
材料研究方法

光谱分析



任何材料都有一定的性能,材料的不同性能是材料内部因素在一定外界因素作用下的综合反映。材料的内部因素一般包括物质的组成和结构。

从原子级结构来说,材料的不同性能主要由化学 能的差异决定。

- ◆物质的组成和结构取决于材料的制备和使用条件。
- ◆物质的组成和结构直接决定材料的性能和效能。



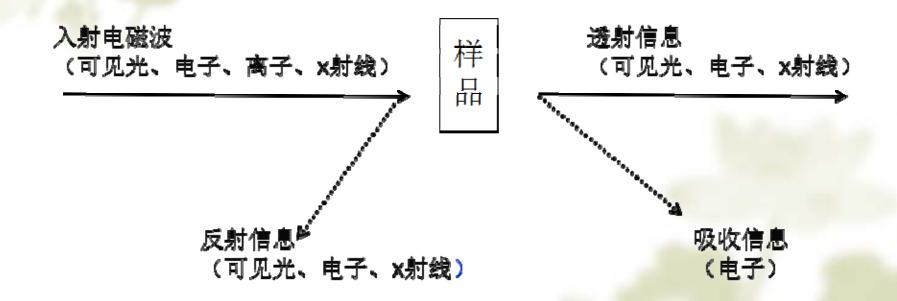
研究方法的分类

- ►广义研究方法:包括技术路线,实验方法、数据分析等。
- ▶ 狭义研究方法: 指测试材料组成和结构的仪器方法。

仪器分析方法

按信息形式分为图像分析法和非图像分析法;按工作原理,前者主要是显微技术,后者主要是衍射法和成分谱分析。





样品特征物理信息示意图



光谱分析的基础

光谱分析技术主要依赖于样品对电磁辐射的吸收或发射。 光谱实验通常测定两个参数:样品吸收或发射电磁辐射 的频率及吸收或发射的强度。对定性、定量分析来说, 主要考虑吸收光谱。



电磁辐射

电磁辐射具有广泛的波长(或频率、能量)分布,将电磁辐射按其波长(或频率、能量)顺序排列,即为电磁波谱。

电磁波按所处波长或频率的不同,分为无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X-射线等。



电磁辐射的性质

◆电磁辐射的波动性

电磁辐射具有波动性,其性质可以用经典的正弦波加以描述,通常用周期、波长、频率和波数等表征。

电磁辐射可以在空间进行传播,传播速率等于光速c (3×10 10 cm s- 1)。

$$\lambda \nu = c$$



→电磁辐射的微粒性

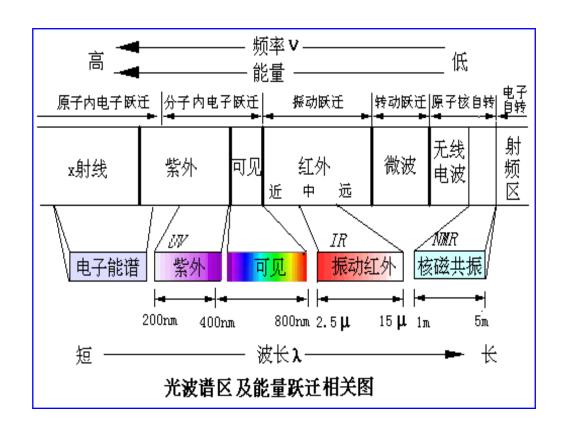
电磁辐射的能量不是均匀连续分布在它传播的空间,而是集中在辐射产生的微粒上。因此,电磁辐射不仅具有广泛的波长(或频率、能量)分布,而且由于电磁辐射波长和频率的不同而具有不同的能量和动量。

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

$$p = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Planck常数: h=6.626×10⁻³⁴ J.S⁻¹

通常用eV表示电磁辐射的能量。



与不同量子跃迁对应的电磁辐射具有不同的波长(或频率、能量)区域,且产生的机理不同。通常以一种量子跃迁为基础可以建立一种电磁波谱方法。



光谱分析方法涉及不同能级之间的跃迁,这种跃迁可以是吸收辐射的跃迁,也可以是发射辐射的跃迁。由此建立了基于外层电子能级跃迁的光谱法、基于转动及振动能级跃迁的光谱法、基于内层电子能级跃迁的光谱法、基于原子核能级跃迁的光谱法,以及拉曼散射光谱法。



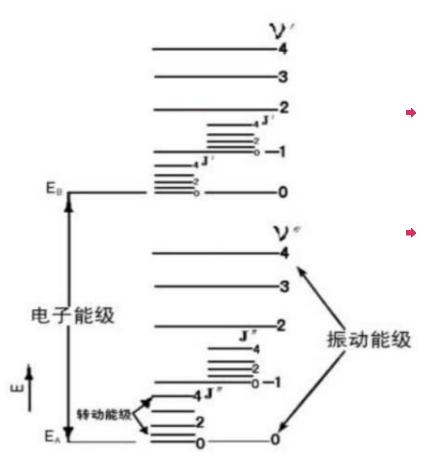
•基于原子、分子外层电子能级跃迁的光谱法

包括原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光分析法。



•基于分子转动、振动能级跃迁的光谱法(红外吸收光谱法)

不存在电子能级之间的跃迁,只存在振动能级和转动能级之间的跃迁。分子精细而复杂的振动和转动能级,蕴涵了大量分子中各种官能团的结构信息。



- → 基态到激发态的能级: E₀=1~20 eV, 电子跃迁所吸收的辐射在可见 光和紫外光区;
- → 分子转动能级: Er=0.001~0.5 eV, 跃迁所吸收的辐射在远红外区和微波区;
- → 分子振动能级: Ev=0.05~1.0 eV, 跃迁所吸收的辐射主要是中红外 区—振动光谱。

