

第 5 章 红外吸收光谱法

第一节 概述

1. 红外光谱的历史

- 1800 年英国科学家赫谢尔发现红外线
- 1936 年世界第一台棱镜分光单光束红外光谱仪制成
- 1946 年制成双光束红外光谱仪
- 60 年代制成以光栅为色散元件的第二代红外光谱仪
- 70 年代制成傅立叶变换红外光谱仪，使扫描速度大大提高
- 70 年代末，出现了激光红外光谱仪，共聚焦显微红外光谱仪等

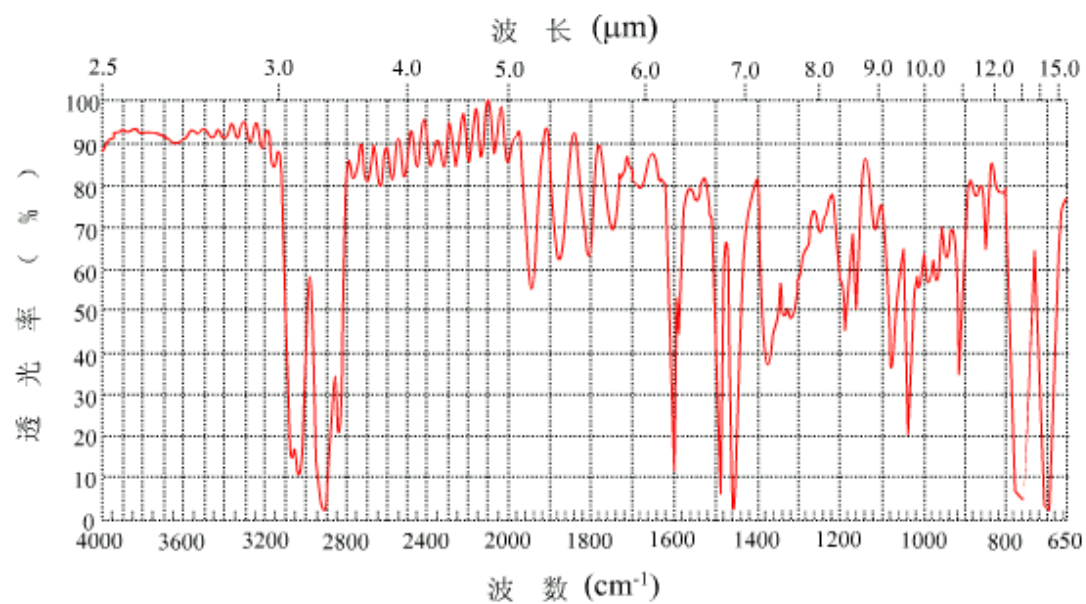
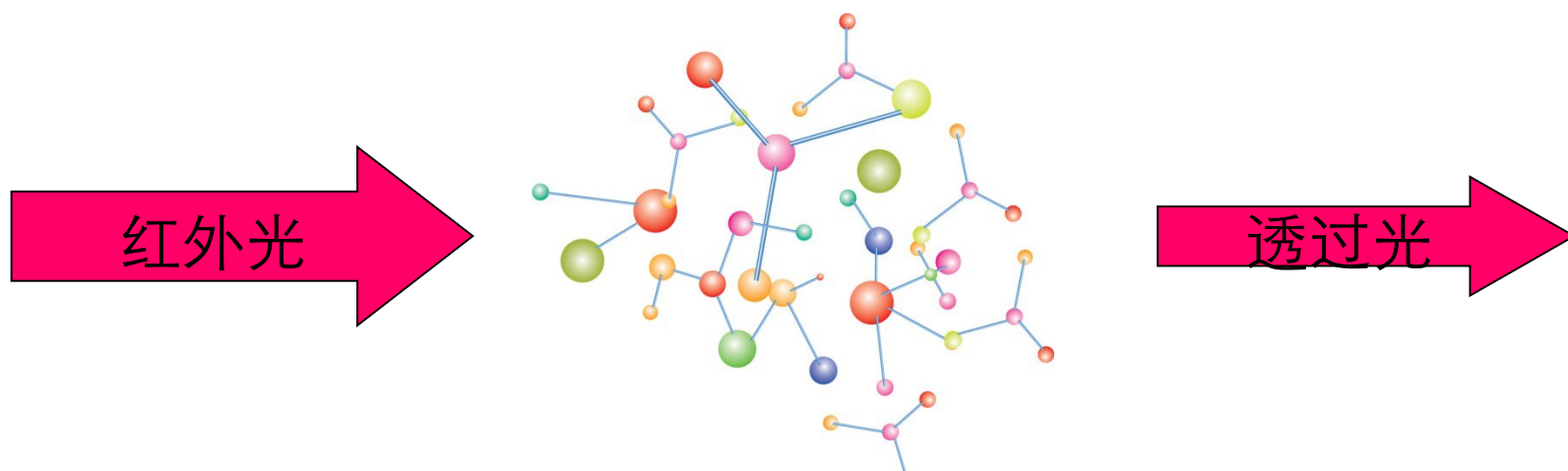
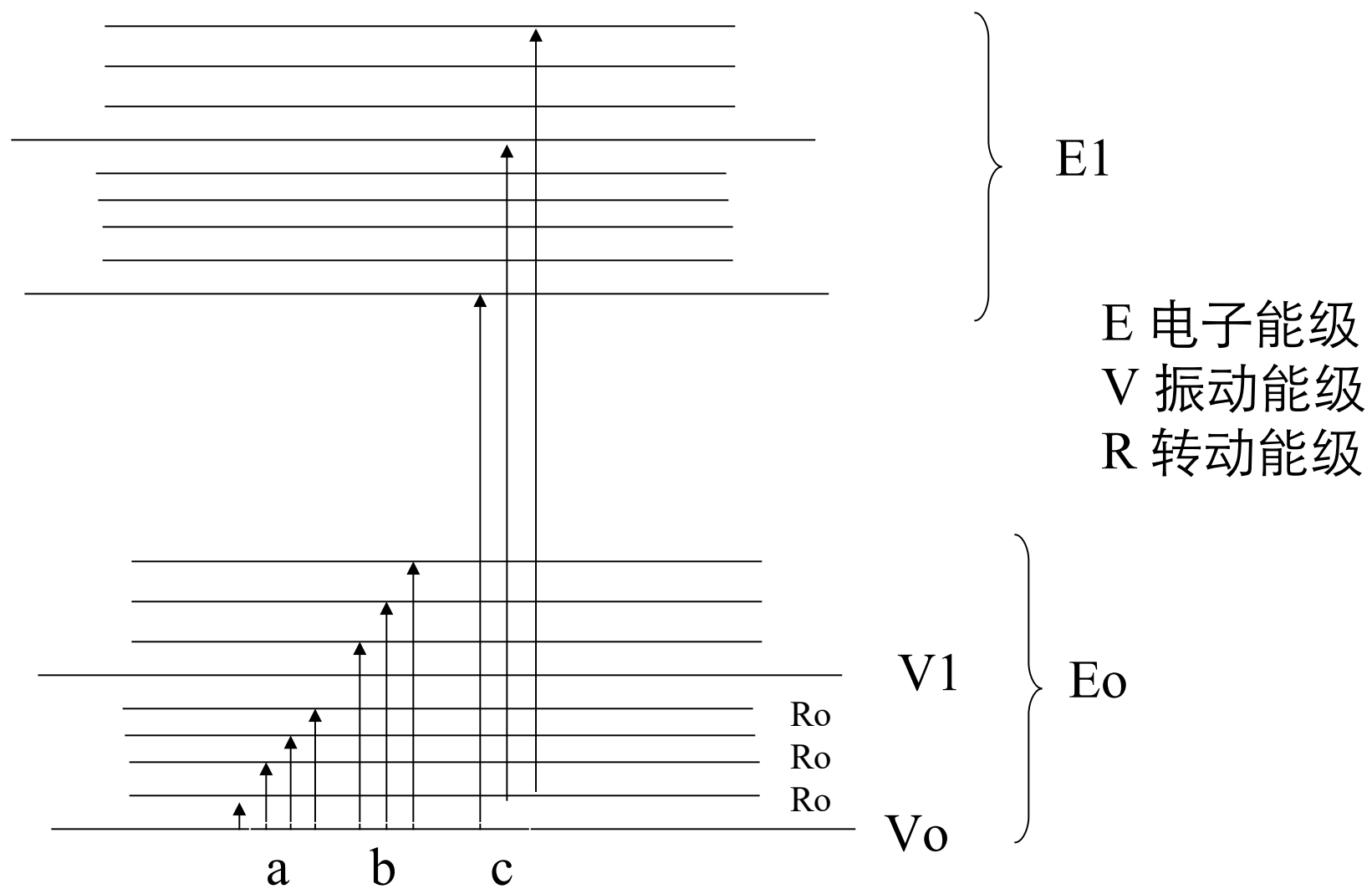
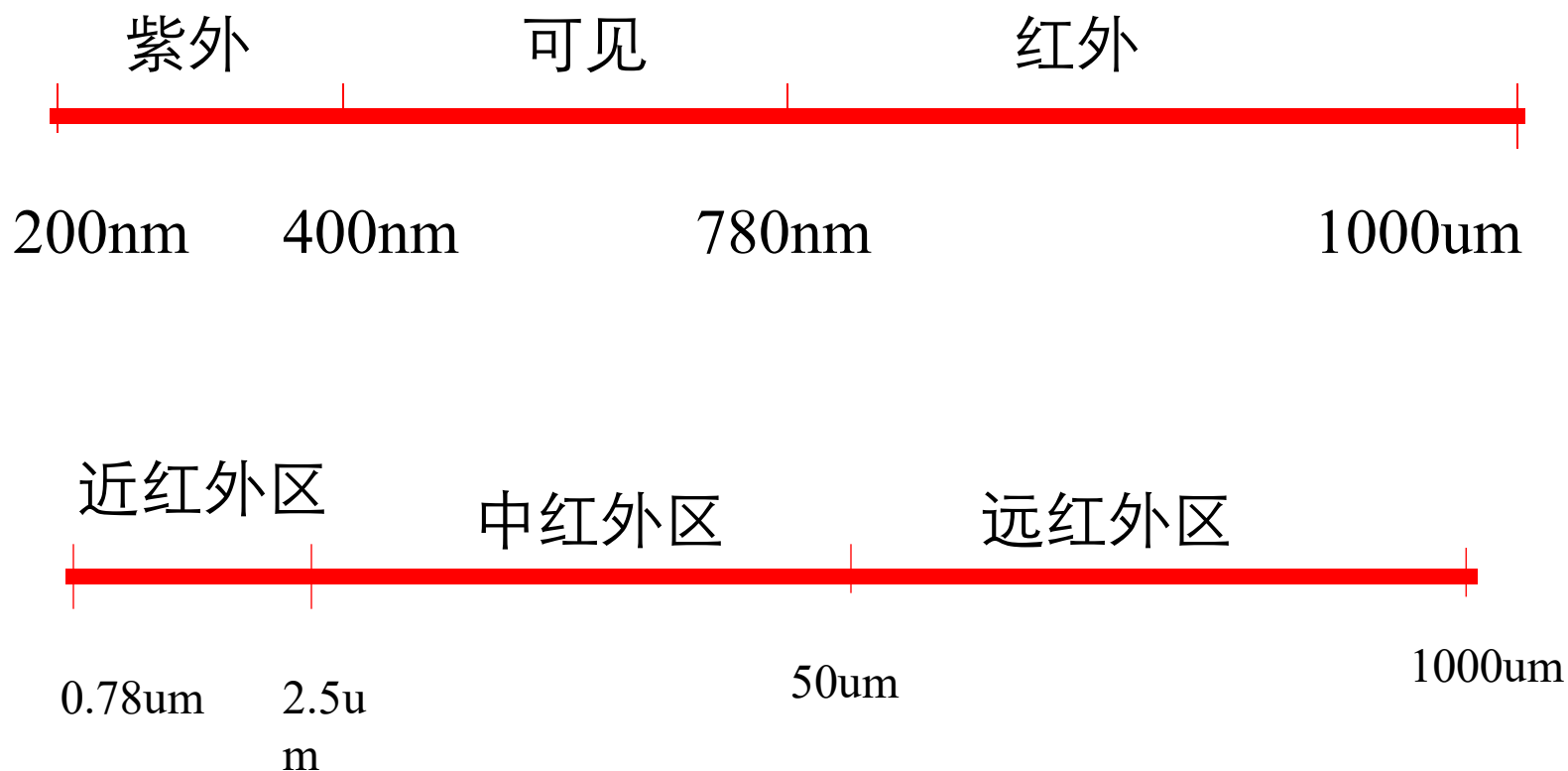


图5.1 聚苯乙烯薄膜的红外光谱



2. 红外光谱的范围



波 段	波长(λ , μm)	波数(ν , cm^{-1})	频率(ν , Hz)
近红外	0.78~2.5	12,800~4,000	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$
中红外	2.5~50	4,000~200	$1.2 \times 10^{14} \sim 6.0 \times 10^{12}$
远红外	50~1000	200~10	$6.0 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{11}$
常用区域	2.5~25	4,000~400	$1.2 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{13}$

波数/ cm^{-1}

$$\bar{\nu} / cm^{-1} = \frac{1}{\lambda / cm} = \frac{10^4}{\lambda / \mu m}$$

例如

$$\lambda = 5 \mu m$$

$$\bar{\nu} = \frac{10^4}{5} = 2000 cm^{-1}$$

3. 红外光谱的特点

- ❑ 每种化合物均有红外吸收，有机化合物的红外光谱能提供丰富的结构信息
- ❑ 任何气态、液态和固态样品均可进行红外光谱测定，这是其它仪器分析方法难以做到的
- ❑ 常规红外光谱仪器结构简单，价格不贵
- ❑ 样品用量少，可达微克量级

红外光谱主要用于定性分析

但也可用于定量分析

➤ 定性：红外光谱最重要的应用是中红外区有机化合物的结构鉴定。通过与标准谱图比较，可以确定化合物的结构；对于未知样品，通过官能团、顺反异构、取代基位置、氢键结合以及络合物的形成等结构信息可以推测结构。

➤ 定量：近年来红外光谱的定量分析应用也有不少报道，尤其是近红外、远红外区的研究报告在增加。如近红外区用于含有与 C，N，O 等原子相连基团化合物的定量；远红外区用于无机化合物研究等。

➤ 红外光谱还可作为色谱检测器。

第二节 红外光谱的理论基础

一、红外吸收与分子结构

1. 双原子分子的振动

红外光谱产生于分子的振动。从经典力学的观点，采用谐振子模型来研究双原子分子的振动，即化学键相当于无质量的弹簧，它连接两个刚性小球，它们的质量分别等于两个原子的质量。



根据虎克定律：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

C- 光速

K- 键力常数

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

u- 折合质量

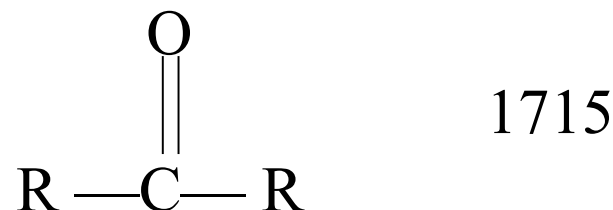
	C-C	C=C	C≡C
K	$4-6 \times 10^{-5}$	$8-12 \times 10^{-5}$	$12-20 \times 10^{-5} \text{ g/s}^2$
—			
V	1190	1683	2062 cm^{-1}

