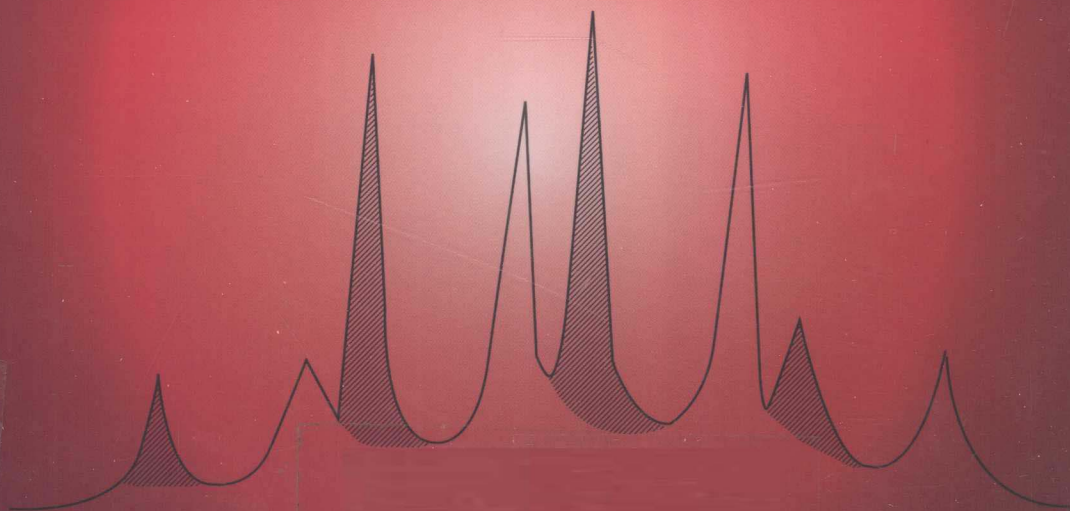


张汉辉 主编 郑威 陈义平 副主编

# 波谱学

BOPUXUE  
YUANLI JI YINGYONG

## 原理及应用



化学工业出版社

# 波谱学原理及应用

张汉辉 主编  
郑 威 陈义平 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书着重阐述了红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱、核磁共振谱和质谱等各谱的基本原理与方法特点,以及分子结构和波谱的关系。本书介绍的几种研究方法具有快速、灵敏、准确与信息量丰富等特点,已成为现代化学实验室中不可缺少的工具,并且广泛地应用于化学、石油化工、生物、医药、环保和材料学等许多科研及工业部门。为了便于应用,对谱图的解析方法和应用也作了适当的介绍。

本书可作为高等院校化学、石化、医药、环保和轻工等有关专业的本科生和研究生的教材,也可供从事教学和科研工作的有关人员的阅读参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

波谱学原理及应用/张汉辉主编. —北京:化学工业出版社, 2011.4  
ISBN 978-7-122-10515-8

I. 波… II. 张… III. 波谱分析 IV. O657.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 021533 号

---

责任编辑:曾照华

文字编辑:冯国庆

责任校对:洪雅姝

装帧设计:刘丽华

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张14 $\frac{1}{4}$  字数364千字 2011年5月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

# 序 言

《波谱学原理及应用》介绍了红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱、核磁共振谱和质谱，这些波谱研究方法体现了 20 世纪以来发展起来的物理学的基本理论和实验方法与化学等相关学科的有机融合以及高新技术应用（如超导、激光、计算机控制和信息处理等）的辉煌成就，在化学领域及石油化工、医药、环境、生物工程、材料学等相关学科具有广泛的应用。在化学及相关学科的研究生、本科生中加强波谱学原理及应用的基本原理和图谱解析方法的教学，注重相关的实验技能的训练十分必要。

1985 年，我校为适应物理化学专业研究生和高年级本科生的高素质创新人才培养的需要，秉承著名化学家卢嘉锡先生的坚持以“实验与理论、化学与物理和其他非化学学科、结构与性能、静态与动态、基础与应用”紧密结合的教育思想，在“结构化学”教学基础上，进行课程设置、教学内容和教学方法改革，开设了“波谱学”课程。《波谱学原理及应用》是由张汉辉、郑威等编者在二十几年的福州大学化学系各专业研究生、本科生的教学实践中，在原有《波谱学》讲义或教材经多次修改的基础上，吸取了国内外相关教材的经验和科研成果编写而成，适合于相关学科的研究生和本科生使用，对于科研、生产单位的有关工作人员也有参考价值。

魏可镁

2010 年 12 月

# 前 言

现代化学不能停留于经典的化学分析之上，要求有快速、灵敏、准确和信息丰富的测试研究手段。本书介绍的几种常用方法，与许多其他的物理化学近代仪器一起，已成为现代化学实验室必不可少的工具。由于它们可以实现样品的微量化、非破坏性，具有快速、灵敏、准确等特点，使许多复杂的问题变得简单和容易解决。例如：水稻种植田中的亚细亚刚毛草 (*Striga Asiatica*) 诱发剂的发现和利用就是一个很好的例证。为了根治刚毛草，科学家经过努力，在秧苗中提取了几微克的诱发种子发芽的化学物质，这样少的样品用经典的化学分析方法进行鉴定是不可能的。化学家们采用高分辨率的质谱 (MS) 和核磁共振谱 (NMR) 方法，终于弄清了这种化学物质的结构，并进行了化学合成。