分子中电子能级、振动能级和转动能级示意图



• 基于原子向层电子能级跃迁的光谱法

基于高能电子的减速运动或原子内层电子跃迁所产生的短波电磁辐射所建立的方法,包括X-射线荧光法、X-射线吸收法和X-射线衍射法。

• 基于原子核能级跃迁的光谱法

核磁共振波谱法。

• 基于拉曼散射的光谱法

拉曼位移的大小与分子的振动和转动能级有关,利用拉曼位移研究物质结构的方法称为拉曼光谱法。



时,得到红外光谱。

红外吸收光谱

研究分子的振动光谱与转动光谱,振动光谱为主。振动光谱的基本原理:物质受光的作用,引起分子或原子基团的振动,从而产生对光的吸收。光源为红外光

气态、液态、固态样品均可进行红外光谱测定。



$E=E_0+E_t+E_r+E_v+E_e$

式中E为分子内在能量, E_t 、 E_r 、 E_v 、 E_e 分别表示分子的移动、转动、振动和电子能量,其中与光谱有关的能量变化是 E_r 、 E_v 、 E_e 。



红外光谱产生的条件

红外光谱是由于物质吸收电磁辐射后,分子振动-转动能 级的跃迁产生的。

由于振动能级跃迁的同时不可避免地伴随转动能级的变化,因此红外光谱是带光谱。

(1) 红外辐射能量等于分子振动能级的能量差

$$E = (\frac{1}{2} + V)h\nu_{$$
振}
 $V = 0, 1, 2 \cdots ($ 振动量子数)

$$\Delta E = E_1 - E_0 = (\frac{1}{2} + 1)h\nu_{ - \frac{1}{2}} - (\frac{1}{2} + 0)h\nu_{ - \frac{1}{2}} = h\nu_{ - \frac{1}{2}}$$

$$E_{ + \frac{1}{2}} = h\nu_{ + \frac{1}{2}}$$

$$\Delta E = h\nu_{ + \frac{1}{2}} = h\nu_{ + \frac{1}{2}}$$

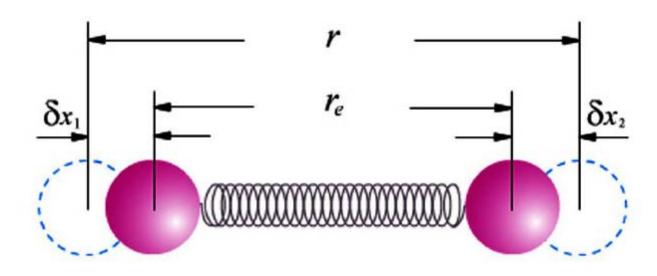


(2) 振动过程中偶极矩的变化不等于零

$$\mu = q \cdot r$$
 $\Delta \mu \neq 0$

只有发生偶极矩变化的振动才能引起可观测的红外吸收谱带。

分子振动频率的计算公式



双原子分子振动时原子的位移

r。为平衡时两原子之间的距离, r 为某瞬间两原子因振动所达到的距离。

可用弹簧模型来描述最简单的双原子分子的简谐振动。 把两个原子看成质量分别为m₁和m₂的刚性小球,化学键 类似一根无质量的弹簧,双原子分子的简谐振动应符合 虎克定律,振动频率 v 可用下式表示:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
 (Hz) $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

k: 化学键的力常数

μ: 折合质量

若用波数表示双原子分子振动频率,上式改为:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(cm^{-1} \right)$$

当k的单位为 N cm-1, 折合质量为相对原子质量。

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1307 \sqrt{k \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}$$

一些化学键的力常数

化学键	K(N/CM)	化学键	K(N/CM)	化学键	K(N/CM)
HF	9.65	С-Е	6.0	C=C	10.0
HCl	5.16	N-H	6.3	-c=o	12.0
HBr	4.11	О-Н	7.7	-N=0	15.9
HI	3.14	C-Cl	3.5	C≡C	15.6
С-Н	5.0	С-С	5.0	C≡N	17.7



分子振动的形式

简正振动:分子质心保持不变,整体不转动,每个原子都在其平衡位置附近作简谐振动,其振动频率和位相都相同,即每个原子都在同一瞬间经过自己的平衡位置,而且同时达到各自的最大位移。

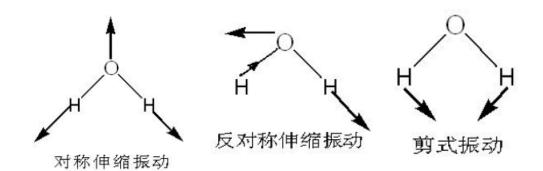


每个分子都有一定数目的简正振动,其数目等于分子的振动自由度。n 个原子组成的分子有3n 个自由度。

线性分子,振动自由度 N=3n-5 非线形分子,振动自由度 N=3n-6



例: H_2O 非线形分子,N = 3n-6 = 3 在红外谱图上有三个峰,其简正振动的形式:





基本振动的类型

(1) 伸缩振动: 相邻两原子直线方向的价键振动,即键长发生变化的振动。其中对称伸缩 v_s振动在振动过程中各键同时伸长或缩短; 反对称伸缩振动 v_{as}在振动过程中某个键伸长的同时另一个键缩短。

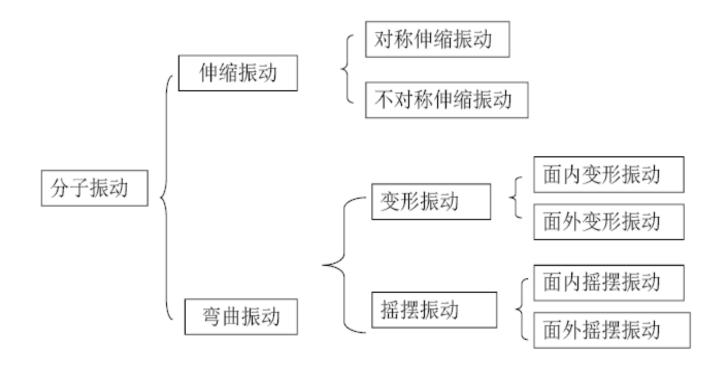
健长变化,健角不变。



(2) 弯曲振动(变形振动)