同类原子组成的化学键，力常数越大，振动频率越大。

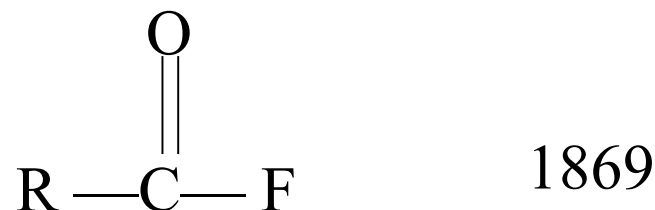
	C-C	C-H
V	1190	2920 cm^{-1}

对相同化学键的基团，波数与相对原子质量成反比。

实际上在一个分子中，基团与基团之间，化学键之间都会相互影响，因此，振动频率不仅决定于化学键两端的原子质量和键力常数，还与内部结构和外部因素（化学环境）有关。



由于原子的种类和化学键的性质不同，以及各化学键所处的环境不同，导致不同化合物的吸收光谱具有各自的特征，据此可以对化合物进行定性分析。



2、多原子分子的振动

分为伸缩振动和弯曲振动，见示意图。

□一个由 n 个原子组成的分子其运动自由度应该等于各原子运动自由度的和。

□一个原子在空间的位置由三个坐标确定，对于 n 个原子组成的分子，需用 $3n$ 个坐标确定，即分子有 $3n$ 个自由度。

□但分子是整体，对于非直线型分子，分子绕其重心的转动有 3 个自由度，分子重心的平移运动又需要 3 个自由度，因此剩余的 $3n-6$ 个自由度是分子的基本振动数。

□而对于直线型分子，沿其键轴方向的转动不可能发生，转动只需要两个自由度，分子基本振动数为 $3n-5$ 。基本振动又称**简正振动**。

一般观察到的振动数要少于简正振动，原因是：

- ☐ 分子的对称性。通常分子的对称伸缩振动无红外活性。
- ☐ 两个或多个振动的能量相同时，产生简并。
- ☐ 吸收强度很低时无法检测。
- ☐ 振动能对应的吸收波长不在中红外区。

实际由于一些振动不产生红外吸收，或吸收在中红外区以外，有些振动频率很接近，不易分辨，因此化合物的红外吸收峰数目小于 $(3n-6)$ 。

吸收强度与结构的关系

分子在振动和转动过程中只有伴随净的偶极矩变化的键才有红外活性。因为分子振动伴随偶极矩改变时，分子内电荷分布变化会产生交变电场，当其频率与入射辐射电磁波频率相等时才会产生红外吸收。



多原子分子的基本振动引起的红外吸收称为基频谱带，实际上在红外图谱中，还可以看到基频谱带之外的吸收峰，包括：

（1）倍频谱带——由基态跃迁至第二、第三激发态所产生的谱带；

（2）组合频谱带——两个或两个以上基频之和或之差、或基频与倍频的结合产生的谱带；

（3）振动耦合频率——两个基团相邻且振动频率相差不大时，振动耦合引起吸收频率偏离基频，移向高频或低频方向产生的振动频率。

（4）费米共振——倍频和组合频与某基频相近，相互作用而产生强吸收或发生峰分裂。

振动耦合举例：

[例 1]： CO_2 分子： $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

若无耦合发生，两个羰基的振动频率应与脂肪酮的羰基振动频率相同（约 1700cm^{-1} ）。但实际上 CO_2 在 2330 cm^{-1} 和 667 cm^{-1} 处有两个振动吸收峰。

[例 2]： 振动耦合对不同醇中 C-O 吸收频率的影响

	甲醇	乙醇	丁醇 -2
--	----	----	-------

C - O (cm^{-1})	1034	1053	1105
----------------------------	------	------	------

上述吸收频率的变化是由于伸缩振动与相邻伸缩振动的耦合之故。由此可见，振动耦合使某些振动吸收的位置发生变化，对功能团的鉴定带来不便。但正因为如此，使红外光谱成为某一特定化合物确认的有效手段。

3、红外吸收光谱与分子结构的关系

红外光谱源于分子振动产生的吸收，其吸收频率对应于分子的振动频率。大量实验结果表明，一定的官能团总是对应于一定的特征吸收频率，即有机分子的官能团具有特征红外吸收频率。这对于利用红外谱图进行分子结构鉴定具有重要意义。

红外谱图有两个重要区域：

高波数段： $4000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ （官能团区）

含氢官能团（折合质量小）、含双键或叁键的官能团（键力常数大）在官能团区有吸收，如 OH，NH 以及 C=O 等重要官能团在该区域有吸收，它们的振动受分子中剩余部分的影响小。

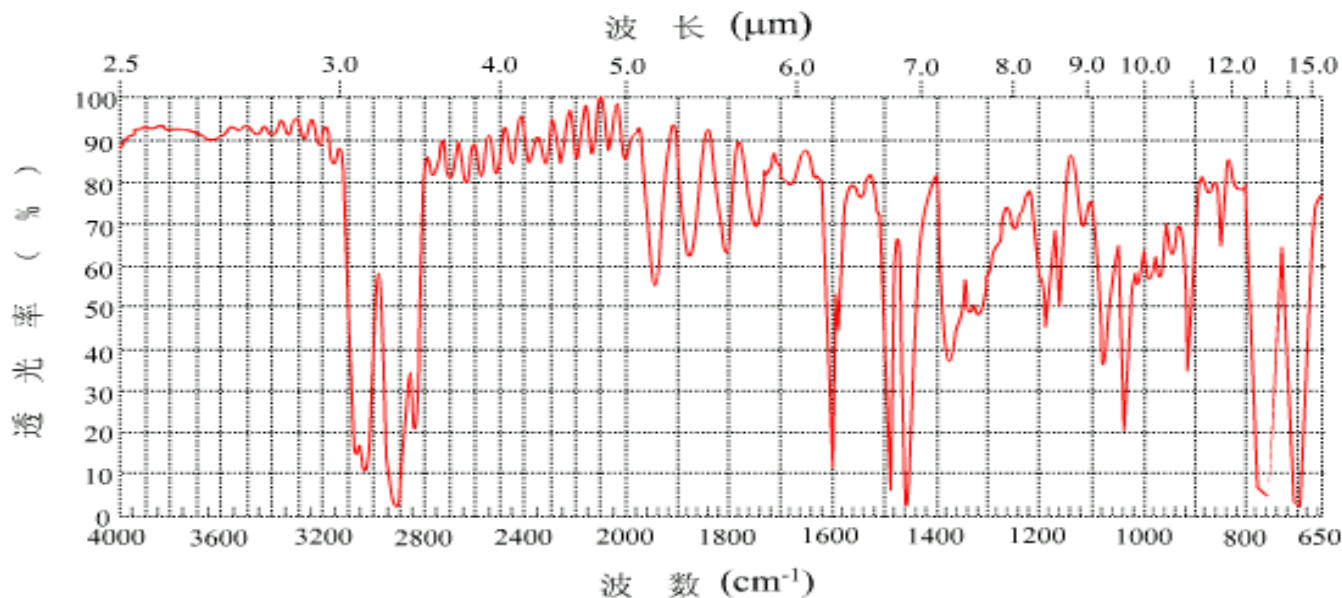


图 5.1 聚苯乙烯薄膜的红外光谱

低波数段： 1300cm^{-1} 以下（指纹区）

不含氢的单键（折合质量大）、各键的弯曲振动（键力常数小）出现在 1300cm^{-1} 以下的低波数区。该区域的吸收特点是振动频率相差不大，振动的耦合作用较强，因此易受邻近基团的影响。同时吸收峰数目较多，代表了有机分子的具体特征。大部分吸收峰都不能找到归属，犹如人的指纹。因此，指纹区的谱图解析不易，但与标准谱图对照可以进行最终确认。

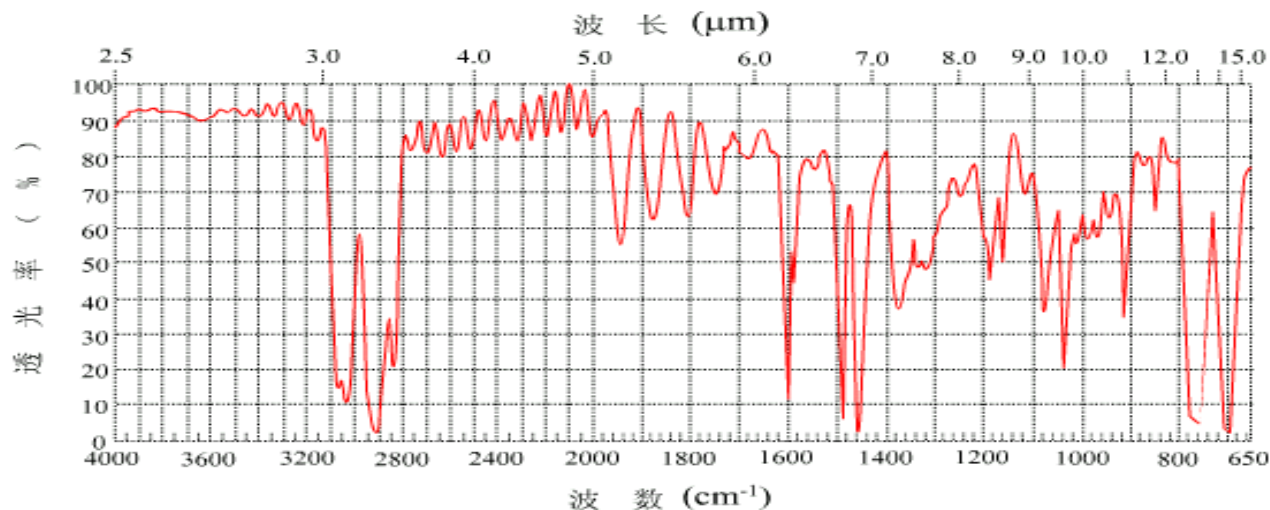


图 5.1 聚苯乙烯薄膜的红外光谱

图谱解析

(1) 饱和烃

CH_3 : 2960 、 2870——1460 、 1380 (此峰分叉表示偕二甲基)

CH_2 : 2925 、 2850——1470, 700

(2) 烯烃

$=\text{C}-\text{H}$: 3100-3010——1000-800

$\text{C}=\text{C}$: 1680-1620

(3) 炔烃

$\text{C}-\text{H}$: 3310-3300——700-600

$\text{C}\equiv\text{C}$: 2200-2100

$\text{C}-\text{C}$
1200

$\text{C}=\text{C}$
1650

$\text{C}\equiv\text{C}$
2150

(4) 苯环

C-H : 3100-3010

苯环: 1450、1500、1580、1600 (苯环特征,
但后三峰不一定同时出现)

苯环弯曲: 900-650

(5) 醇

-OH : 3400-3200 (宽而强)

C-O : 1100

OH 弯曲: 650

C-H 3000

C-C 1200

(6) 胺

-NH₂ : 3390、3290 (双峰)

C-N : 1230-1030 (脂肪胺)

1340-1250 (芳香胺)

N-H : 1650-1590

900-650 (宽)

C-N 1150

C-O 1100

C-Cl 800

(7) 醛和酮

C=O : 1750-1680 (强)

C-H : 2720

(8) 羧酸

O-H : 3000-2500——1400、920 (强而宽)

C=O : 1770-1750

C-O : 1285

(9) 酯

C=O : 1742 左右

C-O : 1241 (特征)

小结:

官能团区: 4000-1300 cm^{-1}
1300-650

指纹区:

分为 6 个区:

(一)、4000-2500 (X—H) 气态游离: 高波数、峰尖
形成氢键: 波数低、宽
(1) O—H 3200-3650 羧酸: 缔合, 峰型宽

(2) N—H 与羟基类似, 伯胺两个吸收峰、叔胺无吸收
不饱和 >3000

(3) C—H 3000 为分界限 饱和 <3000

醛类在 2820 及 2720 处有两个吸收峰

(二)、2500-2000

三键和积累双键区 (CO₂ 吸收 2365、2335 需扣除)
C≡C, C≡N, C=C=C

(三)、2000-1500

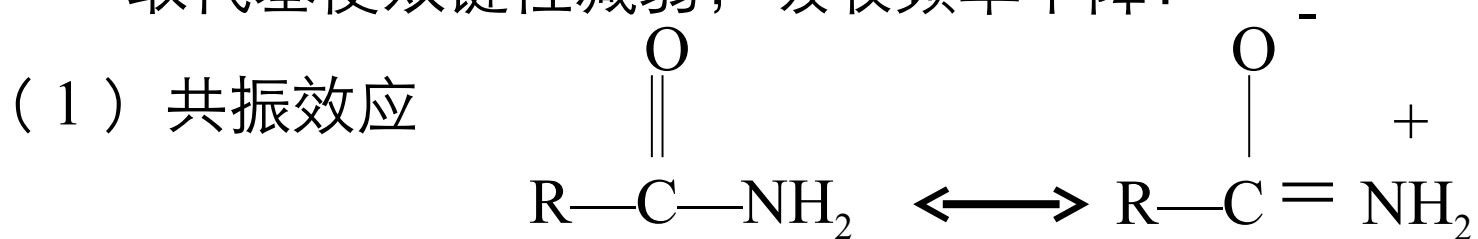
双键振动区

C=C 1600-1670 (中、低强度)

苯环 1450、1500、1580、1600 (特征)

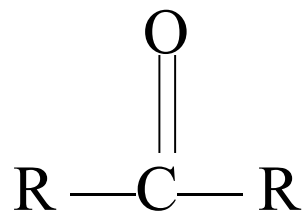
C=O 脂肪酮: 1715 左右

取代基使双键性减弱, 吸收频率下降:

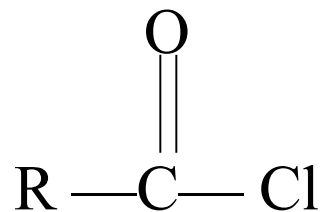


吸收: 1690

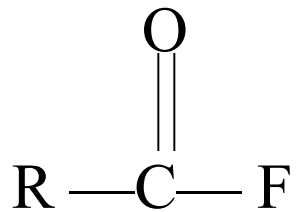
(2) 、诱导效应



1715

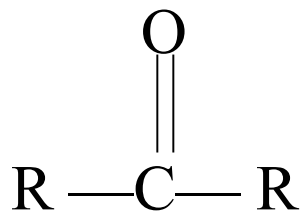


1785-1815

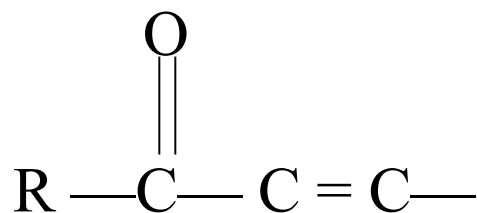


1869

(3) 、共轭效应



脂肪酮
1715



α , β 不饱和酮 1675

芳酮 1690

(四)、1500-1300

C—H 弯曲振动区

—CH ₃	1460
	1380 (此峰分叉表示偕二甲基)
—CH ₂	1470 左右

(五)、1300-910

单键伸缩、分子骨架振动、部分含氢基团弯曲振动等
我们曾计算得：

C—C	1200
C—O	1100
C—N	1030

(六)、 910 以下

苯环取代

烯的碳氢弯曲振动 (本区和上区)

二、红外吸收的强度与浓度

红外光谱用于定量分析远远不如紫外 - 可见光谱法。其原因是：

主要缺点：

- 1、光源强度弱，测量精度低；
- 2、光谱通带宽，吸收线窄，偏离吸收定律；
- 3、红外吸收池光程短，红外吸收弱，灵敏度低；
- 4、样品吸收峰多，难找到不受干扰的吸收峰。