波谱学原理及应用是一门研究光、电、磁波辐射和物质相互作用及应用的课程。由于不同频率的辐射和物质作用的机制不同，就产生了许多种波谱分析方法。本课程只讨论经常用到的几大谱：红外光谱和拉曼光谱 (IR 和 Raman)、紫外-可见光谱 (UV/VIS)、核磁共振谱 (NMR)、质谱 (MS)。这些内容体现了 20 世纪发展起来的“物理学”等的基本理论和实验方法与化学等学科的有机融合，体现了高新技术 (如超导、激光、计算机控制和信息处理等) 的辉煌成就和学科研究前沿，1922 年的“发现非放射性元素的同位素并开发了质谱仪”，1930 年的“拉曼效应”；1952 年的“核磁共振现象的研究”，1961 年的“穆斯保尔效应”，1981 年的“对发展激光光谱学和高分辨率电子光谱做出贡献”，1991 年的“傅里叶变换核磁共振分光法和二维核磁共振技术”，2002 年的“对生物大分子的质谱分析法”和“利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法”等都被授予了“诺贝尔化学奖或物理奖”，这是一个蓬勃发展的领域，在化学、石油化工、功能材料和生物工程等学科中具有广泛的应用。

福州大学开展波谱学课程教学比较早。1985 年，为适应物理化学专业研究生和高年级本科生的高素质创新人才培养的需要，在“结构化学”教学基础上，开设波谱学硕士学位课程和本科生课程。为适应学科发展和高素质创新人才培养的需要，优化课程体系与教材内容，推进教学方法改革与创新，提高教学质量，1985~2010 年，我们系统地进行了课程体系改革。将原分散在数门课程的有关教学内容进行优化组合、精选知识点，克服课程内容较陈旧等问题；教材的内容在加强基本原理基础上，贯穿释谱这条线，利用各种光谱的特点，突出分析分子结构与光谱、物质的性能与光谱的构效关系，力图从教学和实用的角度出发，阐明其基本原理、方法特点以及分子结构与波谱的关系，对图谱的解析和应用也作了介绍。1998 年正式出版了《波谱学》教材，该教材 (含讲义) 至今已在福州大学研究生和本科生中使用 25 届。授课面已拓展到化学各专业并辐射到材料和生物工程等多个专业硕士点及相关专业的本科生教学。2004 年获得福建省优质硕士学位课程建设立项。

本书是在张汉辉和郑威编写的《波谱学》教材基础上，同时参考了国内外有关专著和教材，对原有教材重新修订、整理而成。本书的第三章、第四章的部分内容由陈义平修订，全书由张汉辉审定。

本书出版得到了福州大学“211”工程重点学科和福州大学教务处教材出版立项的资助。

本书的编写，得到了中国工程院院士魏可镁教授及国家化肥催化剂工程研究中心的关心和大力支持，得到了郑起研究员、黄长沧博士、黄剑东研究员、何文绚研究员等的帮助，课题组的嵇如朋博士、林郑忠博士、柴小川博士、张帅博士和曹彦宁博士等先后对本书的内容做出贡献，还得到孙瑞卿、杨齐愉等人在书稿打印方面的帮助，编者的书稿撰写从国内外有关专著和教材中受益匪浅，在此向他们表示衷心的感谢。

由于种种原因本书中不足之处在所难免，诚恳期待广大读者和同仁批评指正。

编者

2010年12月15日于福州大学

# 目 录

第一章 分子振动光谱	1
引言	1
第一节 分子振动光谱的发展历程	2
第二节 双原子分子的振动-转动光谱	5
一、双原子分子的转动光谱	5
二、双原子分子的振动光谱	7
第三节 多原子分子的振动光谱	11
一、振动自由度和振动形式	11
二、分子的对称性及基频振动的选律	13
第四节 红外光谱的分子结构信息	21
一、红外光谱官能团特征频率	21
二、谱带的强度和影响谱带位移的因素及谱带的形状	34
第五节 红外光谱谱图的解析	42
一、样品的原始资料	42
二、计算未知物分子式的不饱和度	43
三、谱图的解释	43
四、谱图解释范例	48
五、用标准图谱验证	50
第六节 聚合物的红外光谱	50
第七节 无机化合物和配位化合物的振动光谱	51
一、无机化合物的振动光谱	51
二、配位化合物的红外振动光谱	53
三、无机新材料的红外光谱研究	58
第八节 红外二维相关光谱分析	60
一、二维相关光谱的特点	61
二、二维相关光谱的应用实例	62
第九节 拉曼光谱	64
一、拉曼效应	64
二、退偏比( $\rho$ )	65
三、拉曼光谱的应用	66
四、晶体的拉曼散射	68
五、拉曼光谱新技术	70
习题	70
第二章 紫外-可见吸收光谱	74
第一节 紫外吸收光谱与电子跃迁	74

一、电子从基态（成键轨道）向激发态（反键轨道）的跃迁	74
二、杂原子未成键电子被激发向反键轨道的跃迁	75
三、常用术语	76
第二节 紫外光谱与分子结构的关系	76
一、饱和有机化合物	77
二、不饱和有机化合物	77
三、共轭烯烃的 $\lambda_{\max}$	78
四、 $\alpha, \beta$ -不饱和醛类和酮类化合物的 $\lambda_{\max}$	80
五、 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸及其酯化化合物的 $\lambda_{\max}$	82
六、苯的单取代和多取代物的 $\lambda_{\max}$	83
第三节 无机配合物的紫外-可见光谱	87
一、过渡金属配合物的 d-d 跃迁	88
二、过渡金属配合物的荷移光谱	95
习题	98
<b>第三章 核磁共振谱</b>	100
第一节 核磁共振基本原理	100
一、原子核的自旋和磁矩	100
二、核磁能级和核磁共振	102
三、弛豫过程	103
第二节 化学位移	104
一、化学位移与磁屏蔽	104
二、化学位移的表示方法和测量	105
三、影响化学位移的因素	106
四、化学位移的计算	110
五、由化学位移推断化合物的结构	116
第三节 自旋耦合和自旋裂分	118
一、自旋耦合机理	118
二、耦合常数	119
三、一级耦合 ( $n+1$ 规律)	120
四、耦合常数与分子结构的关系	124
五、核的不等价性	134
第四节 高级谱的分析	136
一、AB 型 NMR 谱的分析	136
二、AB <sub>2</sub> 型 NMR 谱的分析	138
三、ABX 型的 <sup>1</sup> H NMR 谱分析	141
四、ABC 系统	143
五、谱形小结和对照	144
第五节 解析复杂谱图的特殊技术	145
一、加大磁场强度	145
二、双照射去耦	145