振动时键角发生变化或基团作为一个整体在其所处 平面内、外振动。分为面内振动和面外振动。前者 包括剪式振动和面内振动,后者包括面外摇摆振动 和扭曲振动。

分子的基本振动类型



振动频率的能量:伸缩振动大于弯曲振动,不对称振动大于对称振动。



影响化学链基本振动频率的因素

直接因素是化学键的力常数和折合原子量。

•对于同类原子组成的不同化学键,其伸缩振动频率 随化学键的强度增大而升高,即:

V _{单键}< V _{双键}< V _{叁键}

- •对于同类化学键的不同原子基团,其伸缩振动频率 随原子量的增大而降低。
- 对于化学键和折合原子量都相同的基团,键长变化 比键角变化需要更多的能量。



分子中各种化学键间相互有影响,因此化学键或基团的基本振动频率除与化学键强度、化学键两端的原子量以及化学键的振动方式有关外,还与邻近基团的电子效应、空间效应、氢键效应等内部因素,及物态效应、溶剂效应等外部因素有关。



红外光谱的吸收强度及表示方法

分子振动时偶极矩的变化不仅决定该分子能否吸收 红外光,还关系到吸收峰的强度。根据量子理论, 红外光谱的吸收强度与分子振动时偶极矩变化的平 方成正比。



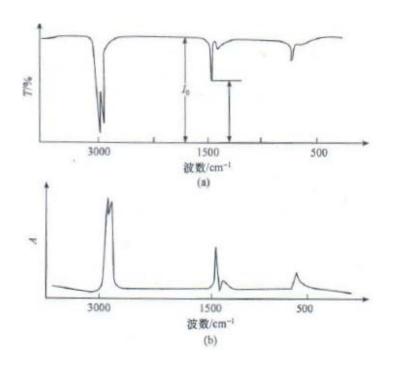
透光度:

$$T\% = \frac{I}{I_0} \times 100\%$$

 I_0 : 入射光强度; I: 入射光被样品吸收后透过的光强度。

吸光度:

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I}$$



纵坐标:透光度或吸光度。

横坐标:波长或波数,波数是波长

的倒数。

$$\overline{\upsilon}/(cm^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda}$$

聚乙烯的红外光谱(a)透过光谱图,(b)吸收光谱图



红針谱图的峰位、峰数与峰强

影响特征峰位置的向部因素

•诱导效应

官能团旁边有电负性不同的原子(或基团),通过静电诱导作用,引起分子中电子云密度的变化,从而引起官能团化学键力常数的变化,使官能团特征频率发生改变。



• 共轭效应

由于分子中形成大π键所引起的效应称为共轭效应。 共轭效应可使共轭体系中的电子云密度平均化,双键 略有伸长,单键略有缩短,即双键性减弱,单键性增 强,使吸收峰位置向低波数方向移动。

若诱导效应与共轭效应同时存在,考虑影响大的。



•空间效应

主要指分子内空间的相互作用,如立体障碍、环张力的影响等。

- →空间立体障碍: 使共轭受到限制, 基团频率向高频移动。
- →环张力: 当环变小,环张力增大时,环内双键的伸缩振动向低频移动,而环外双键的伸缩振动向高频移动。



- 偶极场效应:由分子空间挨的很近所致,它是沿着 分子空间,而不是沿着化学键产生的。
- ◆ 氢键效应:通常情况下,无论是形成分子内还是分子间氢键,都会使吸收峰向低波数移动,峰变宽。



影响特征峰位置的外部因素

决定红外吸收峰位置和强度的最主要因素是分子的化学结构,但对同一化合物,红外光谱还随制样方法、样品状态、溶剂性质、温度、样品厚度等的不同出现一定差异。

例此,丙酮在液态时, $\nu_{C=0}=1718~c~m^{-1}$;气态时 $\nu_{C=0}=1742~cm^{-1}$,因此在查阅标准红外图谱时,应注意试样状态和制样方法。



影响峰数增多或减少的原因

吸收峰增多的原因:其它红外吸收频率。

除简正振动的基频外,还存在其它的振动频率,包括:倍频、组合频、耦合频率、费米共振等。



基频: 分子吸收光子后从一个能级跃迁到相邻高一能级产生的吸收。

信频: 分子吸收比原有能量大一倍的光子之后,跃迁两个以上能级产生的吸收峰,出现在基频峰波数n倍处,倍频为弱吸收。

组合频: 在两个以上基频频率之和或差处出现的吸收峰,组合频峰均为弱峰。



耦合频率: 两个基团相邻且它们的振动基频相差不大时,振动耦合引起吸收频率偏离基频,一个移向高频方向,一个移向低频方向,强度加强。

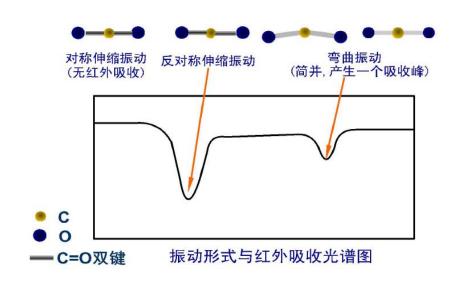
资水共 核: 某一种振动的基频和它自己或另一个连 在一起的化学键的某一种振动的倍频或组频很接近时, 可以发生耦合,称为费米共振。

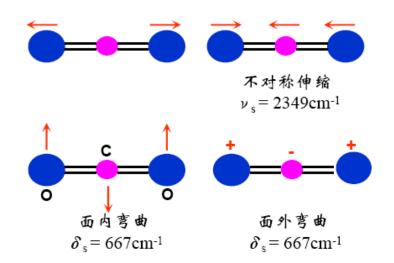


吸收峰减少的原因:

- 非红外活性;
- 简并,即两种振动具有相同频率,只出现一个峰;
- 强峰覆盖与它频率相近的弱而窄的峰;
- 吸收峰落在仪器的检测范围之外;
- 仪器分辨率所限。

CO_2 简正振动数目为 $3\times3-5=4$,但只有两个红外吸收峰。







影响吸收峰强度的因素

- 强度与分子振动的对称性:对称性↑→偶极矩变化↓→强度↓
- 强度与基团极性:

极性↑→偶极矩变化↑→强度↑

- 强度与分子振动能级跃迁几率: 跃迁几率 ↑ →强度 ↑
- 强度与样品浓度:

样品浓度↑→强度↑



红外吸收光谱的应用

基团频率和红外光谱的分区:

- 4000~2500 cm⁻¹: 氢键伸缩振动区,包括 O-H、N-H、C-H 和 S-H等的伸缩振动。
- 2500~2000 cm-1: 叁键和累计双键伸缩振动。
- 2000~1500 cm⁻¹: 双键伸缩振动区,主要包括 C=N、
 C=C、N=N、N=O 和 C=O 等的伸缩振动。
- ●1500~670 cm⁻¹: 此区较复杂,包括 C-H 和 O-H 的弯曲振动; C-N、C-C、P-O、N-O 和 N-H 等的伸缩振动。



根据各种聚合物的最强谱带位置,高分子的红外吸收光谱从 1800~600 cm⁻¹ 分为六个区。

I区: 1800~1700 cm⁻¹ 有最强谱带,主要是聚酯类、聚羧酸类等。

II区: 1700~1500 cm⁻¹ 有最强谱带,主要是聚酰胺类、聚脲类等。

III区: 1500~1300 cm⁻¹ 有最强谱带,主要是饱和聚烃类、有极性基团取代的聚烃类。



IV区: 1300~1200 cm⁻¹ 有最强谱带,主要是芳香族聚 醚类、聚砜类和一些含氯的高聚物。

V区: 1200~1000 cm⁻¹ 有最强谱带,主要是脂肪族的聚醚类、醇类和含硅、含氟的高聚物。

VI: 1000~600 cm⁻¹ 有最强谱带,主要是含有取代苯、不饱和双键和一些含氯的高聚物。

无机离子的吸收峰

名称	特征峰 (cm ⁻¹)	强度
碳酸盐 (CO ₃ ²⁻)	1530~1320	vs
	890~800	w- m
	750~670	w (或双峰)
硫酸盐(SO4 ²⁻)	1210~1040	vs
	1030~960	
	680~570	m (双峰或多重峰)
硝酸盐 (NO ₃ -)	1520~1280	vs (双峰或多重峰)
	850~800	w-m (双峰)
亚硝酸盐 (NO ₂)	1350~1170	vs (双峰)
	850~800	w-m (双峰)
铵盐 (NH,+)	3300~3030	vs
	1430~1390	S
磷酸盐 (PO4 ³⁻)	1120~940	S
硅酸盐 (SiO4 ²⁻)	1175~860	s
硼酸盐(B ₂ O ₇ ²⁻)	1480~1340	S
記化物、硫氰酸盐、氰酸 业及络离子	2250~2020	s



红外光谱的定性及定量分析

红外光谱的定性分析

定性分析分为官能团定性分析和结构分析。

官能团分析是根据化合物的特征基团频率判断物质含有哪些基团,从而确定化合物的类型。

结构分析需要将红外光谱结合其它资料来推断化合物的化学结构。



不饱和度的计算:

所谓不饱和度(缺氢指数)表示有机分子中碳原子的饱和程度。根据不饱和度,可以估算分子结构中是否有双键、叁键及芳环,由此验证光谱分析结果的合理性。分子式计算不饱和度U的经验公式为:

$$U=1+n_4+1/2(n_3-n_1)$$

 n_1 、 n_3 、 n_4 分别为分子中1、3、4价原子数。



U=0: 链状饱和化合物;

U=1: 分子中有一个双键或一个饱和环;

U=2:分子中有二个双键,或一个叁键,或一个双键和一个饱和环等;

U=3:分子中有三个双键,或一个双键和一个叁键,或 二个双键和一个饱和环等;

U=4:分子中有一个苯环(即三个双键和一个饱和环),或二个双键和一个叁键等。



红外光谱的定量分析

红外光谱的定量分析是根据物质组分吸收峰的强度进行的;依据是朗伯比尔定律(Lambert-Beer)。气体、液体和固体样品均可用红外光谱进行定量分析。



$$A = kcL = \lg \frac{I_o}{I}$$

A: 吸光度;

 I_o 、I: 入射光和透射光的强度;

k: 摩尔吸光系数;

c: 样品浓度;

L: 样品池厚度。



红外光谱仪

主要包括红外辐射源、色散元件、检测器、放大器和记录系统。色散元件大致演变过程为棱镜、光栅、干涉型傅立叶变换、激光器等。

两类红外光谱仪:色散型红外光谱仪和Fourier(傅立叶) 变换红外光谱仪。

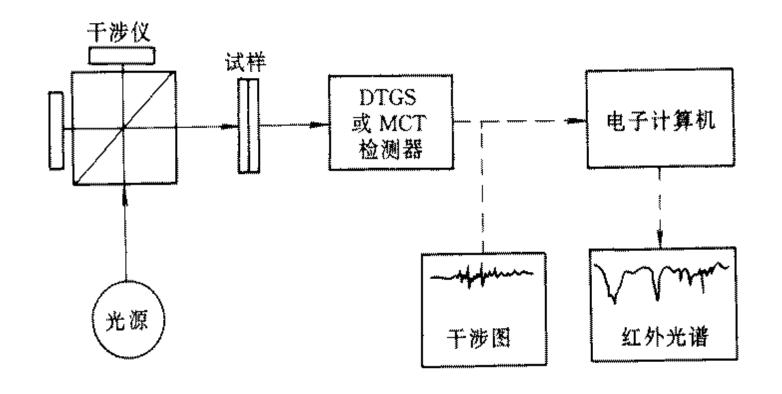


傅立叶(Fourier)变换红外光谱仪

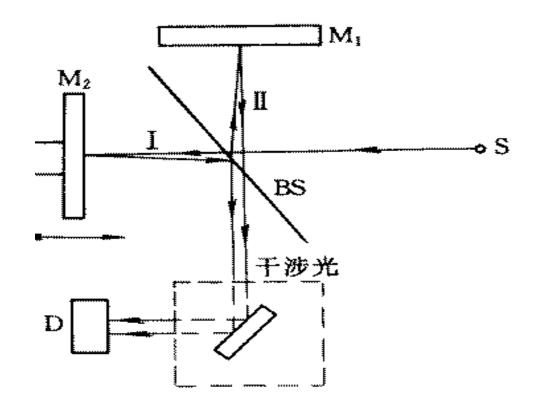
没有色散元件,主要由光源(硅碳棒、高压汞灯)、Michelson干涉仪、检测器、计算机和记录仪组成。