定量分析依据是比尔定律：

$$A = \varepsilon b c$$

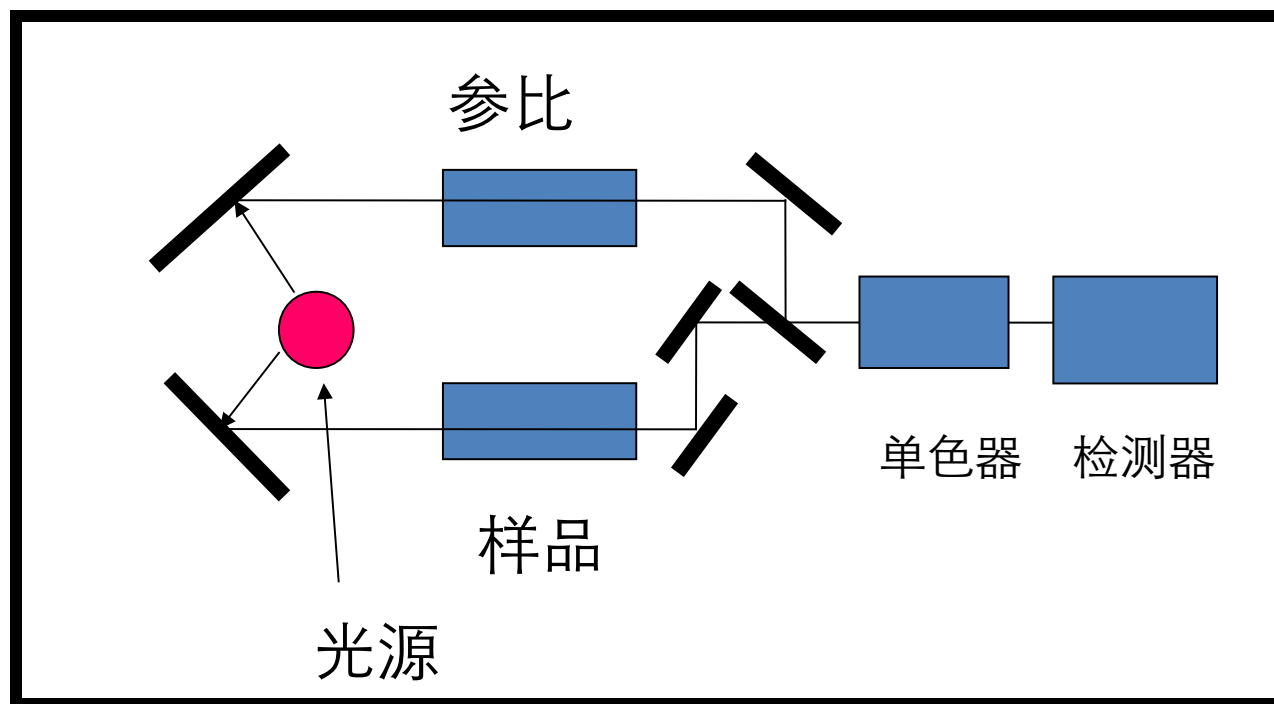
如果有标准样品，并且标准样品的吸收峰与其它成分的吸收峰重叠少时，可以采用标准曲线法以及解联立方程的办法进行单组分、多组分定量。

第三节 红外光谱的仪器

一、色散型红外光谱仪

1、基本结构

光源
吸收池
单色器
检测器



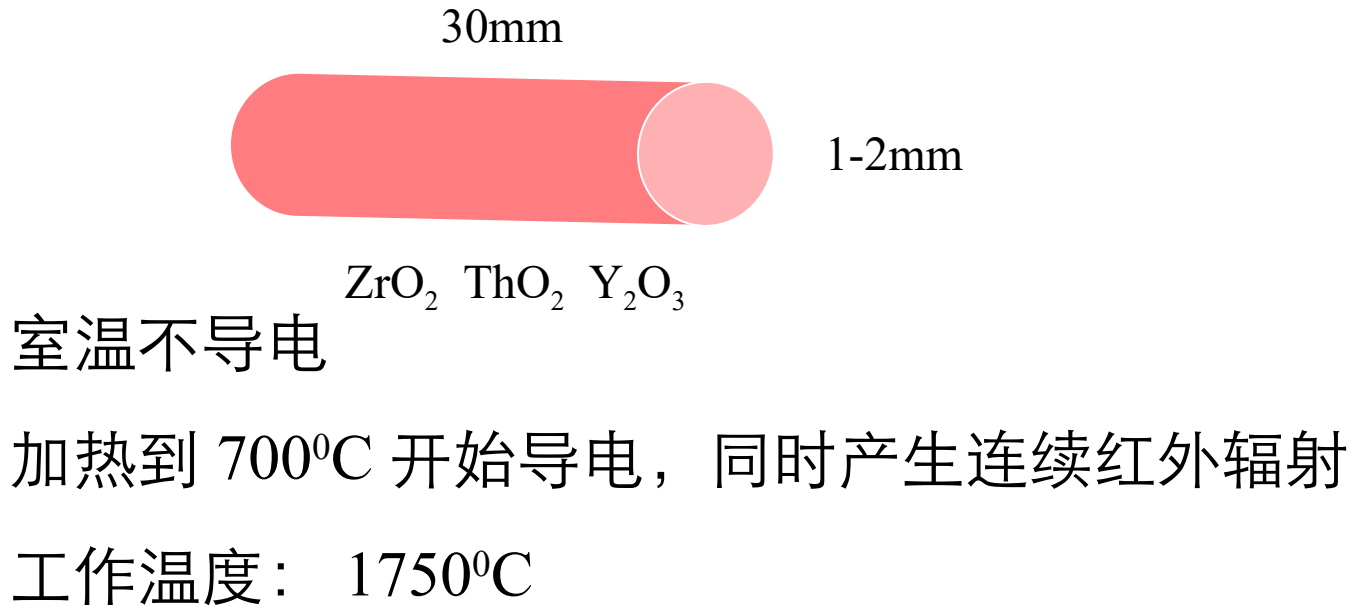
2、主要部件

(1) 光源

——Nernst 灯

—— 碳化硅棒

—— 涂有稀土化合物的 Ni-Cr 螺旋灯丝



(2) 单色器

可采用棱镜和光栅

为了使波长范围增宽，通常可采用几块光栅

由于红外辐射的强度低，狭缝不能太窄，因此单色性差

$\varepsilon > 200$	很强
$\varepsilon = 75-200$	强
$\varepsilon = 25-75$	中
$\varepsilon = 5-25$	弱
$\varepsilon < 5$	很弱

(3) 检测器

热检测器——热电偶等

光检测器—— InSb 、 InAs 、 PbSe 等半导体材料
受光照射后导电性变化而产生信号

光检测器的灵敏度比热检测器高几倍，但
需要液氮冷却。

(4) 吸收池

(A) 固体样品

通常采用压片法，将 KBr 与样品充分研磨，混匀，压片后进行测定。

也可采用调糊法，将研细的样品用氟化煤油或重烃油调糊，夹在两盐片间测定。

(B) 气体和液体吸收池

因玻璃有红外吸收，因此吸收池通常采用盐类的单晶，如 KBr、LiF 等。这些材料易吸潮，故操作环境应干燥。

吸收池厚度 b 可通过干涉条纹获得

$$b = \frac{N}{2n} \left(\frac{1}{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2} \right)$$

式中 N 为 ν_1 、 ν_2 间的干涉条纹数， n 为折射率

(C) 光声光谱

强吸收、高分散、不透明的样品，如煤等；常规难制样的样品，如橡胶、高聚物等；可采用光声光谱法。

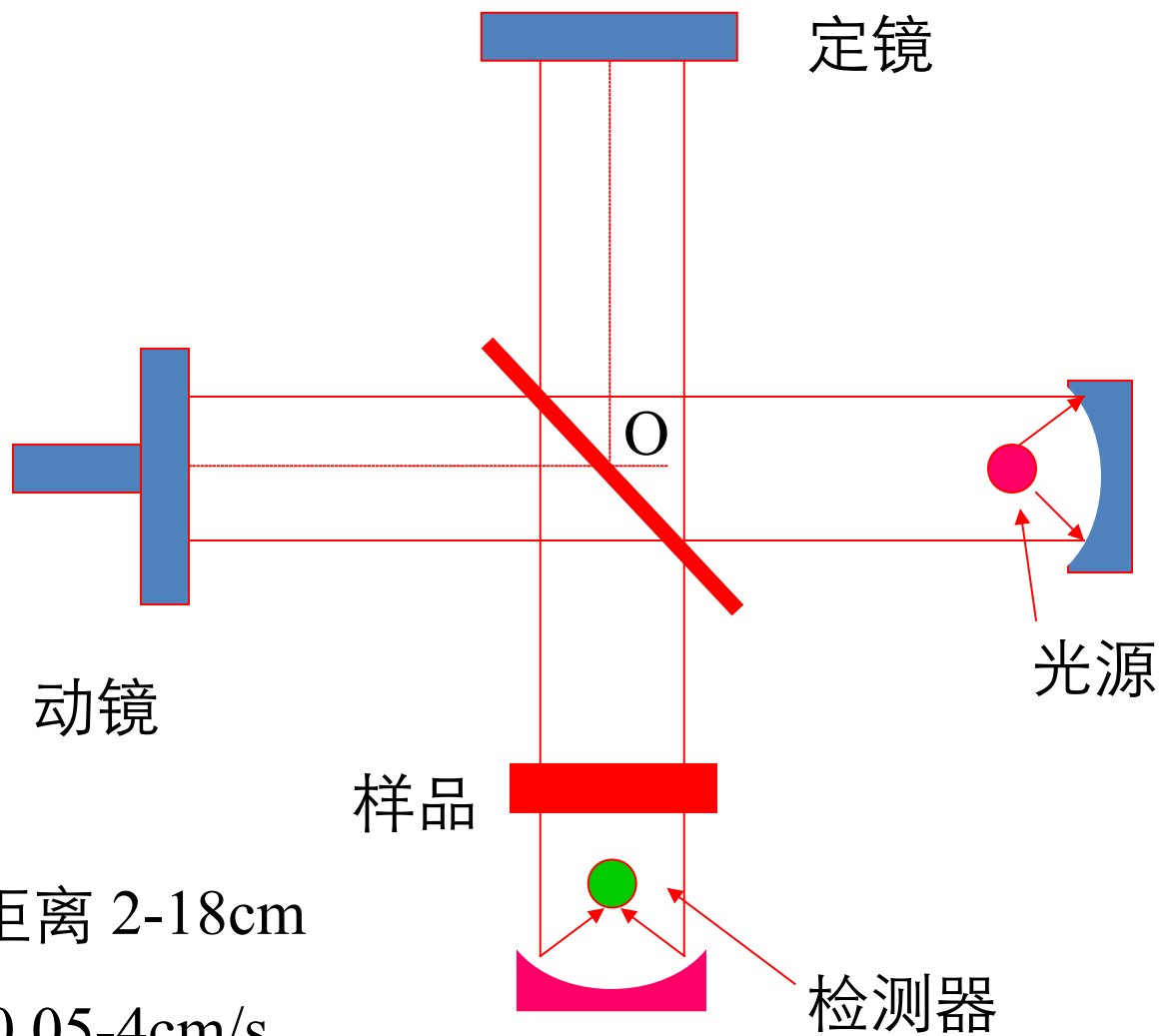
二、傅立叶变换红外光谱仪

Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

70 年代出现，是一种非色散型红外吸收光谱仪，其光学系统的主体是迈克尔逊（ Michelson ）干涉仪。

测量步骤：

- 1、测得一组包含原辐射全部光谱信息的干涉图；
- 2、经计算机进行傅立叶变换，获得红外吸收光谱图。



扫描距离 2-18cm

速度 0.05-4cm/s

1) 当 O 点到动镜和定镜的距离相等—无光程差
—相长干涉

2) O 点到两镜距离 (δ 表示)

相差 $\lambda/4$ 的偶数倍—相长干涉

相差 $\lambda/4$ 的奇数倍—相消干涉

发生在上述两种位移之间，亦部分为相消干涉。

若令 I 为两光束干涉后的强度，则

$$I(\delta) = 0.5 I(v) \cos 2\pi \delta / \lambda$$

或
$$I(\delta) = 0.5I(\nu) \cos 2\pi\nu\delta$$

以上讨论的是单色光的干涉，若同时有多个频率的光，则任意频率的光强随两镜距离之差的变化为：

$$I_i(\delta) = 0.5I_i(\nu_i) \cos 2\pi\nu_i \delta$$


总光强为

$$I(\delta) = \sum I_i(\delta) = 0.5 \sum I_i(\nu_i) \cos 2\pi\nu_i \delta$$

若光的波长连续分布

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} 0.5I(\bar{\nu}) \cos 2\pi\nu\delta d\nu$$

以上讨论的是 Michelson 干涉仪移动时两镜相差任意 δ 时的光强 $I(\delta)$ ，而我们更关心光强随波长的变化 $I(\nu)$ 而不是光强随两镜距离差的变化 $I(\delta)$

傅立叶变换

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} 0.5 I(\nu) \cos 2\pi \nu \delta d\nu \quad (\text{时域谱})$$
$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \nu \delta d\delta \quad (\text{频域谱})$$

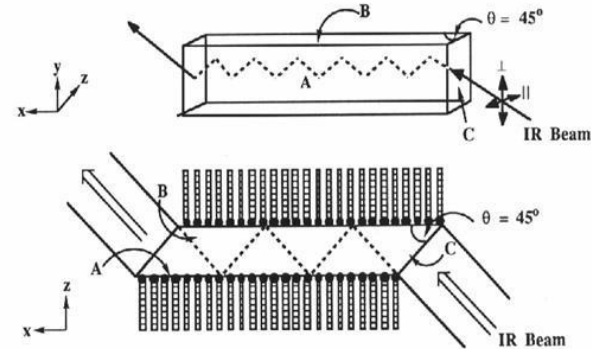
傅立叶变换的优点：

- 1、FTIR 不需要分光，因此检测器接收到的光通量较色散型仪器大得多，因此提高了信噪比和灵敏度，有利于弱光谱的检测；
- 2、FTIR 的扫描速度极快，能在很短的时间里（ $<1\text{s}$ ）获得全谱域的光谱响应；
- 3、FTIR 仪器与计算机技术的结合，使 IR 的整机性能大大提高，价格下降，使 FTIR 的商品仪器获得了普及。

三、全反射红外光谱法

工作原理：

光通过高折光率介质到达低折光率介质界面时会发生微弱的全反射。当到达界面的入射光角度大于某一标准角度（全反射临界角）时，光束将进入低折光率的介质中，进入的深度依赖于折光率和入射光的角度和波长，全反射光强就会衰减。这种衰减与入射光角度、波长和入射表面物理性质有关。



A schematic description of an optical set-up for ATR measurements.