三、Overhauser 效应 .....	146
四、化学位移试剂 .....	147
第六节 核磁共振谱的解析和应用 .....	148
一、核磁共振谱的解析 .....	148
二、NMR 的应用 .....	149
第七节 $^{13}\text{C}$ 核磁共振 .....	149
一、 $^{13}\text{C}$ NMR 谱的特点 .....	149
二、 $^{13}\text{C}$ 化学位移 .....	151
三、耦合常数 .....	154
四、 $^{13}\text{C}$ 二维核磁 (2D NMR) .....	155
习题 .....	157
<b>第四章 质谱</b> .....	161
第一节 质谱的基本原理 .....	161
一、质谱的基本过程 .....	161
二、质谱几种重要的性能指标 .....	164
三、质谱裂解表示法 .....	166
第二节 分子离子和分子离子簇 .....	167
一、分子离子和分子离子峰的判断 .....	167
二、利用质谱确定分子式 .....	172
第三节 碎片离子及产生的规律 .....	178
一、碎片离子及其断裂规律 .....	178
二、亚稳离子 .....	184
第四节 质谱的解析 .....	186
一、质谱的检索工具与利用 .....	186
二、利用质谱推测分子结构 .....	186
三、推测分子结构实例 .....	187
第五节 色谱-质谱联用 .....	189
一、色谱-质谱联用的特点 .....	189
二、气相色谱-质谱联用 .....	190
三、液相色谱-质谱联用 .....	191
习题 .....	191
<b>第五章 综合运用波谱法确定分子结构</b> .....	194
第一节 综合运用波谱法的一般过程 .....	194
一、充分发挥各谱的特定功能 .....	194
二、运用波谱法确定分子结构的一般程序 .....	194
第二节 综合运用波谱法实例 .....	194
习题 .....	205
<b>附录 碳、氢、氮和氧的各种组合的质量和同位素丰度比</b> .....	208
<b>参考文献</b> .....	228

# 第一章 分子振动光谱

## 引言

分子是由依靠化学键联结的原子组成的，具有确定的构型，化学键涉及原子核外的电子的相互作用。所以，考察分子的运动状态，应包括分子的整体平动、转动、核间的相对位置变化的振动和电子运动。因此，分子的能量可以看作由分子的平动能  $E_t$ 、分子的振动能  $E_v$ 、转动能  $E_r$  和电子运动能  $E_e$  组成，即：

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e$$

由于原子核和电子的质量相差很大（最轻的原子核——质子的质量是电子的 1840 倍），运动速度也有较大差别，因此，作为一级近似，它们间的相互作用可以忽略，它们各自的运动在力学上可以独立处理。对分子中的电子运动和原子核间的运动分开讨论，这种处理方法称为玻恩-奥本海默（Born-Oppenheimer）近似处理。在原子核的相对运动中，分子整体平动的平动能只是温度的函数，它对分子本身的核间运动及电子运动的影响可以忽略，故和分子光谱有关的能量变化可看作分子的转动、振动和电子运动的能量变化。分子的这三种运动状态的能量都是量子化，每种分子都具有特定的转动能级、振动能级和电子能级。如图 1.1 所示是双原子分子的能级示意图。

当分子从一种状态跃迁到另一种状态（能态）时，它要吸收或发射一定的能量，其关系式为：

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu$$

式中， $h$  为普朗克常数； $E''$  和  $E'$  分别为始态和终态的能量； $\nu$  为辐射频率。但是，量子力学还指出，并非任意两个能级间都可以产生跃迁，它必须遵循一定的规律（选律）。

分子的  $E_e$ 、 $E_v$  和  $E_r$  能级间隔在数量级上有差别，分别是  $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  和  $1 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 。当用能量接近于  $E_r$  的微波或远红外光（ $1 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ）与物质的分子作用时，由于其能量不足以引起电子能级和振动能级变化，只能引起分子转动能级的变化，所得的吸收光谱称为分子转动吸收光