核心部分为Michelson干涉仪,它将光源信号以干涉图的形式送往计算机进行Fourier变换处理,最后将干涉图还原成光谱图。

与色散型红外光谱仪的主要区别在于干涉仪和电子计算机两部分。



傅立叶变换红外光谱仪的工作原理



干涉仪示意图

 M_1 : 固定镜; M_2 : 动镜; S: 光源; D: 检测器; BS: 光束分裂器



傅立叶变换红外原理

若入射光为单色光,其干涉图余弦曲线可表示为:

$$I(x) = I(v) \cos(2\pi x v)$$

若入射光为复合光,其干涉图是包含光谱中每一个频 率所产生信号强度的组合,应为上式的积分。

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(v) \cos(2\pi x v) dv$$

I(x): 干涉光强度,光程差的函数; I(v): 入射光强度,频率的函数



干涉图包含光源的全部频率和该频率相应的强度信息,如将样品放入干涉仪光路中,由于试样吸收了某些频率的能量,所得到的干涉图强度曲线就会相应发生变化,包含每个频率强度信息的干涉图通过傅立叶变换,就得到红外光谱。



傅立叶变换红外光谱仪特点

- →扫描速度快、信噪比高;
- →光通量大:干涉仪没有狭缝装置,能量输出大,可检测透射较低的样品;
- ◆分辨率高:波数精度高,重现性好,便于观察气态分子的精细结构;
- →测定光谱范围宽:改变光源、分束器和检测器的配置,可以得到整个红外区的光谱。

红外光谱样品的基本制样技术

对样品的基本要求:

→试样应是单一组份的纯物质,纯度 >98%,便于与纯物质的标准光谱进行对照。

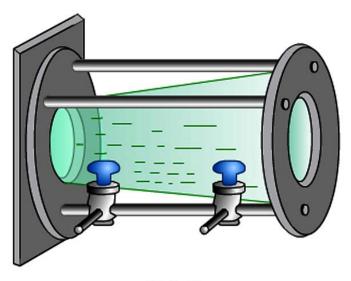
多组份试样在测定前尽量用分馏、萃取、重结晶或色谱法进行分离提纯,否则各组份光谱相互重叠,难于判断。

→试样的浓度和测试厚度应适当。

试样中不应含有游离水。水本身有红外吸收,会严重干 扰样品的谱图,而且会侵蚀盐窗。

气态样品

气态样品可在玻璃气槽内进行测定,它的两端粘有 红外透光的 NaCl 或 KBr 窗片。先将气槽抽真空, 再将试样注入。



常规气体池的光程长度为 5~10 cm。

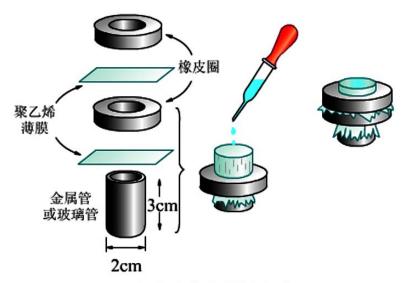
气体池



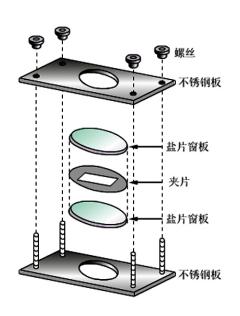
液体样品

选用不同结构和不同光程的液体池。

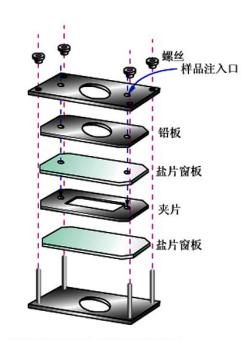
筛点较低,挥发性较大的试样,可注入封闭液体池中,液层厚度一般为 0.01~1mm。



水溶液的简易测定法



液膜法测定用的组合窗板



溶液法测定用的固定液池



液膜 ½: 沸点较高的试样,直接滴在两片盐片之间, 形成液膜。吸收很强的液体,当用调整厚度的方法仍得 不到满意谱图时,可用适当的溶剂配成稀溶液进行测定。

常用的红外光谱溶剂应在所测光谱区内本身没有强烈的吸收,不侵蚀盐窗,对试样没有强烈的溶剂化效应等。

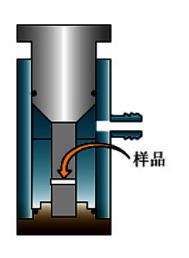


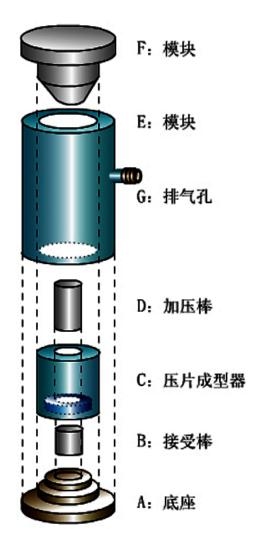
流延衛膜弦、熱盃衛膜弦: 主要用于不易溶解的热塑性树脂。

橡胶状样品由于去掉压力后立即收缩,热压法也难于制备合适的薄膜。

固体样品

溴化钾压片法、石蜡糊法、溶液法、溶液铸膜法、热 压成膜法、热裂解法等。 溴化钾压片法:对一般固体样品都很适用,但多数树脂难以在溴化钾中均匀分散,由此得到的光谱与薄膜法相比质量较差。