ATR 作为红外光谱法的重要实验方法之一，并不需要透过样品的信号，而是通过样品表面的反射信号获得样品表层有机成分的结构信息（如图1所示），不但简化了样品的制作过程，而且极大地扩大了红外光谱法的应用范围，使许多采用传统透射方法无法制样，或者样品制备过程十分复杂、难度大、效果不理想的实验成为可能。

ATR - FTIR 的红外光束在样品上透射深度较浅，通常为 $0.15\text{-}2\mu\text{m}$ ，并且可以通过改变内反射晶体的材料和光线的入射角来改变透射深度，以研究不同深度表面的结构情况。

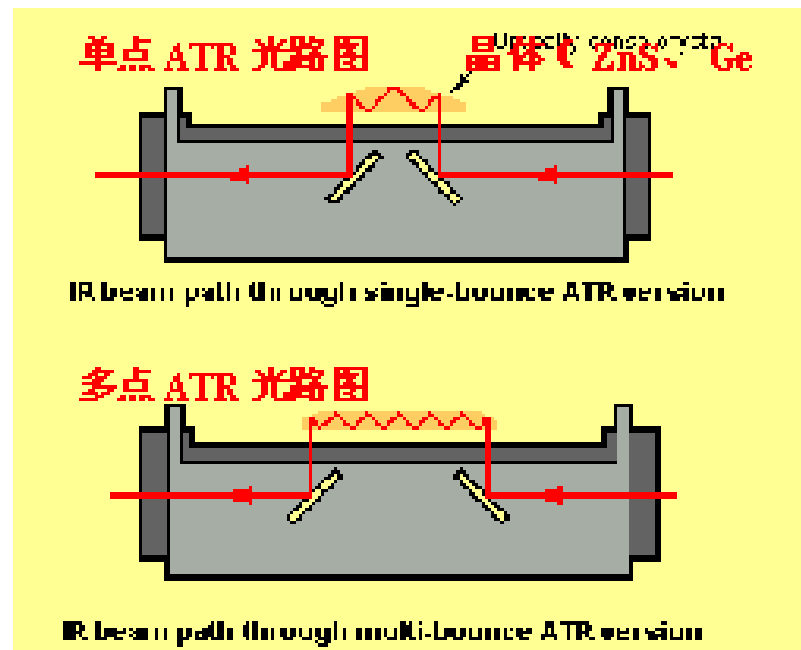
光线透射到样品内的深度可用透射深度 d_p 来表示，它定义为光强下降到表面值的 e^{-1} 时光所穿透的距离。
光的透射深度是波长的函数，

即

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \left[\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

式中 α 是光线的入射角， λ_1 是光在内反射晶体内的波长， n_1 和 n_2 分别是内反射晶体和样品的折射率。根据选用内反射晶体的材料和不同的入射角，透射深度可在几百纳米到几微米之间变化。

仪器原理：



四、漫反射红外光谱

- 漫反射原理

当光照射到疏松的固态样品的表面时，除有一部分被样品表面立即反射出来（称为镜反射光）之外，其余的入射光在样品表面产生漫射，或在样品微粒之间辗转反射逐渐衰减，或为穿入内层后再折回的散射。这些接触样品微粒表面后被漫反射或散射出来的光具有吸收—衰减特性，这就是漫反射产生光谱的基本原因。

- 漫反射装置

- 漫反射装置的作用就是最大强度地把这些漫射、散射出来的光能收聚起来送入检测器，使得到具有良好信噪比的光谱信号。因此，漫反射光谱是一种非常复杂的叠合信息，它包括样品表面的漫射和反射、样品内层的散射以及由散射效应引起的更复杂的信息。

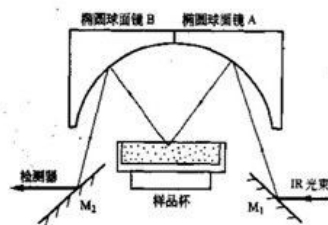


图 6-29 漫反射附件光路示意

图 1

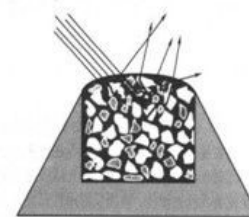
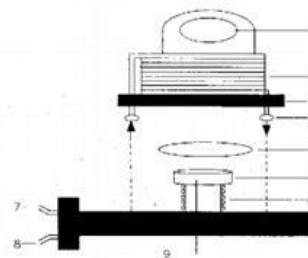


图 6-30 漫反射实验中红外光束与样品相互作用示意

图 2



1. 窗片; 2. 冷却管; 3. 窗体; 4. 密封圈; 5. 样品杯; 6. 加热丝; 7. 气体进出口; 8. 冷却水进出口; 9. 热电偶

1.window 2.cooling pipe 3.window bulk 4.seal up 5.sample cup 6.heater 7.gas import and export 8.cooling water import and export 9.thermalcouple

图 3

第四节 红外光谱的应用 – 图谱解析

红外光谱解析的三要素

在解析红外光谱时，要同时注意吸收峰的位置、强度和峰形。

强度：以羰基为例。羰基的吸收一般为最强峰或次强峰。如果在 $1680\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰，但其强度低，这表明该化合物并不存在羰基，而是该样品中存在少量的羰基化合物，它以杂质形式存在。

峰形：吸收峰的形状也决定于官能团的种类，从峰形可以辅助判断官能团。以缔合羟基、缔合伯胺基及炔氢为例，它们的吸收峰位只略有差别，但主要差别在于峰形：缔合羟基峰宽、圆滑而钝；缔合伯胺基吸收峰有一个小小的分叉；炔氢则显示尖锐的峰形。

同一基团的几种振动相关峰应同时存在

任一官能团由于存在伸缩振动（某些官能团同时存在对称和反对称伸缩振动）和多种弯曲振动，因此，会在红外谱图的不同区域显示出几个相关吸收峰。所以，只有当几处应该出现吸收峰的地方都显示吸收峰时，方能得出该官能团存在的结论。以甲基为例，在 2960、2870、1460、1380 cm^{-1} 处都应有 C-H 的吸收峰出现。以长链 CH_2 为例，2920、2850、1470、720 cm^{-1} 处都应出现吸收峰。

谱图解析顺序

- (1) 根据质谱、元素分析结果得到分子式。
- (2) 由分子式计算不饱和度 U 。

$$U = \text{四价元素数} - (\text{一价元素数} / 2) + (\text{三价元素数} / 2) + 1$$

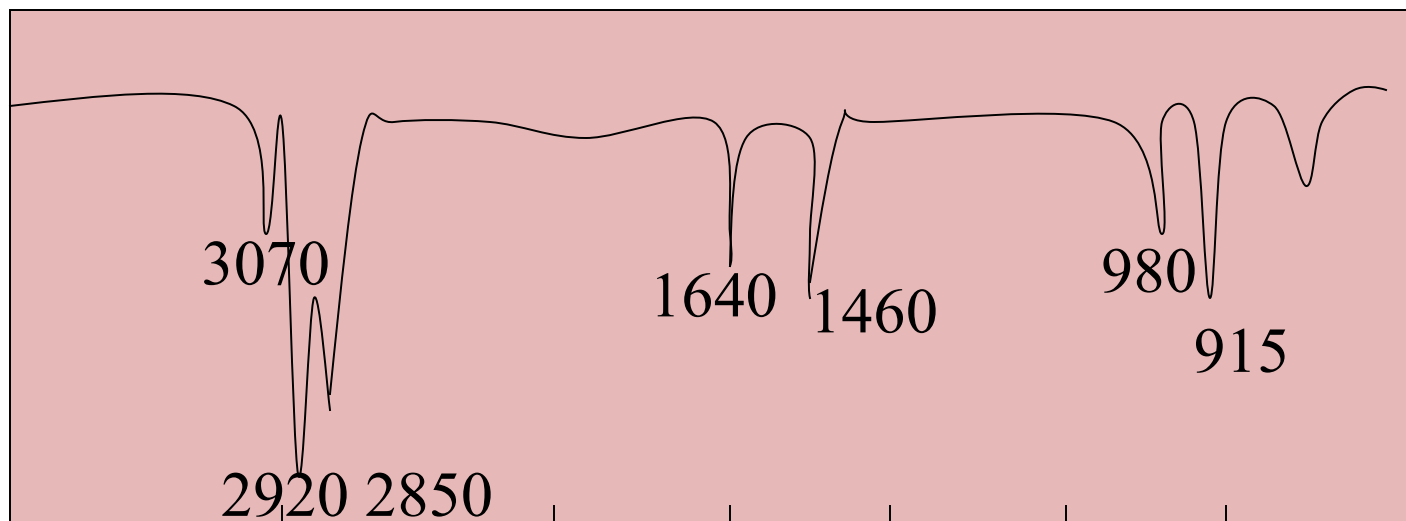
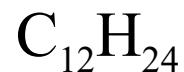
如苯, $U = 6 - 6/2 + 1 = 4$

(3) 可以先观察官能团区，找出存在的官能团，再看指纹区。如果是芳香族化合物，应定出苯环取代位置。根据官能团及化学合理性，拼凑可能的结构。

(4) 进一步的确认需与标样、标准谱图对照及结合其它仪器分析手段得出的结论。

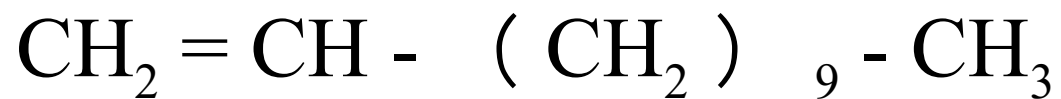
(5) 标准红外谱图集最常见的是萨特勒 (Sadtlar) 红外谱图集。目前已建立有红外谱图的数据库方便检索。

[例题 1]



- 1、不饱和度 $= 12 - 24/2 + 1 = 1$
- 2、3070 — 说明有不饱和烃，可能是烯
- 3、1640 — 有 $\text{C}=\text{C}$ ，肯定是烯
- 4、3000-2800 — 大量饱和烃
- 5、2920、2850 — CH_2 多于 CH_3
- 6、1460 — CH_2
- 7、980、915 — 烯的 C-H 振动

此化合物的可能结构是：



[例题 2]

某未知物的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ，试从其红外谱图推测它的结构。

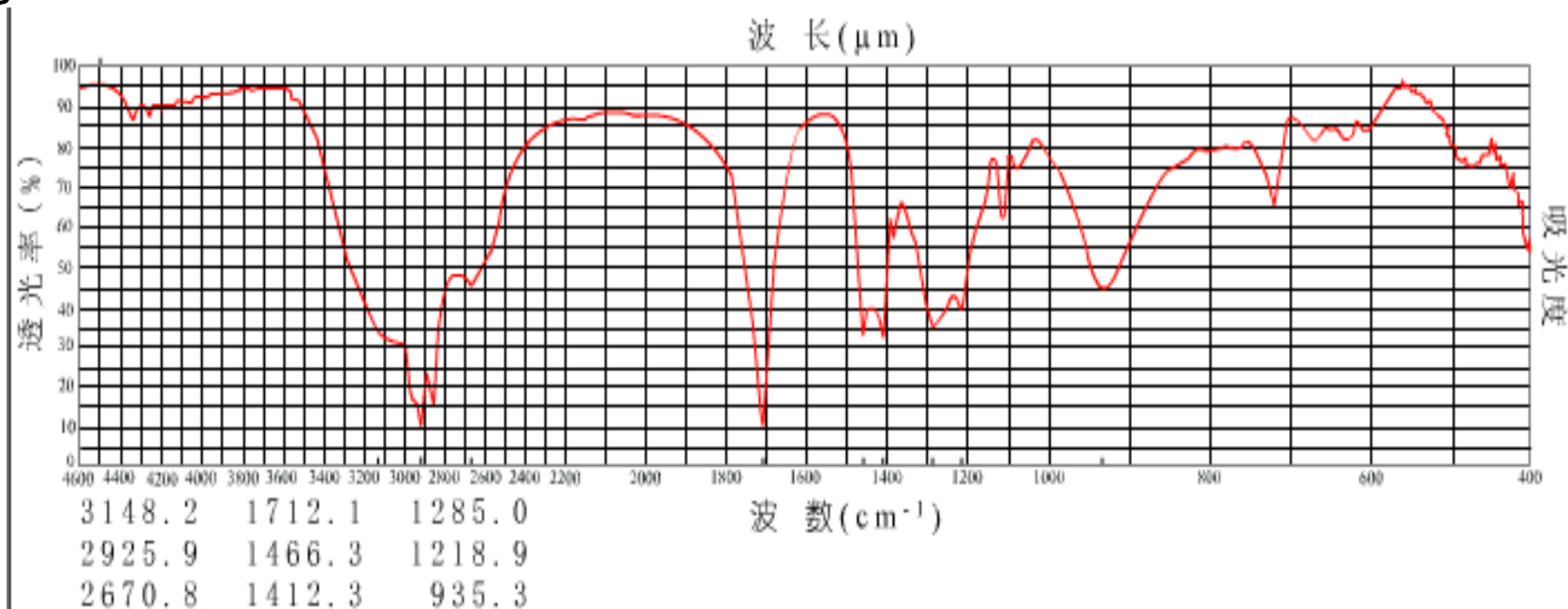
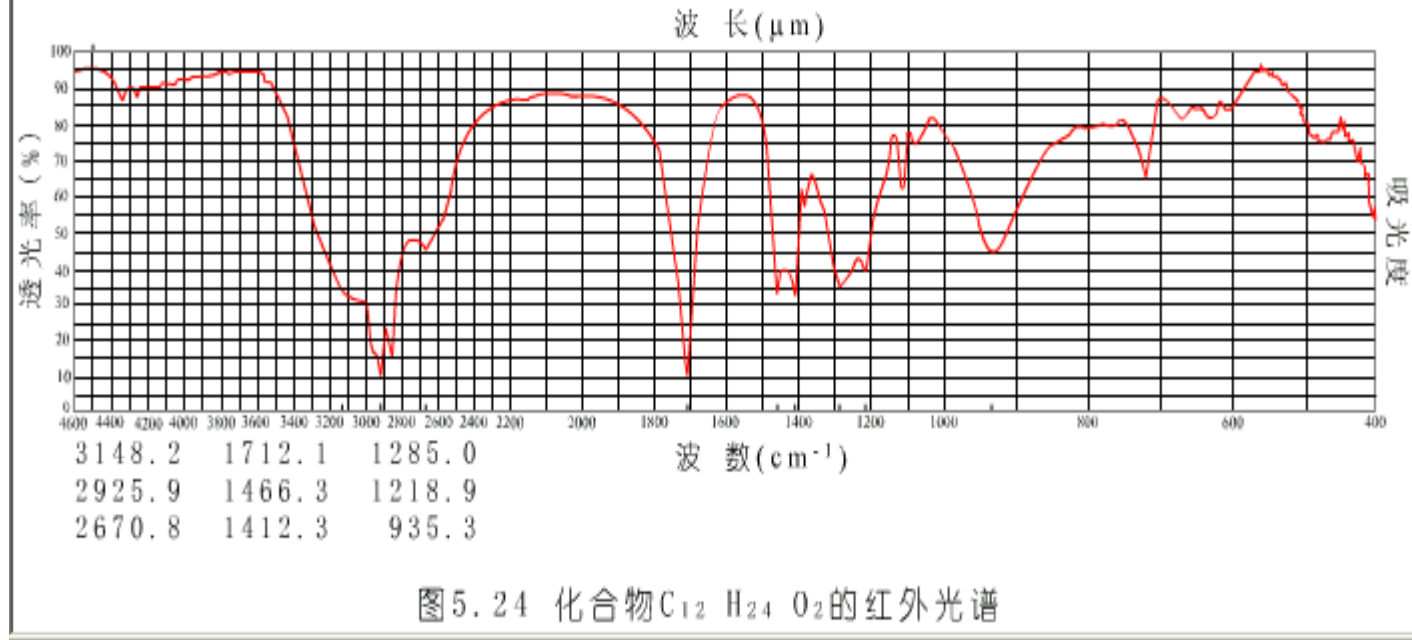


图5.24 化合物 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 的红外光谱



(1) 由其分子式可计算出该化合物的不饱和度为 1，即该分子含有一个双键或一个环。

(2) 1700cm^{-1} 的强吸收表明分子中含有羰基，正好占去一个不饱和度。

(3) $3300\text{-}2500\text{cm}^{-1}$ 的强而宽的吸收表明分子中含有羟基，且形成氢键。吸收峰延续到 2500cm^{-1} 附近，且峰形强而宽，说明是羧酸。