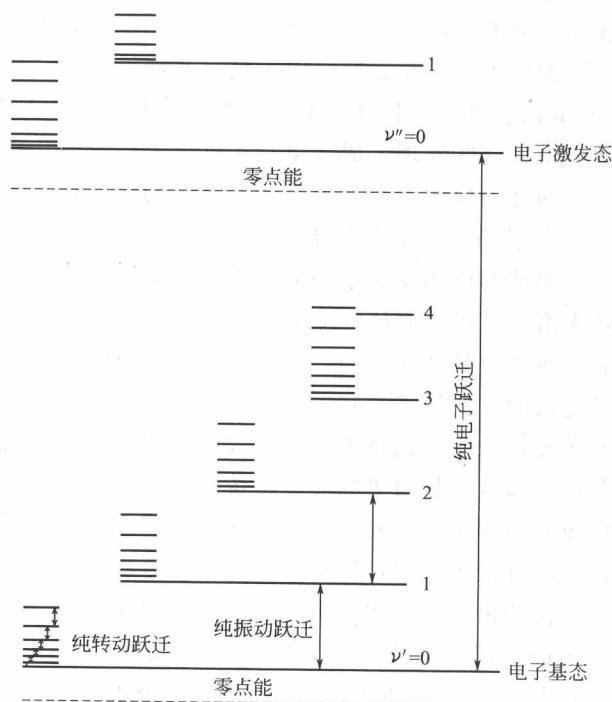


图 1.1 双原子分子的能级示意图

谱。而能量接近于  $E_v$  的中红外和近红外光 ( $10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) 与分子作用时, 由于其能量不足以引起电子能级变化, 只能引起振动能级变化并伴随分子转动能级的变化, 此时, 分子产生的吸收光谱称为振动-转动光谱或振动光谱。如果用能量接近于  $E_e$  的紫外和可见光 ( $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) 与物质分子作用时, 可引起电子能级之间的跃迁, 并伴随分子的振动和转动态的变化, 产生的吸收光谱称为紫外-可见光谱, 由于这种光谱主要起源于价电子能级之间的跃迁, 故也称为电子光谱。振动光谱、转动光谱和紫外-可见光谱统称为分子光谱, 由于其跃迁的谱线重叠及相互作用的存在, 其图谱的特征是带状谱, 而原子光谱仅涉及原子中电子的跃迁, 谱线十分尖锐, 为线状光谱。在分子光谱中, 除了吸收光谱外, 还有发射光谱和拉曼散射光谱等。对这些光谱的研究, 有助于了解分子的能级状态、状态的跃迁、跃迁的强度等方面的信息, 从而获得有关的分子结构知识。

在分子振动光谱这一章, 要讨论红外光谱、拉曼光谱的基本原理及其应用。

## 第一节 分子振动光谱的发展历程

分子振动光谱的发展源远流长, 可追溯到 1665 年牛顿 (英国数学家、天文学家) 用三棱镜将太阳光分成七色光的实验, 这个实验的方法是分光光度计的基础。但光谱学的较大发展是近百年的事。1892 年, 朱利叶斯采用牛顿分光原理, 利用岩盐作为棱镜, 电阻温度计作为检测器做成的“红外分光光度计”测定了 20 多种有机化合物的红外光谱, 发现了分子具有复杂的特征振动指纹, 特定的化学官能团 (如羰基、羟基等) 都有其相应的振动频率, 这就是后人称谓的“基团 (或官能团) 特征振动频率”, 这些振动频率位于  $50 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  范围, 显然, 只有那些偶极矩变化的振动才能产生红外光谱吸收。这些实验事实, 为 20 世纪初量子理论的创立奠定了实验基础之一。在 1939 年之前, 由于红外检测器灵敏度不高, 在此之前的一段时间里, 研究化合物的振动特性主要是采用拉曼光谱。在 1923 年, Smekal 首先预见了分子在光的辐射下具有非弹性散射, 他的预见几乎同时得到 Raman 和 Mandelstamm 的验证, 他们使用高强汞灯激发样品产生拉曼散射光, 用一台简易的摄谱仪和照相机做记录, 这些发现, 成了第二次世界大战前的非破坏性的主要研究方法。此后, 发现了高灵敏度的红外检测器, 加上电子元器件的发展, 从而使红外光谱的测试成为常规的分析手段, 1944 年就有了商品化的谱仪。相比之下, 当时拉曼光谱测试需要熟练的技术和使用暗室, 它所测试的谱图受到很强的荧光、磷光效应和热谱等测试信号的影响而限制其发展。但在拉曼光谱测试中, 固体样品的制样简单、玻璃能透过可见光和近红外光及拉曼散射光, 水和玻璃器皿的拉曼散射很弱, 这对于样品的研究会带来很大的方便, 因而激励人们进一步开拓拉曼光谱的应用技术。到了 20 世纪 60 年代, 由于使用可见光激光器作为色散型拉曼光谱的激发光源, 拉曼光谱技术有了很大的发展, 但由于可见光能量较高, 容易导致一些芳香有机化合物、高分子材料等物质产生荧光, 其强度比拉曼散射光的强度大好几个数量级, 严重影响拉曼光谱测定; 此外, 可见激光能量较高, 有的样品容易遭破坏, 而且仪器结构复杂, 造价高, 虽有很多应用, 但还难成为常规分析方法。20 世纪 70 年代, 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪的出现, 克服了分光型的红外光谱技术的一些局限性, 许多功能附件 [如显微红外 (Micro-FTIR)、光声 (PAS) 等] 及联机技术 [如气相色谱红外 (GC-IR)、热重红外 (TG-IR) 等] 的使用, 促进了红外光谱研究的开展, 有关 FT-IR 的化学应用的论文每年约在万篇以上, 使 FT-IR 处于光谱学研究的举足轻重的地位, 成为常规的研究手段之一。

1964年, Chantry 和 Gebbie 就证明了傅里叶变换技术用于拉曼光谱的可行性, 但由于瑞利线的过滤等问题, 直到 1986 年, Hirschfeld 才第一次报道了近红外傅里叶变换拉曼光谱 (NIR FT-Raman), 他们用近红外激光器 (采用固体二极管泵浦激光器,  $\lambda=1064\text{nm}$  或可调谐激光器)、FT-IR 的干涉仪、干涉光学过滤器滤去瑞利散射, 以 Ge 检测器检测和经傅里叶变换技术获得拉曼光谱。近来, 配置多种可供选择的激发波长 (紫外、可见和近红外) 的共焦拉曼光谱仪面世及应用技术的开发, 促进了拉曼光谱研究的开展, 并与红外光谱互补成为研究分子振动光谱的方法, 逐渐成为常规研究的重要手段。近年来, 在 FT-IR 和拉曼光谱的发展中, 又开发了步进扫描 (Step-Scan) 技术, 在时间分辨光谱 (TRS) 等方面的应用呈现出较好的发展势头。