压片模具



红外光谱在材料研究领域中的应用

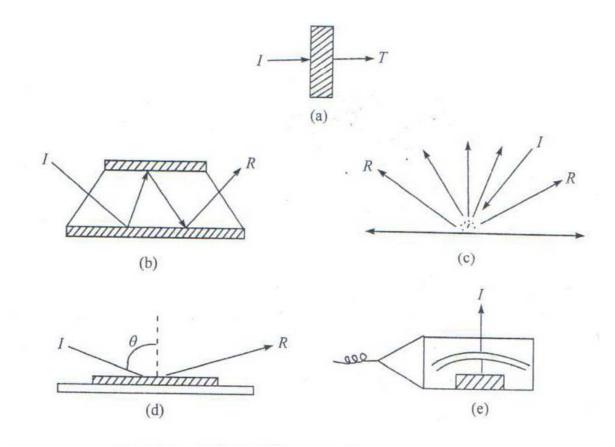
- 有机/高分子材料
- ▶ 区分不同类型的高聚物对某些结构相近的高聚物可依靠指纹图谱来区分。
- → 定量测定高聚物的链结构
- →高聚物的取向研究
- →高聚物反应机理的研究

• 无机材料非金属材料

不同状态水的红外吸收

水的状态	O-H 伸缩振动	弯曲振动
游离水	3756	1595
吸附水	3435	1630
结晶水	3250~3200	1685~1670
结构水(羟基水)	~3640	1350~1260

红外光谱在材料界面结构分析中的应用



(a): 透射, (b): 衰减内反射, (c): 漫反射; (d): 反射吸收; (e) 光声光谱



检曼(Raman)光谱

光作用于物质, 当光子与物质分子发生碰撞时, 产生散射光。

- → 当物质颗粒尺寸等于或大于入射光波长,产生丁达尔 散射。
- → 当物质颗粒尺寸小于入射光波长,产生拉曼散射和瑞利散射。



瑞利散射:弹性碰撞时,无能量交换,且不改变频率, 仅改变运动方向。

拉曼散射: 非弹性碰撞不但改变方向, 还有能量交换和频率改变。



当一束单色光照射到物质时,一部分入射光透过物质,一部分在物质界面上产生反射,还会在物质的不同方向上出现十分微弱的散射光。

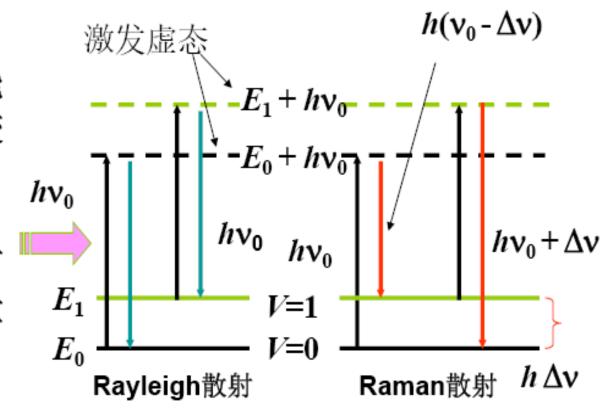
散射光中大部分是与激光波长相同的弹性散射光(瑞利散射),也有比激发光波长长的称为斯托克斯线, 比激发光波长短的反斯托克斯线,这种现象称为拉曼 散射效应。

Rayleigh散射:

弹性碰撞;无能量交换,仅改变 方向:

Raman散射:

非弹性碰撞;方向改变且有能量 交换;



 E_0 基态, E_1 振动激发态; $E_0 + hv_0$, $E_1 + hv_0$ 激发虚态;获得能量后,跃迁到激发虚态。



拉曼散射是由入射光和物质内原子、分子的运动(转动,振动)相互作用造成的,拉曼散射造成的频移一般在数十至数千波数(cm⁻¹)之间,由被测物质的拉曼光谱即可知道物质内部分子、原子的振动情况,各种物质有各自特征的拉曼光谱。

Raman散射的两种跃 $E_2 + hv_0$ -

迁能量差:

 $\Delta E = h(v_0 - \Delta v)$

产生stokes线(强);

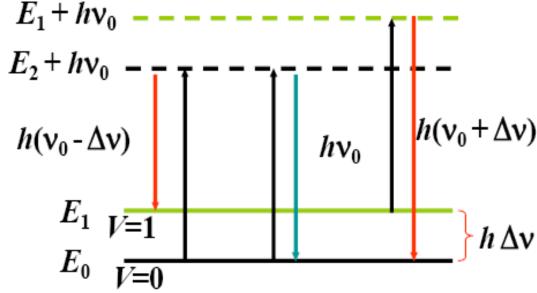
基态分子多;

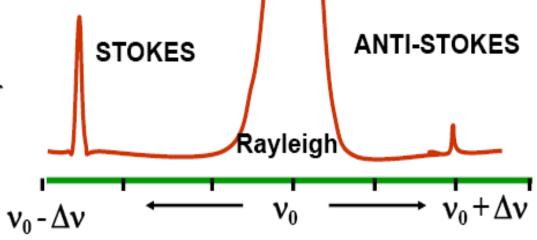
 $\Delta E = h(v_0 + \Delta v)$

产生反stokes线(弱)

Raman位移:

Raman散射光与入射 光频率差Δv







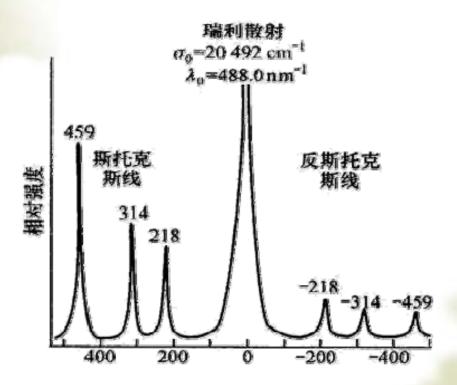
- 入射光与样品分子之间存在着非弹性碰撞,光子与分子间 发生能量交换,使光子的方向和频率均发生变化;称为 Raman散射。
- → 与入射光频率 ν_0 相比,频率降低的为Stokes线,频率升 高的为反Stokes线。
- → Stokes线或反Stokes线与入射光的频率差为Raman位移。