(4) 叠加在羟基峰上 2920cm^{-1} ， 2850cm^{-1} 为 CH_2 的吸收，而 2960cm^{-1} 为 CH_3 的吸收峰。从两者峰的强度看， CH_2 的数目应远大于 CH_3 数目。

(5) 720cm^{-1} 的 C-H 弯曲振动吸收说明 CH_2 的数目应大于 4，表明该分子为长链烷基羧酸。

综上所述，该未知物的结构为： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 。

对照图 5.20 官能团的特征频率，其余吸收峰的指认为：

(1) 1460cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_2 (也有 CH_3 的贡献) 的 C-H 弯曲振动。

(2) 1378cm^{-1} 为 CH_3 的 C-H 弯曲振动。

(3) 1402cm^{-1} 为 C-O-H 的面内弯曲振动。

(4) 1280cm^{-1} 、 1220cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动。 939cm^{-1} 的宽吸收峰对应于 O-H 面外弯曲振动。

第五节 近红外光谱分析法简介

一、概述

1、近红外光谱的范围

—Near Infrared Spectroscopy (NIR)



2、近红外区的吸收特征：

(1) 是 $X-H$ ($X=C、N、O、S$)
伸缩振动能级跃迁的 **倍频** 和 **合频** 吸收；

(2) 强度是基频的 $1/10$ 到 $1/1000$ ；

O—H 吸收谱带在中红外及近红外区的差别

谱带	波长范围 (nm)	相对强度	样品池光程
基频	3380-3510	1	0.1-4 mm
一级倍频	1690-1755	0.01	0.1-2 cm
二级倍频	1127-1170	0.001	0.5-5 cm
三级倍频	845-875	0.0001	5-10 cm

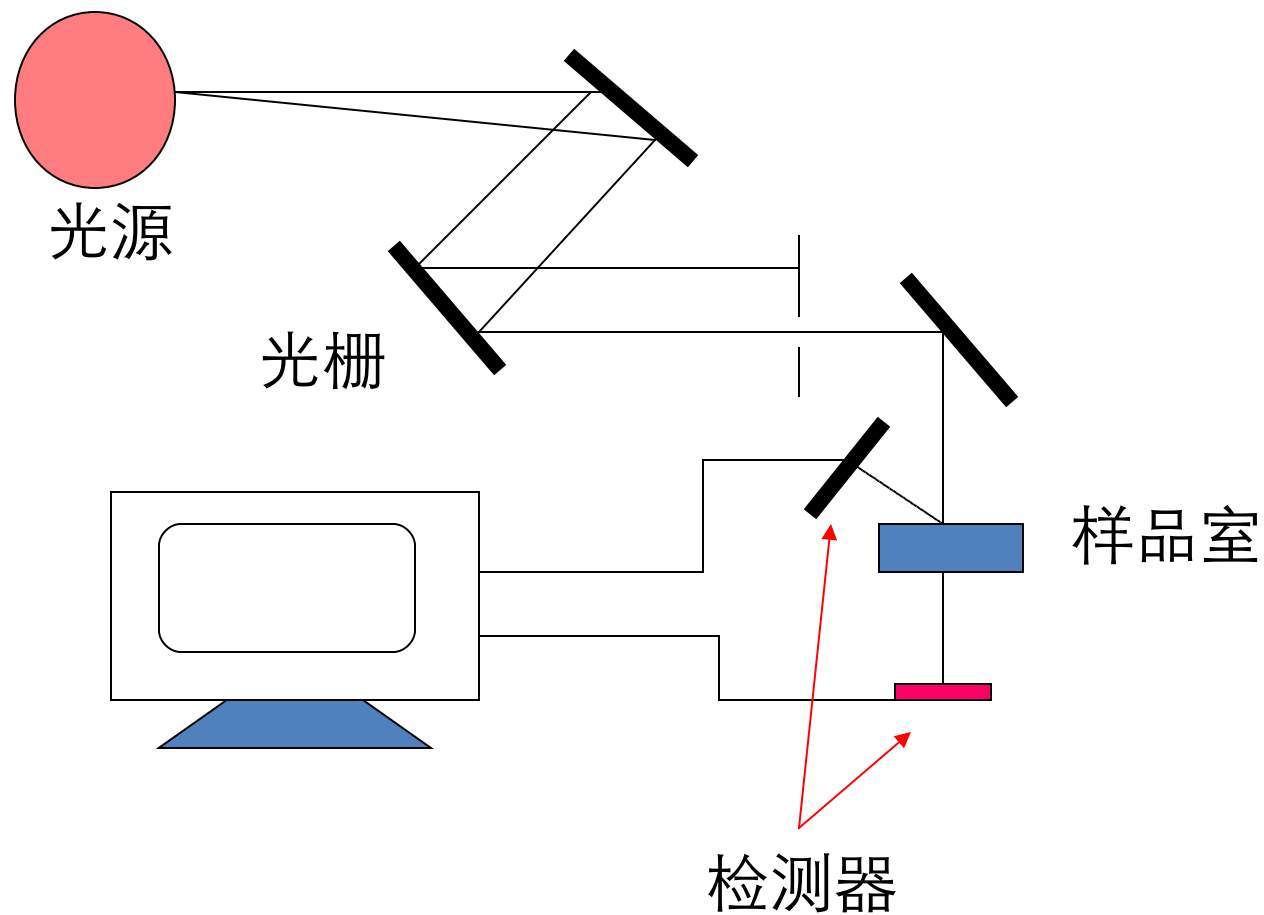
3、近红外光谱的特点

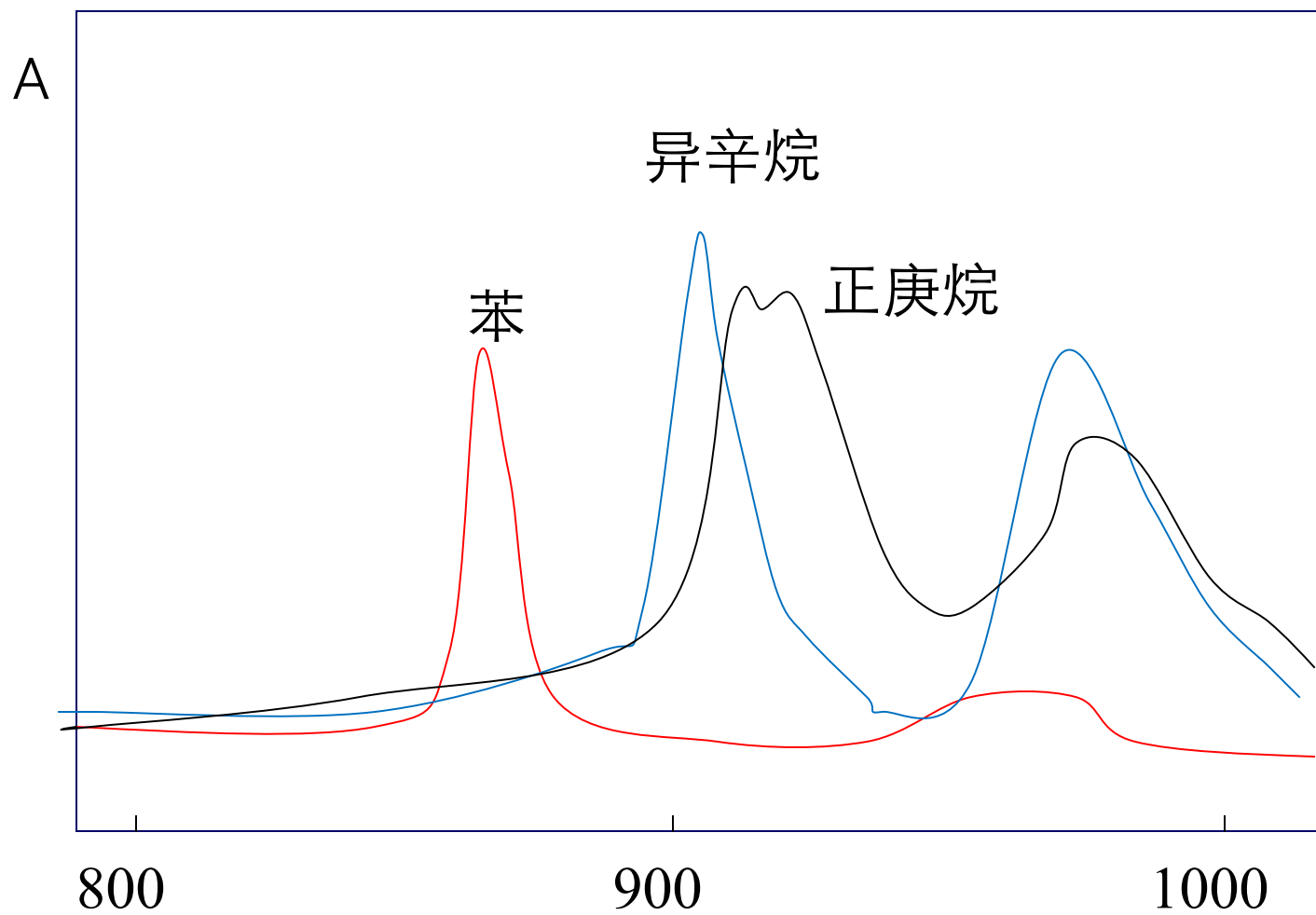
- 除含 H 原子的化学键外，其它基团不在此区产生吸收，减少了干扰，如谷物中微量水的测定；
- 近红外短波在固体样品中穿透深度可达几厘米，能直接分析固体样品；
- 仪器简单，适于自动在线和无损分析，被称为环境友好的绿色快速分析技术；

4、发展现状

- 1988 年建立了国际近红外光谱协会
- 90 年代初创刊了国际 Journal of Near Spectroscopy
- 国内近年来在仪器研制和分析应用方面取得了进展

二、近红外光谱的仪器





第六节 拉曼光谱法

Raman spectroscopy

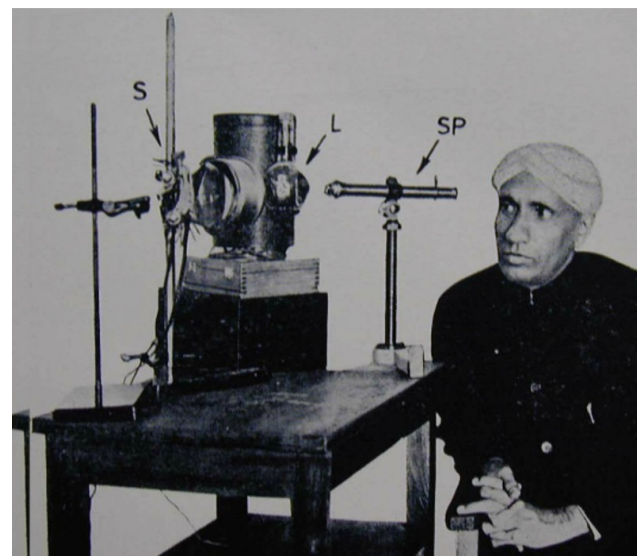
一、概述

1、历史

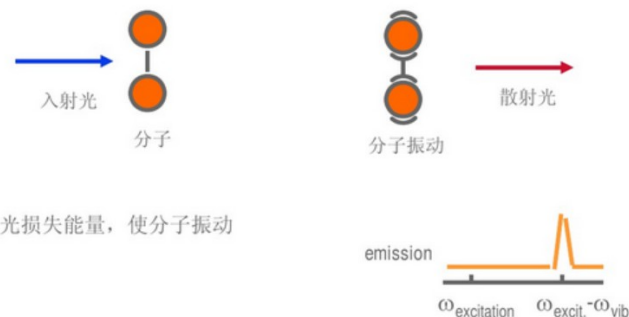
- 拉曼效应发现于 1928 年，发现者为印度物理学家 C.V. Raman

- 拉曼光谱与红外光谱同属分子振动光谱，但红外光谱依据分子对光子的特征吸收而拉曼光谱则依据分子对光的散射

- 拉曼光谱经历了两次大的发展机遇（60 年代激光在拉曼光谱中的应用；最近的表面增强拉曼光谱进行单分子分析）

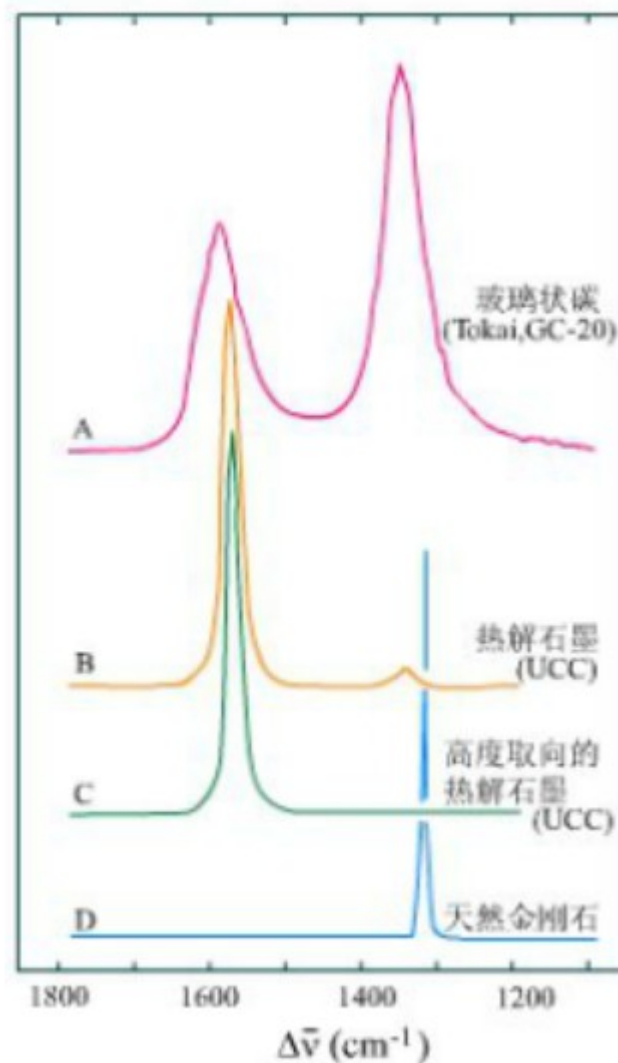


- 散射光中的 10^{10} 光子之一是非弹性散射（拉曼）
- 前... 后...