傅里叶变换 IR 和拉曼谱仪的核心是 Michelson 干涉仪, 如图 1.2 所示是其示意的光路图。M<sub>1</sub> 和 M<sub>2</sub> 为两块相互垂直的平面镜, M<sub>1</sub> 为定镜, M<sub>2</sub> 为动镜, 在它们之间放置一块半透膜的光束分裂器 BS。光源 S 发出的光进入干涉仪的分束器被分成两束, 透射光 I 和反射光 II 各占 50%, 分别经动镜 M<sub>2</sub> 和定镜 M<sub>1</sub> 反射

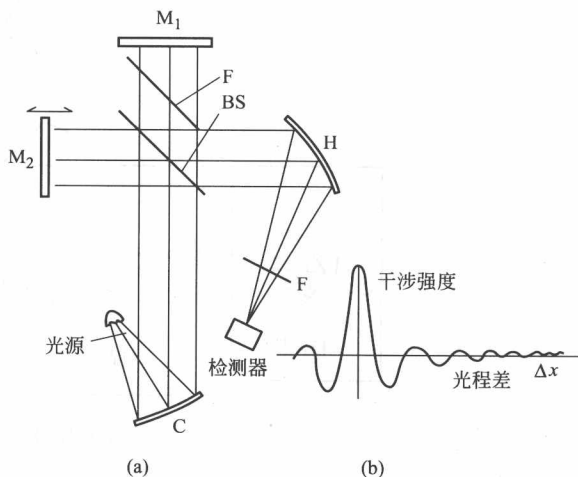


图 1.2 Michelson 干涉仪示意光路图

后先后到达检测器 D, 检测的是 I 和 II 的相干光。如果进入干涉仪的是单色光  $\lambda_1$ , 假设光线 I 和 II 到达检测器的位相一样, 发生了相长干涉, 亮度最大 (信号最强); 如果动镜移动了入射光的  $1/4\lambda_1$  的距离, 则两者的光程差为  $1/2\lambda_1$ , 两个光路光的位相差为  $180^\circ$ , 发生了相消干涉, 亮度最小。如果动镜移动了  $1/4\lambda_1$  的奇数倍时, 光程差为  $2 \times 1/4\lambda_1 \times n = 1/2n\lambda_1$

(即为:  $\pm 1/2\lambda_1, 3/2\lambda_1, 5/2\lambda_1 \dots$ ), 都会产生相消干涉, 亮度最小; 如果移动了  $1/4\lambda_1$  的偶数倍, 就会产生相长干涉, 亮度最大。根据上述原理, 得到单色光、二色光和多色光的示意干涉 (图 1.3)。这些干涉图实际是时域函数  $F(t)$ ,  $F(t)$  满足傅里叶函数的条件, 即:

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} B(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

$B(\omega)$  为频率函数, 具有如下的变换:

$$B(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(-i\omega t) dt$$

这样的变换称为傅里叶变换。经傅里叶变换后, 将时域函数  $F(t)$  变换为频率函数  $B(\omega)$ , 得到频谱图形。但经典的傅里叶变换计算耗时较大, 不能实际应用。到了 20 世纪 60 年代中叶, Cooley-Turky 提出快速傅里叶变换方法才使傅里叶变换达到实用的