Raman散射的产生:光电场E中,分子产生诱导偶极距 ρ 。

 $\rho = \alpha E$ (α 分子极化率)

- ▶ Raman位移:表征分子振-转能级的特征物理量,定性与结构分析的依据。
- →对不同物质, Δv不同, 对同一物质, Δv与入射光频率无关。



Stokes线远程于反Stokes线,因此Raman光谱仪记录的通常为青者。若将入射光的波数视作零,定位在横坐标右端,忽略反Stokes线,即可得到物质的Raman光谱图。



红外活性与拉曼活性

作为红外光谱分析的补充技术,拉曼光谱也反映分子的振动频率特征。

红外光谱:分子在振动跃迁过程中有偶极矩的改变。

拉曼光谱:分子在振动跃迁过程中有极化率的改变。

红外活性和拉曼活性

红外活性振动

i 永久偶极矩; 极性基团

ii 瞬间偶极矩; 非对称分子

红外活性振动—伴有偶极矩变化的振动可以

产生红外吸收谱带。

拉曼活性振动

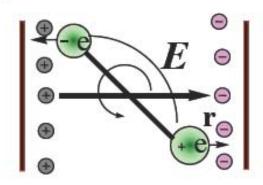
诱导偶极矩 $\rho = \alpha E$

非极性基团,对称分子

拉曼活性振动—伴随有极化率变化的振动。

对称分子: 对称振动→拉曼活性

不对称振动→红外活性



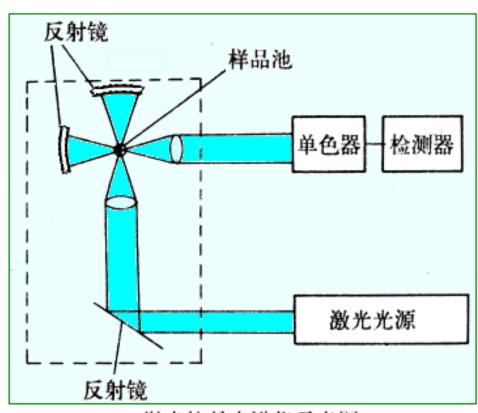
拉曼光谱的优点

- →适合水体系的研究(水的拉曼散射极其微弱)。
- → 拉曼光谱低波数方向的测定范围宽。
- ▶ 所需样品量少,且检测是非破坏性的。
- Raman光谱谱峰清晰尖锐,更适合定量研究;尤其是共振 Raman光谱,灵敏度高。 此外,共振Raman光谱中谱线的增强是选择性的,可用于研究发色基团的局部结构特征。

拉曼光谱的缺点

- ▶ 目前缺乏一些标准图谱,具体应用受到限制。
- →极化率很低的硅酸盐矿物, 拉曼效应很弱。

激光Raman光谱仪



激光拉曼光谱仪示意图

激光光源:

He-Ne激光器,波长632.8nm; Ar激光器,波长514.5nm, 785nm;

散射强度∝1/λ⁴

单色器: 光栅, 多单色器;

检测器: 光电倍增管,光子计

数器;



拉曼光谱的应用

- →无机、有机、高分子等物质的定性分析;
- +生物大分子的构象变化及相互作用研究;
- →各种材料和膜的分析;
- →矿物组成分析;
- →宝石、文物、公安样品的无损鉴定等。



生物大分子

- →激光Raman光谱是研究生物大分子的有效手段。
- →可在接近自然状态的极稀浓度下研究生物分子的组成、 构象和分子间的相互作用。
- →对于眼球晶体、皮肤及癌组织等生物组织切片,可不 经处理直接测定。



有机化合物结构分析

拉曼光谱在有机化学方面主要是结构鉴定的手段,拉曼位移的大小、强度及拉曼峰形状是确定化学键、官能团的重要依据。利用偏振特性,拉曼光谱还可以作为顺反判断的依据。



聚合物

激光Raman光谱特别适合于高聚物的几何构型、碳链骨架或环结构、结晶度等的测定。对于含有无机物填料的高聚物,可以不经分离直接测定。



由于Raman信号弱,仪器价格较贵,激光Raman光谱 法在定量分析中不占太大优势,直到共振Raman光谱 法和表面增强Raman光谱法出现。

与荧光光谱类似,Raman散射光强度与活性成分的浓度成正比。据此,可利用Raman光谱进行定量分析。



共振Raman光谱

当入射激光波长与待测分子的某个电子吸收峰接近或重合时,Raman跃迁的概率大大增加,使分子的某个或几个特征Raman谱带强度可达到正常Raman谱带的104~106倍,这种现象称为共振Raman(Resonance Raman)效应。

共振Raman光谱有利于低浓度和微量样品的检测,最低检出浓度约为 $10^{-6}\sim 10^{-8}$ mol L^{-1} 。



表面增强Raman光谱

将试样吸附在金、银、铜等金属的粗糙表面或胶粒上可大大增强其Raman光谱信号,基于这种具有表面选择性的增强效应建立的方法为表面增强Raman光谱法。



表面增强Raman光谱法灵敏度高,已成为表面科学、催化、电化学等领域的重要研究手段。若与电化学方法联用,可以研究许多生物物质,如氧合血红蛋白、肌红蛋白、腺苷、多肽、核酸等。