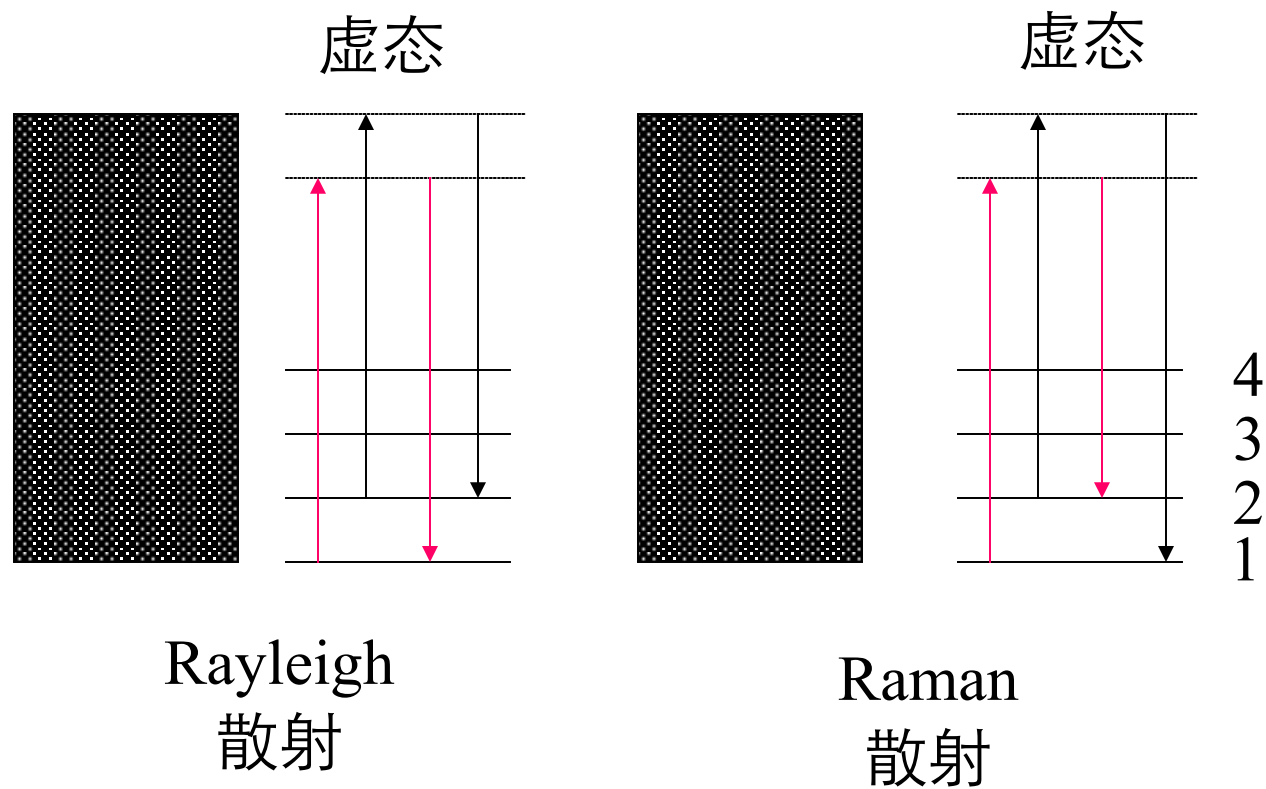
2、特点

- 研究分子结构时与红外光谱互为补充，分子振动时，如果偶极矩改变，产生红外光谱，如果分子极化率改变，产生拉曼光谱
- 信息量丰富，但图谱较红外简单，加之强度与样品浓度成简单线形关系，因此用于定量分析有一定优点
- 水的拉曼峰很弱，可用做溶剂进行结构分析，此外，拉曼测定制样简单，样品可以是固体、液体或气体



二、 理论基础

1、 拉曼散射效应

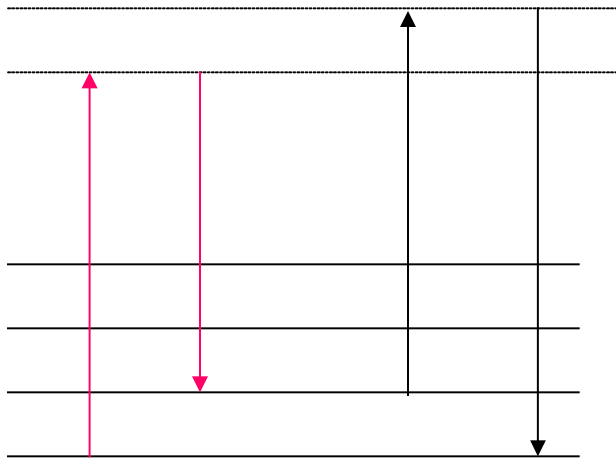


Rayleigh 散射——弹性碰撞

方向改变而未发生能量交换

Raman 散射——非弹性碰撞

方向改变并发生能量交换



4
3
2
1

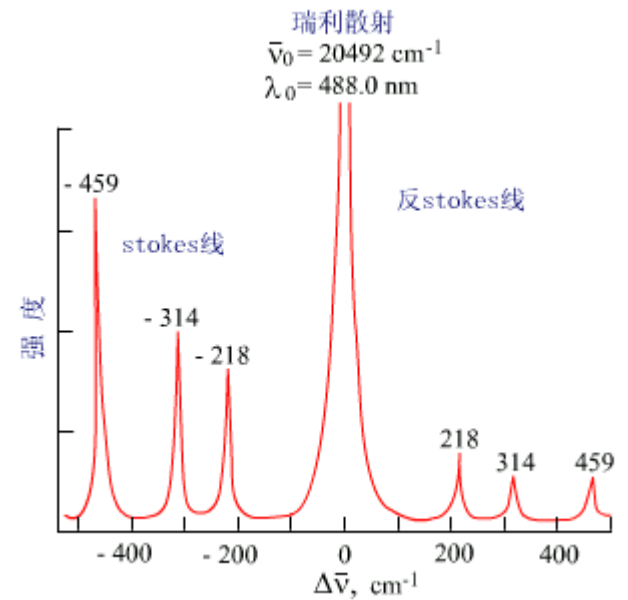
$$\Delta \nu = (E_1 - E_0) / h$$

Stokes 线

$$\nu_s = \nu_0 - \Delta \nu$$

$$\nu_s = \nu_0 - (E_1 - E_0) / h$$

ν_0 ——入射光频率



反 Stokes 线

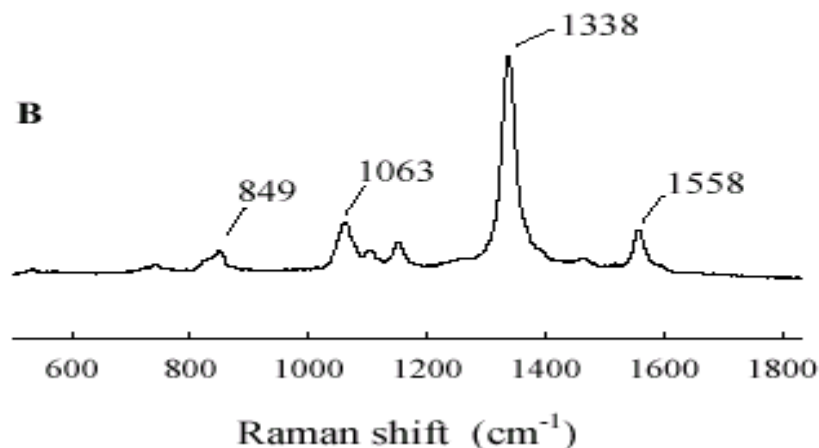
$$\nu_s = \nu_0 + \Delta \nu$$

$$\nu_{as} = \nu_0 + (E_1 - E_0) / h$$

$\Delta \nu$ ——拉曼位移

据 Boltzman 定律，常温下大多数分子处于基态，所以 Stokes 线强度大于反 Stokes 线强度，但高温下反 Stokes 线可大大增强。

拉曼位移取决于分子的振动能级的改变，不同的化学键或基团有不同的振动能级，与之相对应的拉曼位移 $\Delta \nu$ 也是特征的，这是拉曼光谱作为分子结构分析的基础。



2、拉曼活性的判断

拉曼光谱是否出现，即分子是否有拉曼活性，取决于分子在运动时某一固定方向上诱导出的电偶极矩是否改变。分子的电偶极矩由下式表示：

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$

分子的电子云在交变电场作用下会诱导出电偶极矩 P

α ——分子的极化度（Polarizability）

E ——入射光的交变电场强度

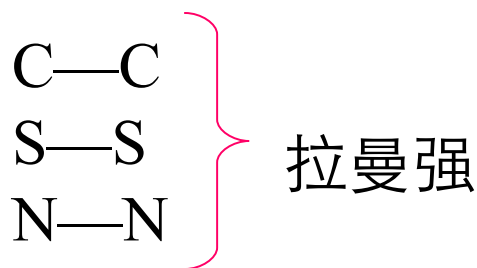
分子的极化度反映分子的属性。

在交变电场作用下，当分子的振动引起分子极化度 α 改变时，则产生拉曼散射。

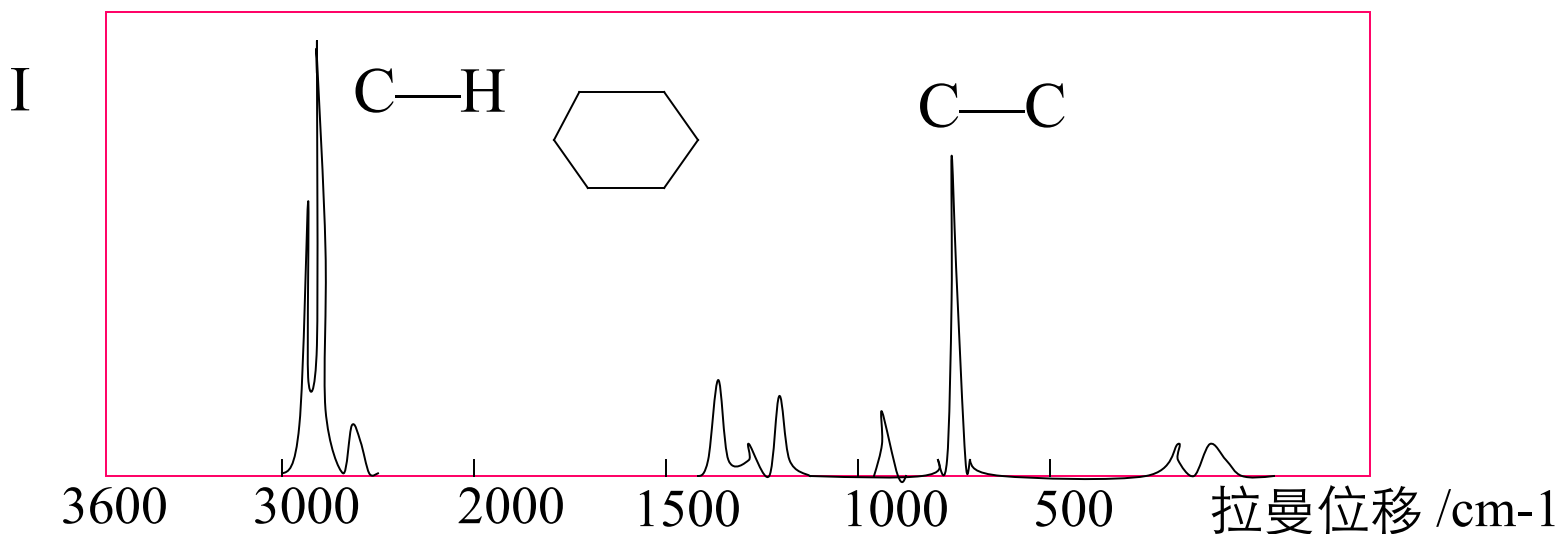
3、拉曼活性与红外活性比较

均来源于分子的振动频率变化

- 相互排斥原则：具有对称中心的分子，其红外和拉曼活性是互相排斥的，红外吸收强则拉曼吸收弱。例如：极性基团振动时常伴随偶极矩变化，因而产生较强的红外吸收，非极性基团振动时极化度变化越大，拉曼散射越强，故非极性基团分析常用拉曼光谱



- 相互允许原则：凡是没有对称中心的分子，红外和拉曼都是活性的
- 相互禁阻规则：对于少数分子的振动，其红外和拉曼光谱都是非活性的。如乙烯分子的扭曲振动，既没有偶极矩的变化，亦没有极化度的变化，在红外和拉曼光谱中均得不到谱峰。



4、拉曼谱的去偏振度及其测量

去偏振度 ρ 与分子的极化度有关，如果分子的极化度中各向同性部分为 α ，各向异性部分为 β ，

则

$$\rho = \frac{3 \beta^2}{45 \alpha^2 + 4 \beta^2}$$

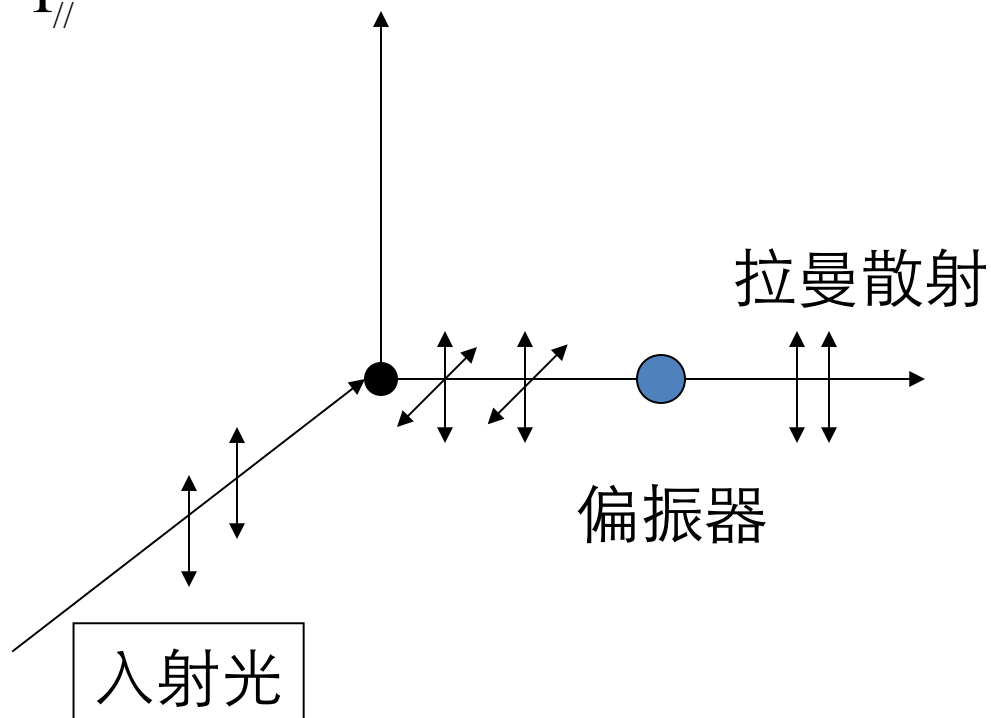
对球形分子 $\overline{\beta} = 0$ ，	所以 $\rho = 0$
分子各向异性 $\alpha = 0$ ， $\beta = 3/4$	所以 $\rho > 0$