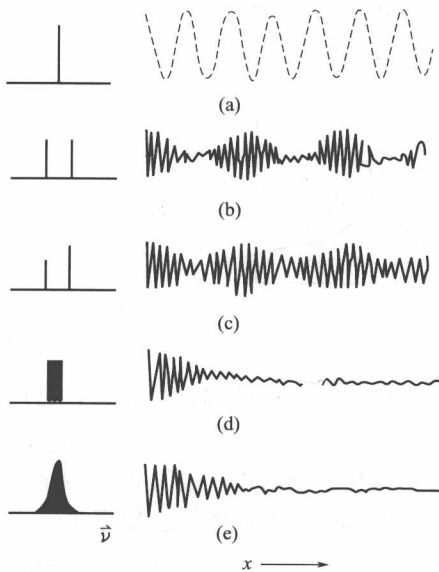


图 1.3 光的干涉示意图

(a) 单色光; (b)、(c) 二色光; (d)、(e) 多色光

程度。傅里叶变换具有多频道和大的光通量等优点。

如图 1.4 和图 1.5 所示分别为 FT-IR 和 NIR FT-Raman 光谱仪的示意图。

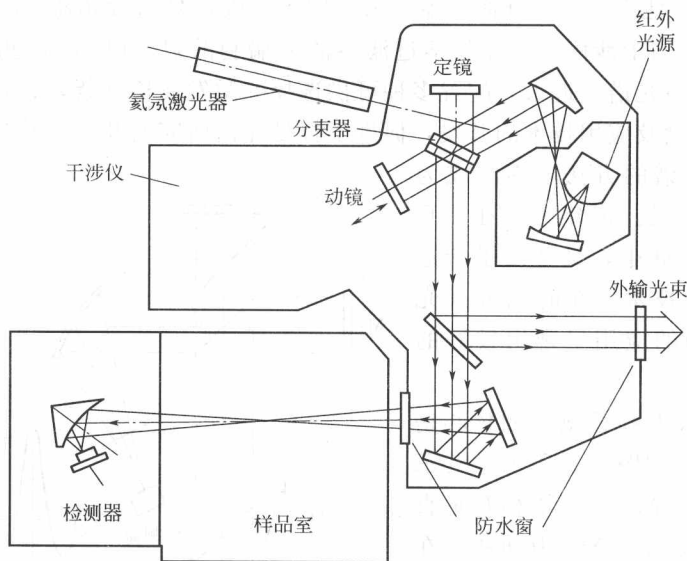


图 1.4 FT-IR 光谱仪的示意图

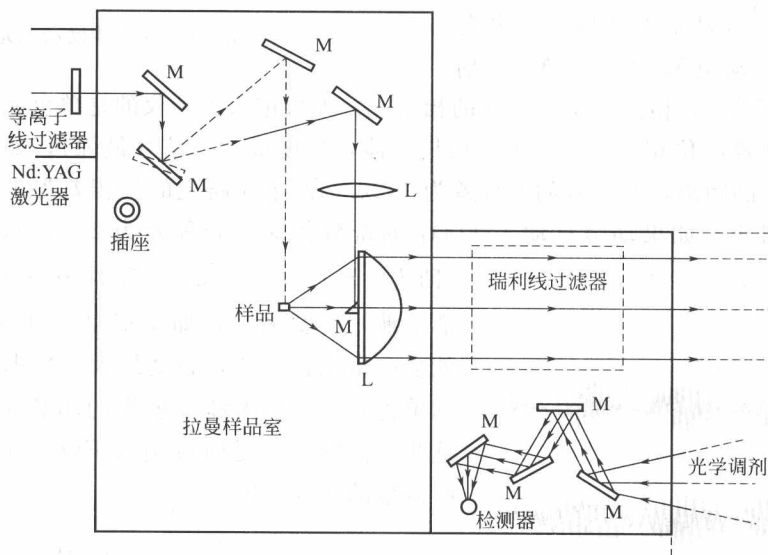


图 1.5 NIR FT-Raman 光谱仪的示意图

在计算机和激光技术等近代高新技术基础上发展的傅里叶变换红外和拉曼光谱，已广泛应用于多种学科和领域，如在化学、石油化工、药物、气象及环境科学和轻工等，以及在样品剖析、鉴定、测试和结构分析研究中都取得大量成果。在化学领域中主要开辟了两个方面的应用：经验解析和理论解释。由于对大量纯化合物的 IR 和拉曼光谱测定已积累了许多数据资料，对一些小分子化合物的理论计算也取得一些结果，人们从中总结了化学键（或官能团）吸收光谱规律，用于解释化合物的光谱图，这种经验解释是以 Bellamy 的《The Infrared Spectra of Complex Molecules》（1954 年和 1975 年版）和 Colthup 的《Introduction to

Infrared and Raman Spectroscopy》(1964 年和 1975 年版) 为代表。而理论研究方法比较倾向于对分子内部的运动机理以及对这种运动与电磁波辐射的相互作用有比较深入的了解, 从分子力学的角度分别发展了分子振动光谱的频率理论和谱带强度理论, 力图从光谱预测结构模型或从分子结构推测其光谱特征……频率理论有代表性的是 Wilson 提出的 GF 矩阵方法 (E. B. Wilson, et al., Molecular Vibrations, 1955 年和 1980 年版)。谱带强度理论发展比较慢, 但目前已有较大发展, 它把光谱谱带的强度与分子中的价键特性相关联, 给出键矩、键极化率以及这些量在分子振动中的变化, 预示谱带的强度分布, 它和频率理论相互补充, 可对分子结构及其振动模式进行较为详细的描述, 力图克服谱带振动模式归属的盲目性。在谱带理论中有代表性的是 Волькенштейн 的价键光学理论, 并经 Gussion 推广应用。目前还发展了从头计算的方法。本章内容着重介绍经验解释和频率理论解释。

## 第二节 双原子分子的振动-转动光谱

双原子分子的转动和振动可以分别用刚性转子 (rigid rotator) 模型和谐振子模型 (harmonic oscillator) 来表示, 然后分别对这两个模型给予适当的修正, 得出更精确的结果。

### 一、双原子分子的转动光谱

讨论双原子分子的转动光谱, 最简单的模型是刚性转子。如图 1.6 所示, 将质量分别为  $m_1$  和  $m_2$  的两个原子视为质点, 它们之间用一根没有质量的刚性杆联结, 质心距离恒定为  $r_e$ , 重心  $c$  至两个核的距离分别为  $r_1$  和  $r_2$ , 据杠杆规则, 有:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$r_e = r_1 + r_2$$

由上两式得:  $r_1 = [m_2 / (m_1 + m_2)] r_e$

$$r_2 = [m_1 / (m_1 + m_2)] r_e$$

刚性转子的转动惯量  $I$  为:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)] r_e^2 = \mu r_e^2$$

式中,  $\mu$  为分子的折合质量。按照经典力学, 体系的转动动能  $T$  为:

$$T = \frac{1}{2} L \omega^2 = L^2 / (2I)$$

式中,  $\omega$  为角速度,  $L = I\omega$  为角动量。在转动中, 分子的势能是  $r_e$  的函数, 在刚性转子中为常数, 可取为零。因此, 在 Schödinger 方程中只有动能项, 即为:

$$[L^2 / (2I)] \psi = E \psi$$

角动量算符  $L^2$  的本征函数是球谐函数  $Y_{j,M}(\theta, \phi)$ , 本征值是  $J(J+1) \frac{h^2}{4\pi^2}$ , 式中,  $J$  为分子转动量子数;  $M$  为磁量子数, 于是:

$$\frac{1}{2I} L^2 Y_{j,M}(\theta, \phi) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) Y_{j,M}(\theta, \phi)$$