将表面增强Raman光谱和共振Raman光谱技术 联用时,其检出限可达10-9~10-12 mol L-1。



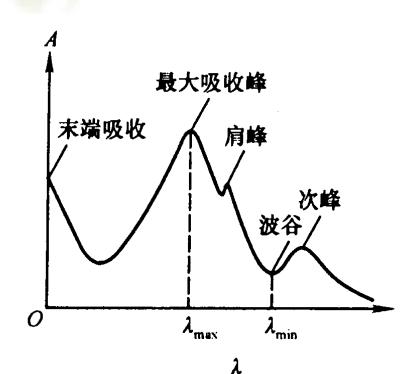
紫外吸收光谱

基于物质对200~800 nm光谱区辐射的吸收特性建立的分析测定方法。

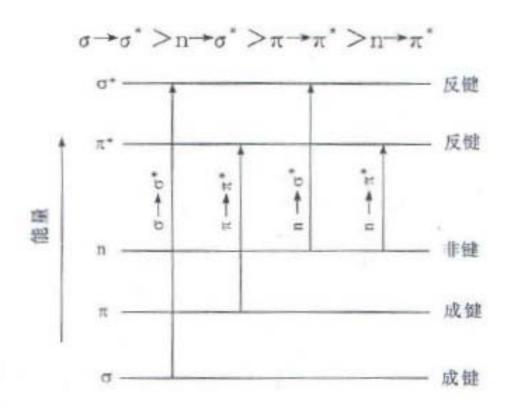
- → 灵敏度高: 可测10-7~10-4 g mL-1的微量组分;
- →准确度较高:相对误差一般在1~5%之内;
- ◆仪器价格较低,操作简便、快速。

紫外吸收光谱: 200~400 nm 可见吸收光谱: 400~800 nm

两者都属电子光谱。



价电子跃迁产生的吸收光谱



$$\mathbf{M} + h \nu \rightarrow \mathbf{M} *$$

基态 激发态 E_1 ($\triangle E$) E_2
 $\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu$

量子化,选择性吸收

四种跃迁所需能量 Δ E 大小顺序 5:

 $n \rightarrow \pi * < \pi \rightarrow \pi * < n \rightarrow \sigma * < \sigma \rightarrow \sigma *$

 $\sigma \to \sigma^*$: 多为饱和烃

n→ σ*: 含有未共用电子对的饱和化合物

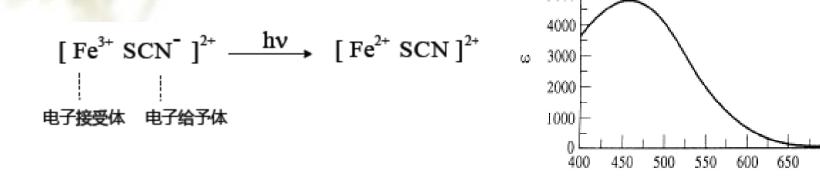
 $\pi \to \pi^*$ 和 $n \to \pi^*$: 含有不饱和键的有机分子,有机化

合物紫外-可见吸收光谱分析多以这两类跃迁为基础。

有机化合物的紫外-可见吸收光谱

生色团	溶剂	λ/nm	€ _{max}	跃迁类型
烯	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	正庚烷	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
羧基	乙醇	204	41	n→π*
酰胺基	水	214	60	n→π*
羰基	正己烷	186	1000	$n{ ightarrow}\pi^*$, $n{ ightarrow}\sigma^*$
偶氮基	乙醇	339, 665	150000	n→π*,
硝基	异辛酯	280	22	n→π*
亚硝基	乙醚	300, 665	100	n→π*
硝酸酯	二氧杂环己烷	270	12	$n{ ightarrow}\pi^*$

无机化合物的紫外-可见吸收光谱



◆ 电荷转移吸收光谱波长的位置,取决于电子给体和电子受体相应电子轨道的能量差。

 λ / nm

◆ 中心离子的氧化能力越强,或配体的还原能力越强,发生电荷转移 跃迁时所需能量越小,吸收光谱波长红移。

常用术语

•生色团: 指分子中能吸收紫外或可见光的基团。

生色团	示例	溶剂	$\lambda_{ m max}/{ m nm}$	ε	跃迁类型
烯	C9H13CH=CH2	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	C5H11C≡C-CH3	正庚烷	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			199	2000	
	O II		225	190	_
羰基	СН₃ЁСН₃	正己烷	189	1000	n→o*
	o o		280	19	n→π*
	O ∥ CH₃CH	正己烷	180	大	n→o*
	o o		293	12	n→π*
羧基	сн₃сон	乙醇	204	41	n→π*
	o o				
酰胺基	CH₃CNH₂	水	214	90	n→π*
偶氮基	CH3N=NCH3	乙醇	339	5	n→π*
硝基	CH₃NO₂	异辛烷	280	22	n→π*
亚硝基	C4H9NO	乙醚	300	100	_
			995	20	$n{ ightarrow}\pi^*$
硝酸酯	C₂H5ONO2	二氧杂环己烷	270	12	n→π*



- 助色团:本身不产生吸收峰,但与生色团相连时,能使生色团的吸收峰向长波方向移动,且吸收强度增强的基团。
 例如,-OH、-OR、-NH₂、-SH、-Cl、-Br、-I等。
- 红移和蓝移:因取代基变更或溶剂改变,使吸收带的最大吸收波长λ_{max}向长波方向移动称为红移,向短波方向移动称为蓝移。



- R带: $n \to \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带,吸收强度较弱。
- K带: π→π*跃迁所产生的吸收带,吸收强度大。
- B带: 芳香族化合物π→π*跃迁产生的精细结构吸收带。
 B带是芳香族化合物的特征吸收,但在极性溶剂中时精细结构消失或变得不明显。
- E带: 芳香族化合物的π→π*跃迁所产生的吸收带,也 是芳香族化合物的特征吸收。

影响紫外-可见吸收光谱的因素

• 共轭致应

- 共轭体系形成大π键,各能级间的能量差减小,跃迁 所需能量也相应减小。
- ◆吸收波长产生红移,共轭不饱和键越多,红移越明显,同时吸收强度随之加强。

• 溶剂致应

溶剂化限制了溶质分子的自由转动,溶剂极性越大,溶剂与溶质分子间产生的相互作用越强,精细结构损失越多。



的何这样溶剂:

- →尽量选用非极性溶剂或低极性溶剂;
- ◆很好地溶解被测物,且溶液有良好的化学和光化学 稳定性;
- →溶剂在样品的吸收光谱区无明显吸收。

· pH值的影响

吸收峰 210.5 nm 270 nm 吸收峰 235 nm 287 nm