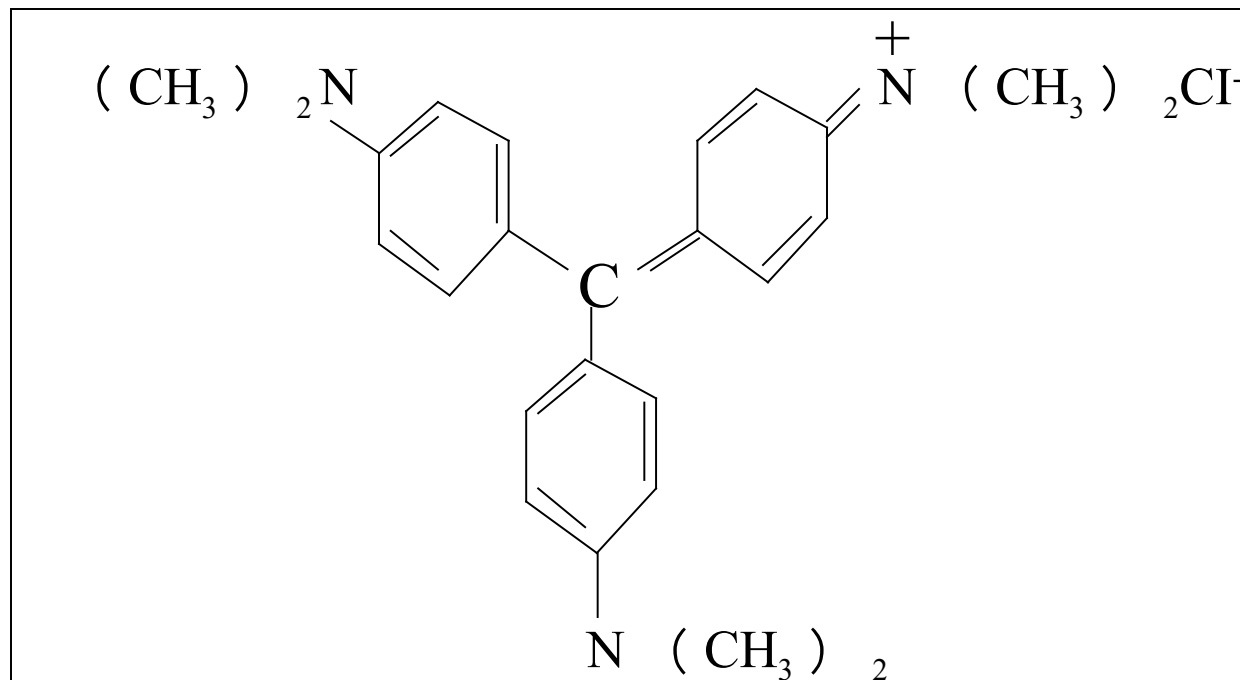
因此， ρ 越小，分子对称性越高

通过测量拉曼谱线的去偏振度可以确定分子的对称性

去偏振度测量

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{//}}$$

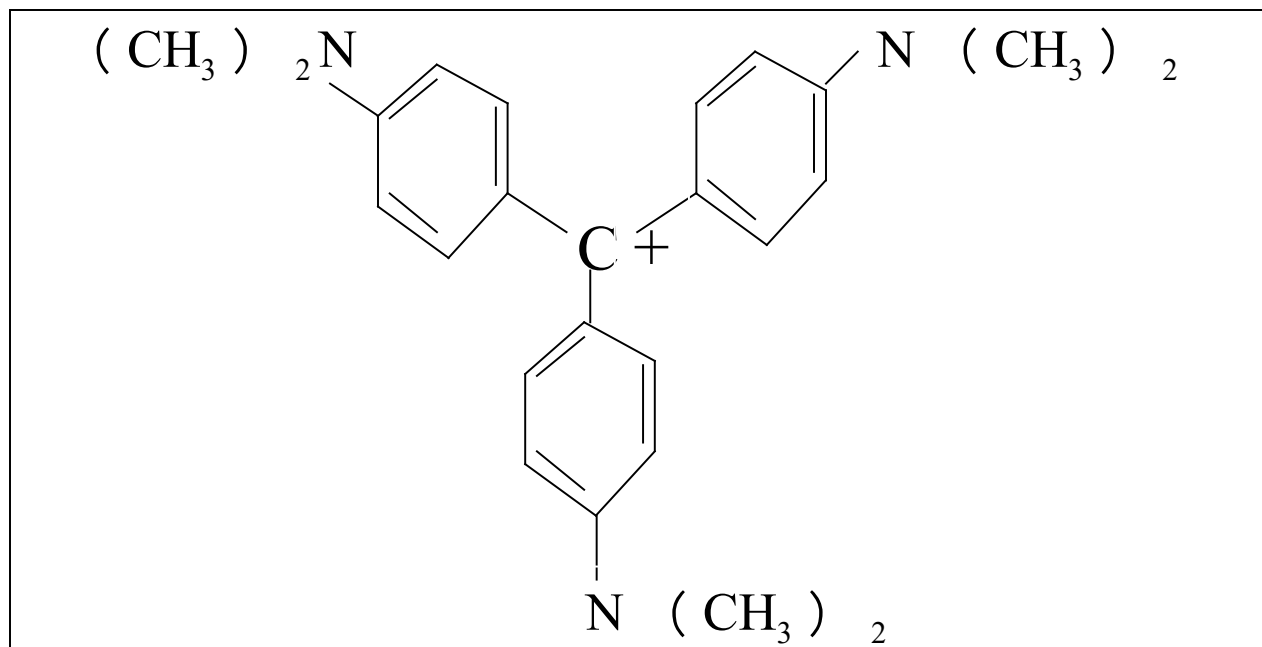




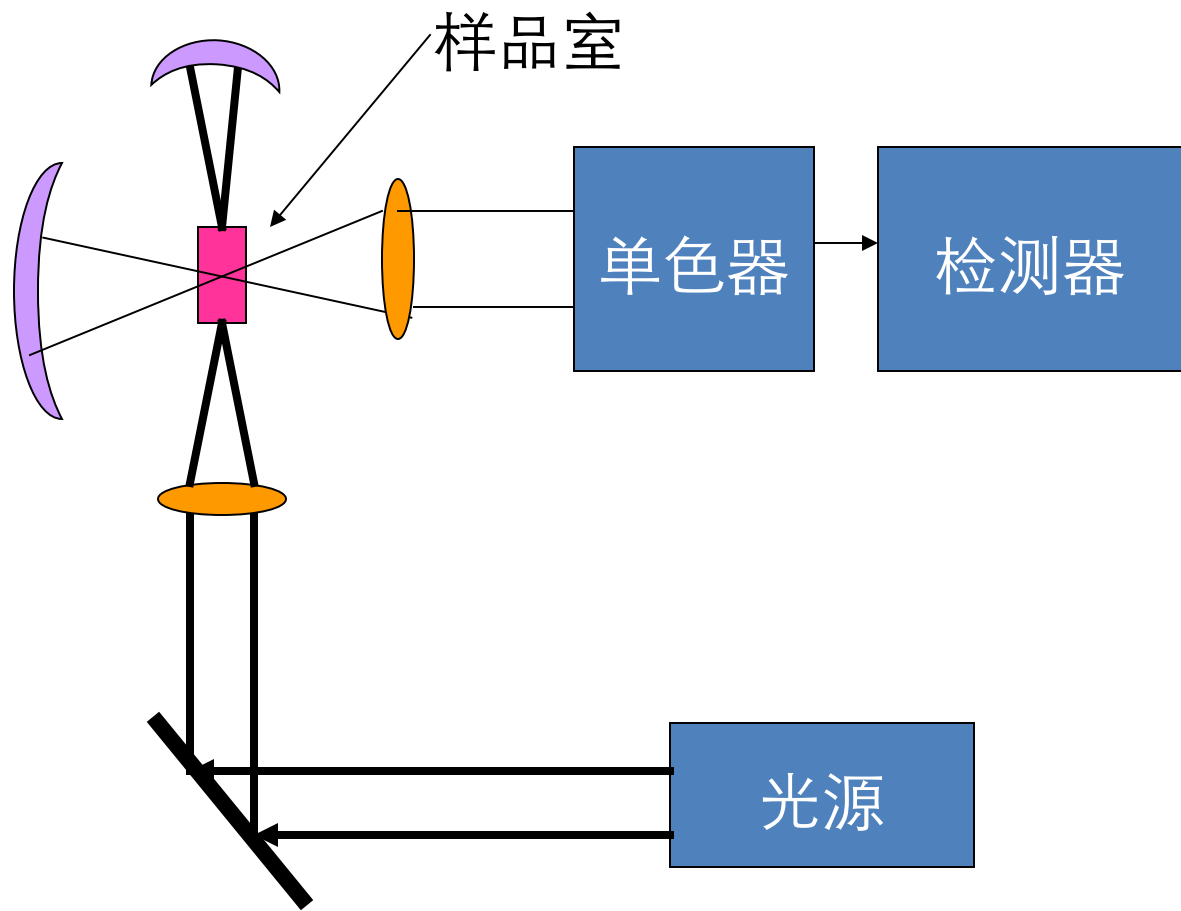
测得：
 $\rho \rightarrow 0$
 故为对称结构



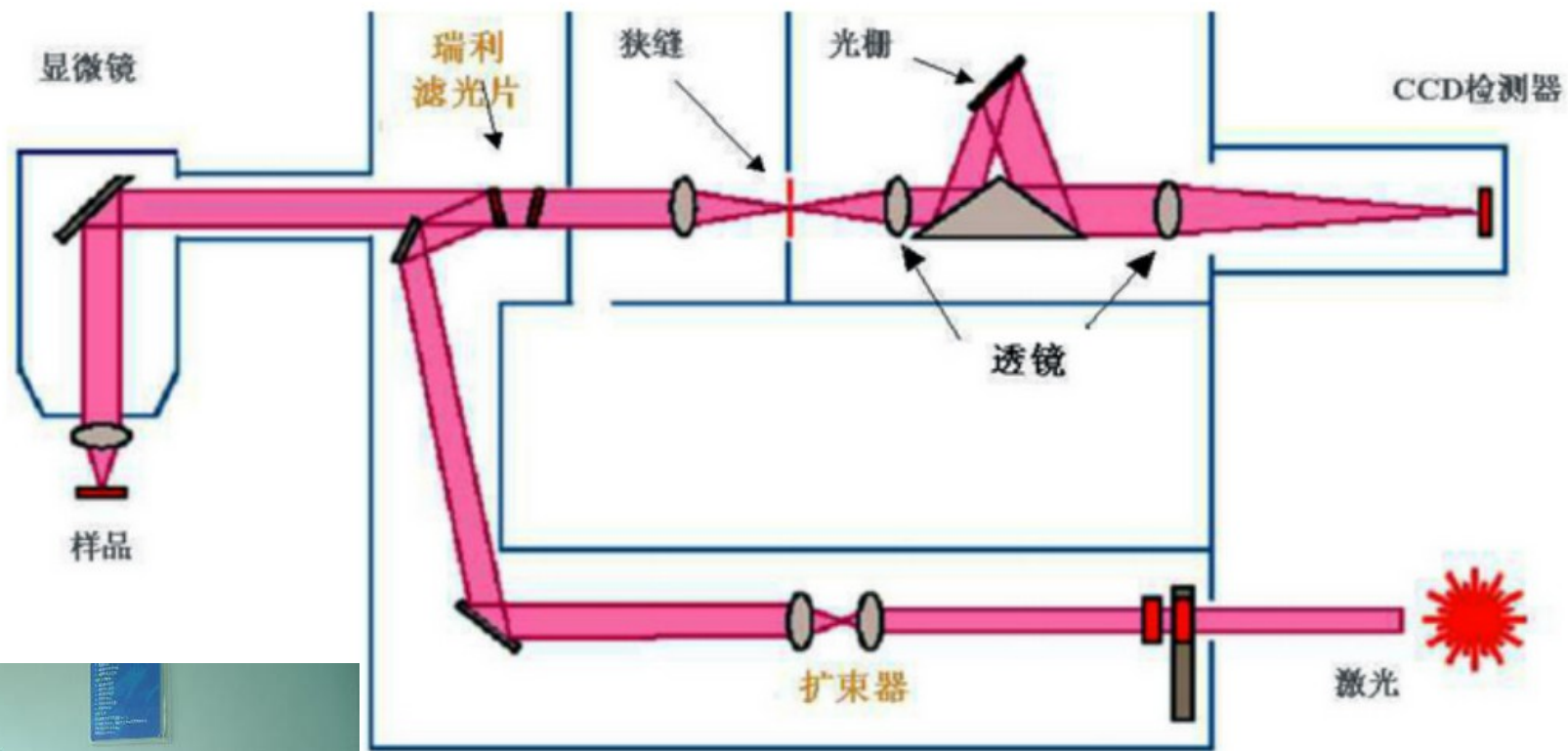
结晶紫



三、拉曼光谱仪



显微拉曼分析仪器



1、光源

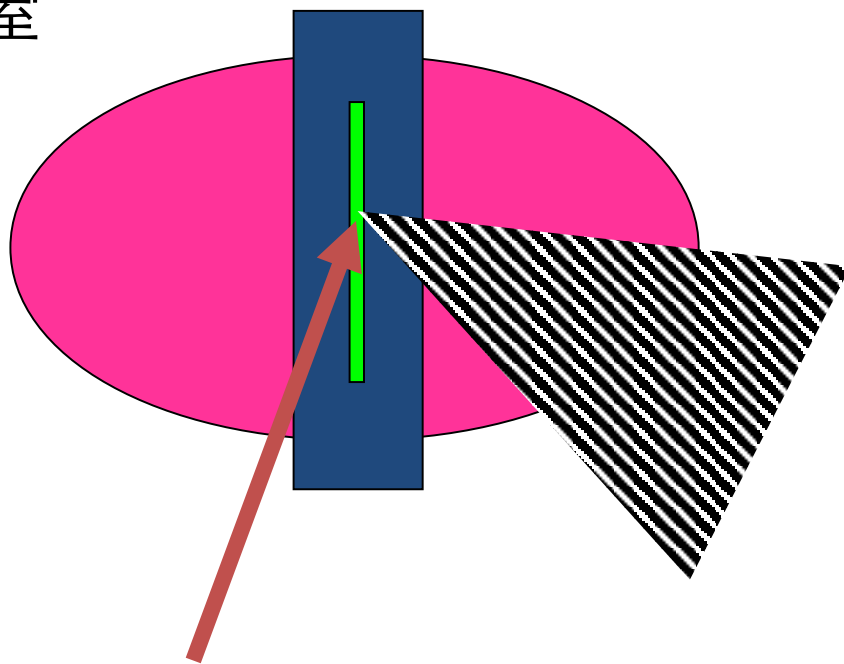
通常采用激光光源

- | | | | |
|-------|-----------|------|----------|
| (1) | He-Ne 激光器 | 主要波长 | 632.8 nm |
| (2) | 氩离子激光器 | 主要波长 | 514.5 nm |
| | | | 488.0 nm |