因此, 转动能量  $E_r$  为:

$$E_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J=0, 1, 2, \dots$$

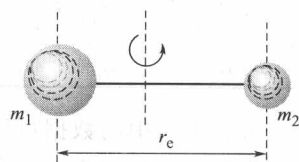


图 1.6 双原子分子的转动

如果定义转动常数:

$$B \equiv h / (8\pi^2 I C) \text{ (单位: } \text{cm}^{-1} \text{)}$$

则:

$$E_r = J(J+1)hBC \quad (1.1)$$

对于每个  $J$  值,  $M$  可取值为:

$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

远红外的转动光谱的选律如下。

① 非极性分子没有 (远) 红外转动光谱, 如  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等。

② 对于大多数极性分子, 电子基态为  $^1\Sigma$ , 只有  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M = 0$ ,  $\pm 1$  跃迁是许可的, 如  $\text{HCl}$  分子。电子基态不是  $^1\Sigma$ , 还可看到  $\Delta J = 0$  的跃迁, 如  $\text{NO}$  分子。

由转动能级公式(1.1)和选律, 分子由  $J$  状态跃迁到  $J+1$  的状态, 转动能量变化是:

$$\Delta E = E(J+1) - E(J) = 2(J+1)hBc \quad (1.2)$$

所以  $\Delta E = h\bar{\nu}c$ <sup>①</sup> ( $\bar{\nu}$  的单位  $\text{cm}^{-1}$ )

$$\bar{\nu}_j = 2(J+1)B \quad (1.3)$$

当  $J$  值依次增加一个单位时, 所吸收的辐射依次为  $2B$ ,  $4B$ ,  $6B$ ..., 相邻的转动吸收谱线间隔  $\Delta\bar{\nu}$  为  $2B$ 。表 1.1 是  $\text{HCl}$  气体的远红外转动吸收光谱实验值和理论计算值。

表 1.1  $\text{HCl}$  气体的远红外转动吸收光谱实验值和理论计算值 单位:  $\text{cm}^{-1}$

$J+1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\bar{\nu}_{\text{obs}}$				83.03	104.15	124.30	145.03	165.51	185.86	206.38	226.50
$\Delta\bar{\nu}$					21.12	20.15	20.73	20.48	20.35	20.52	20.12
式(1.3)	20.68	41.36	62.04	82.72	103.40	124.08	144.76	165.44	186.12	206.80	277.48
式(1.5)	20.76	41.57	62.35	83.06	103.75	124.39	144.98	165.50	185.94	206.30	226.55

从表 1.1 中的数据可以看到,  $\text{HCl}$  分子的转动光谱的谱线间隔  $\Delta\bar{\nu}$  基本相等, 但随着  $J$  的数值增大稍微缩小, 所以采用刚性转子模型描述双原子分子的转动状态还不完善。分子在转动中核间距并不恒定, 会产生离心变形, 因此, 必须对此模型进行校正, 校正后的转动能级为:

$$E_r = J(J+1)hCB - J^2(J+1)^2hCD \quad (1.4)$$

式中,  $D$  为离心变形系数, 其值一般只有  $B$  的  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  倍。分子从  $J$  跃迁到  $J+1$  状态时, 所吸收的辐射能量 (波数)  $\bar{\nu}$  为:

$$\bar{\nu}_j = 2(J+1)B - 4D(J+1)^2 \quad (1.5)$$

表 1.1 中还列出用式(1.5)计算的结果 (取  $2B = 20.79\text{cm}^{-1}$ ,  $4D = 0.0016\text{cm}^{-1}$ ), 它与实验值符合得很好。

用转动光谱可以计算双原子或不太复杂的多原子分子的转动惯量和几何参数 (核间距, 键角)。例如, 由  $\text{HCl}$  分子的远红外光谱测得  $\Delta\bar{\nu} = 20.68\text{cm}^{-1}$ ,

因为

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\nu} &= 2B = h / (4\pi^2 I c) \\ &= h / (4\pi^2 \mu r_e^2 c) \end{aligned}$$

所以

$$r_e = [h / (4\pi^2 \mu c \Delta\bar{\nu})]^{1/2}$$

①  $c = \lambda / T = \lambda\nu$ , 所以  $\bar{\nu} = \nu / c = 1 / \lambda$  (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )。

$$\begin{aligned} \mu &= m_H m_C / (m_H + m_C) = 1.008 \times 35.45 / [6.023 \times 10^{23} \times (1.008 + 35.45)] \\ &= 1.63 \times 10^{-24} \text{ (g)} \end{aligned}$$

那么，HCl 分子的键长  $r_e = 0.1289 \text{ nm}$ 。

分子具有各种振动状态，转动光谱 ( $J=0 \rightarrow J=1$ ) 可出现在  $\Delta v=0, \pm 1 (\pm 2, \pm 3, \dots)$ ， $v$  为振动量子数。当  $\Delta v=0$  时，得到纯转动光谱；在  $\Delta v = \pm 1 (\pm 2, \pm 3, \dots)$  时，得到振动-转动光谱。其中，括号内的跃迁概率较小。根据波茨曼能量分布定律，分子位于振动基态 ( $v=0$ ) 的数目最多，转动的概率最大，但在温度较高或分子较重时，分子在  $v=1, 2$  的振动能级上也有显著的集居，因此，除了在振动基态有较强的转动光谱外，在长波方向也将出现较弱的伴线，如图 1.7 所示。

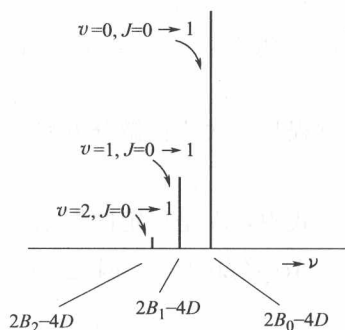


图 1.7 转动光谱线及其伴线

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_0 &= 2B_0 - 4D \\ \bar{\nu}_1 &= 2B_1 - 4D \\ \bar{\nu}_2 &= 2B_2 - 4D \end{aligned}$$

对于拉曼转动光谱，在刚性转子的模型下，其转动光谱的选律为：

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

这个选律适用于电子基态为  $^1 \Sigma$  的分子。 $\Delta J=0$ ，相当于瑞利散射。对拉曼位移转动光谱， $|\Delta \sigma| = E_{J+2} - E_J = 4B(J+3/2)$ ，谱线间隔  $\Delta |\Delta \sigma| = 4B$ ，相当于远红外转动谱线间隔的两倍。根据转动拉曼光谱的选律，存在 S、Q、O 三支（分别对应  $\Delta J = +2, 0, -2$ ）。例如  $N_2$  分子的纯拉曼位移转动光谱。

## 二、双原子分子的振动光谱

### 1. 简谐振动

如图 1.8 所示，假设双原子分子是由一个弹簧联结的两个小球组成，它们在平衡距离  $r_e$ （即键长）附近作往复振动。当振动小球 1 位移了  $x_1$ ，小球 2 位移了  $x_2$ ，此时体系的动能为：

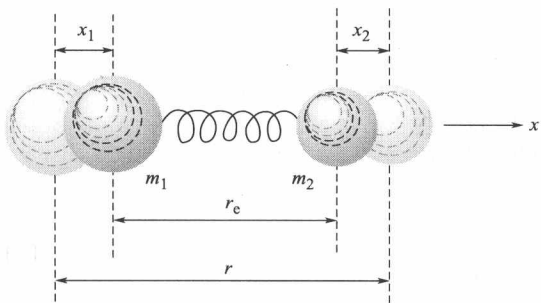


图 1.8 成键双原子间的振动模型

$$T = \frac{1}{2} m_1 x_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 x_2'^2 \quad (1.6)$$

体系的位能：

$$U = \frac{1}{2} K (x_2 - x_1)^2 = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} K x^2 \quad (1.7)$$

式中， $m_1$  和  $m_2$  分别为小球的质量； $K$  为力常数； $x$  为位移量。由势能公式(1.7)可知，位能曲线是一条抛物线，位能与偏离平衡位置的位移量的平方成正比。

将式(1.6)和式(1.7)代入经典运动方程 [式(1.8)]：

$$d/dt \left( \frac{\partial T}{\partial x_i'} \right) + \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (1.8)$$

得到：

$$m_1 x_1'' + K(x_1 - x_2) = 0 \quad (1)$$

$$m_2 x_2'' + K(x_2 - x_1) = 0 \quad (2)$$

由②/ $m_2$  - ①/ $m_1$ , 得:

$$x_2'' - x_1'' + K(1/m_1 + 1/m_2)(x_2 - x_1) = 0 \quad (3)$$

因  $x_2 - x_1 = x$ , 那么式③变为:

$$x'' + K(1/m_1 + 1/m_2)x = 0 \quad (4)$$

令:  $\lambda = K/\mu$ ;  $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ ,  $\mu$  称作约化质量, 即④式变为:

$$x'' + \lambda x = 0 \quad (5)$$

该方程是二次线性微分方程, 具有如下形式的通解:

$$x = A \cos(\sqrt{\lambda}t + \epsilon) \quad (6)$$

式中,  $A$  是待定的振幅;  $\epsilon$  是初始位相。而  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ ,  $\nu$  是振动频率。由式⑥得:  $x_2 - x_1 = A \cos(\sqrt{\lambda}t + \epsilon)$ , 因此可取:

$$x_1 = A_1 \cos(\sqrt{\lambda}t + \epsilon) \quad (7)$$

$$x_2 = A_2 \cos(\sqrt{\lambda}t + \epsilon) \quad (8)$$

将式⑦和⑧分别代入式①及②中, 得:

$$m_1(-A_1\lambda) + K(A_1 - A_2) = 0 \quad (9)$$

$$m_2(-A_2\lambda) + K(A_2 - A_1) = 0 \quad (10)$$

将式⑨、⑩整理得到:

$$\begin{aligned} (K - m_1\lambda)A_1 - KA_2 &= 0 \\ -KA_1 + (K - m_2\lambda)A_2 &= 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

对于这个线性齐次方程组的振幅  $A_i$  非零解的条件是系数行列式为零, 即:

$$\begin{vmatrix} K - m_1\lambda & -K \\ -K & K - m_2\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (1.10)$$

式(1.10) 是振动的久期方程式。把该行列式方程展开, 得到:

$$(K - m_1\lambda)(K - m_2\lambda) - K^2 = 0 \quad (1.11)$$

$\lambda$  的根  $\lambda_0$  和  $\lambda_1$  分别是:

$$\begin{cases} \lambda_0 = 0 \\ \lambda_1 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} K = \frac{K}{\mu} \end{cases}$$

因为  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ , 所以:

$$\nu = \frac{1}{2} \pi \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1.12)$$

如果振动频率  $\nu$  用波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 表示, 那么:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = 1304 \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (1.13)$$

此中,  $\kappa = K \times 10^{-5}$ ,  $1304 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{N \times 10^5}$ ,  $\kappa$  的单位是  $\text{N/cm}$ 。如果已知  $K$  和  $\mu$ , 就可利用公式算得基团的振动频率。

**【例】** 计算 C=O 基团的伸缩振动频率。已知 C=O 键的  $K = 12.3 \times 10^2 \text{N/m}$ 。

解:  $\bar{\nu} = 1304 \times \left[ 12.3 \times \left( \frac{1}{12} + \frac{1}{16} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = 1750 (\text{cm}^{-1})$