—— 与 Rayleigh 散射一样，拉曼散射的强度反比于波长的四次方，因此使用较短波长的激光可以获得较大的散射强度

—— 荧光干扰拉曼光谱的测定，因此当样品或杂质有荧光时，使用较短波长的激光也获得较大的荧光干扰

2、样品室



- 样品池的设计可用于测不仅液体、固体、也可气体
- 可进行变温、变压实验
- 为防止样品在强光照射下分解，可设置旋转池

3、单色器

色散型：

色散性好且降低杂散光影响

常采用双光栅分光

非色散型：

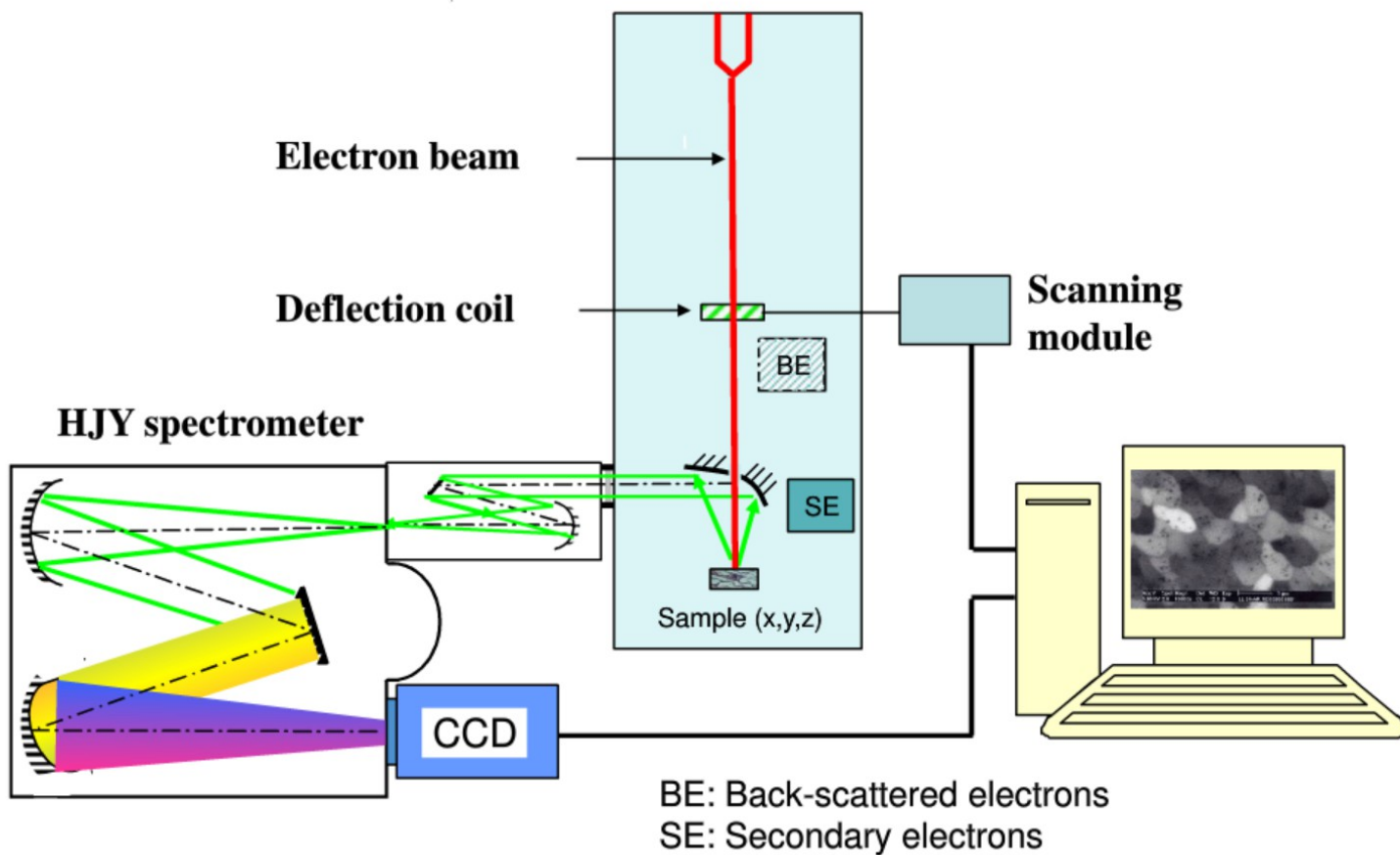
采用傅立叶变换型仪器

四、检测器

早期采用摄谱仪

现采用光电倍增管和 CCD

SEM和拉曼光谱仪联用



四、高灵敏度拉曼光谱分析的应用

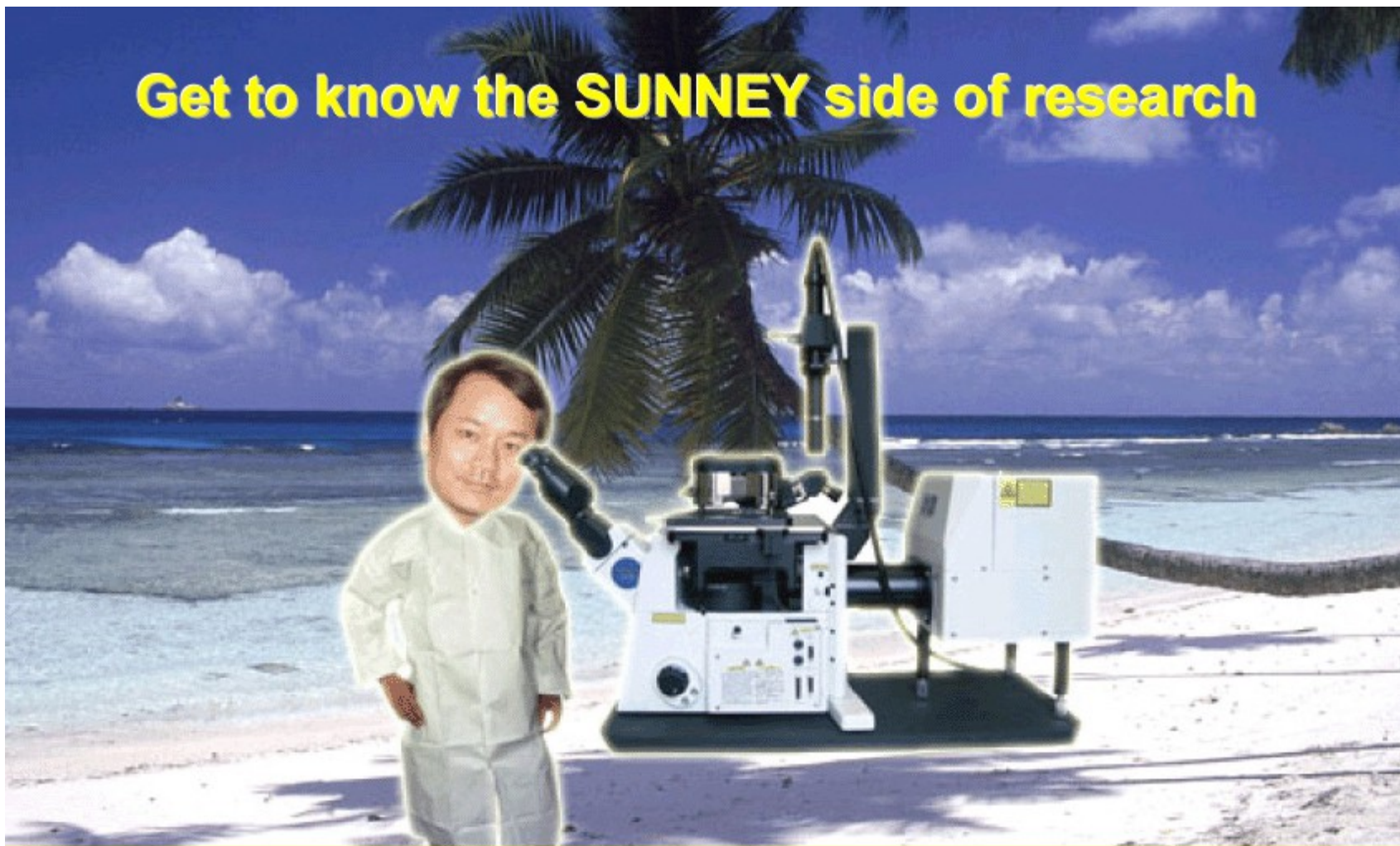
传统上认为，拉曼光谱的主要缺点是灵敏度低，其强度较荧光弱 10^{-12} - 10^{-14} 数量级，因此应用受到限制。为了提高灵敏度，近年来发展了一些新的技术：

1、共振拉曼光谱

当激光的频率接近或等于样品分子中某些官能团（生色团）的电子跃迁吸收频率时，由于电子跃迁和振动跃迁的耦合，产生共振拉曼效应。

拉曼谱线强度提高 10^4 - 10^6 倍。

Get to know the SUNNEY side of research

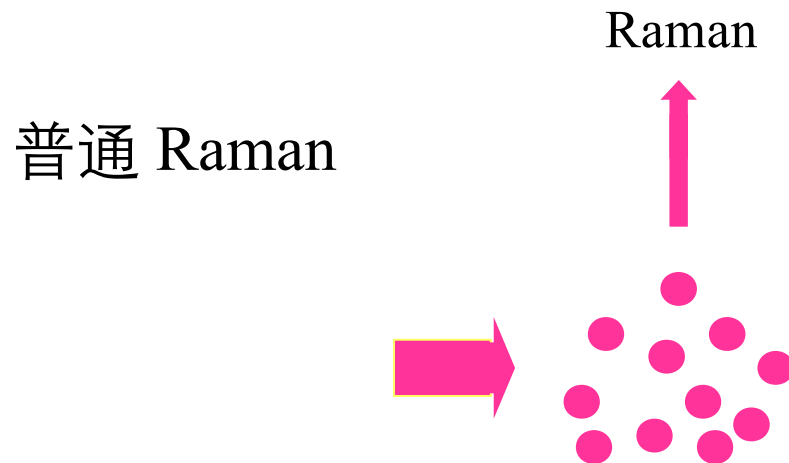


Imaging, Spectroscopy, and Dynamics of Single Molecules and Single Cells
Xie Group Open House – 26 September – 6 pm – Naito 030

2、表面增强拉曼散射效应

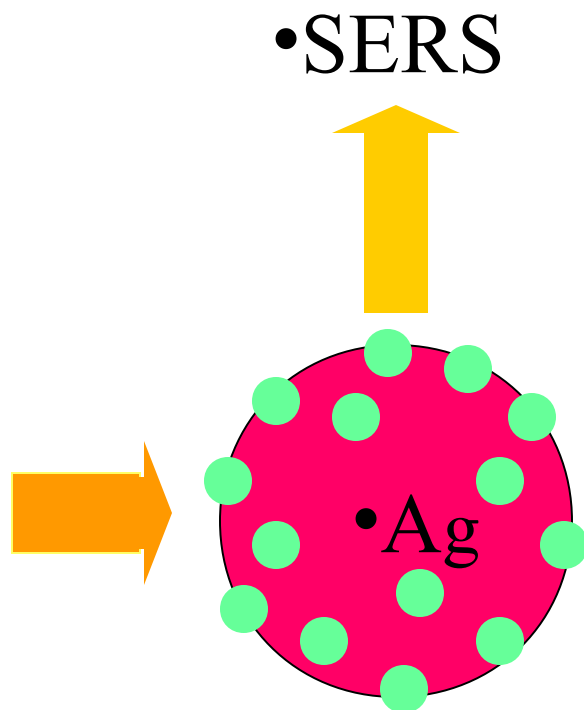
Surface-enhance Raman Scattering (SERS)

拉曼谱线强度提高 10^{12} - 10^{14} 倍



$$\bullet I_{\text{NRS}}(\nu_s) = N \cdot I(\nu_l) \cdot S_{\text{free}}$$

表面增强 Raman 示意图



- $$I_{\text{SERS}}(\nu_s) = N' \cdot I(\nu_l) \cdot |A(\nu_l)|^2 \cdot |A(\nu_s)|^2 \cdot S_{\text{ads}}$$

- SERS 基质

- 金属 Ag,Au,Cu Ni,Al,Li,Na,K,Pt

- 半导体 CdS,Fe₂O₃,TiO₂

- SERS 活性物质

- 先决条件：能吸附在金属基体表面

- 吡啶等杂环化合物

- 苯甲酸衍生物

- 氰基衍生物

- 一些染料，金属络合物，生物分子，无机分子

•1984 年，《J.Phys.Chem》上 Peter Hildebrandt 等首先研究了 R6G 在 Ag 胶表面 SERS 光谱，发现两种不同机理造成的增强，聚集的纳米银粒子有更强的 Raman 增强。

•1997 年，《Science》上，Shuming Nie 和 Steven R. Emory 利用 Ag 和 R6G 进行了单分子、单纳米粒子检测。他们发现在一些单个纳米 Ag 粒子表面，SERS 增强因子可达 10^{14-15} 。

•1999 年 11 月，《Journal of American Chemical Society》，Michaels A.M 等对同样体系进行了 Rayleigh 散射研究，对比 SERS, 建立了一个新的模型。

Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering

Shuming Nie* and Steven R. Emory

Optical detection and spectroscopy of single molecules and single nanoparticles have been achieved at room temperature with the use of surface-enhanced Raman scattering. Individual silver colloidal nanoparticles were screened from a large heterogeneous population for special size-dependent properties and were then used to amplify the spectroscopic signatures of adsorbed molecules. For single rhodamine 6G molecules adsorbed on the selected nanoparticles, the intrinsic Raman enhancement factors were on the order of 10^{14} to 10^{15} , much larger than the ensemble-averaged values derived from conventional measurements. This enormous enhancement leads to vibrational Raman signals that are more intense and more stable than single-molecule fluorescence.

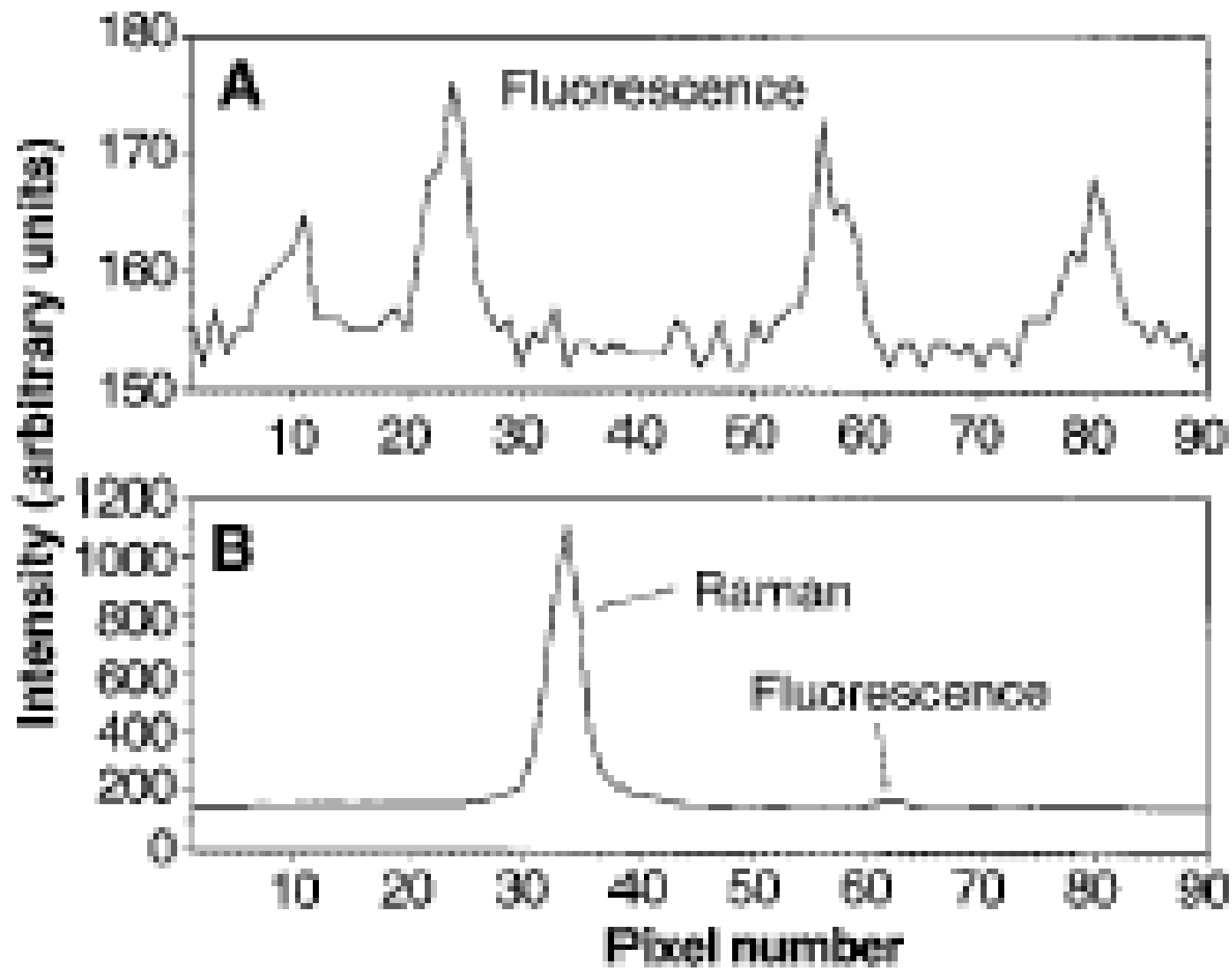
Recent advances in ultrasensitive instrumentation have allowed the detection, identification, and dynamic study of single molecules in low-temperature solids (1–3), in room-temperature liquids (4, 5), and on dielectric surfaces (6–9). This capability opens many opportunities for scientists in various disciplines such as analytical chemistry, molecular biology, and nanostructured materials (10–12). Current methods for probing single molecules, however, are restricted to a few basic principles. These mainly include laser-induced fluorescence with near-field, far-field, and evanescent-wave excitation, frequency-modulated optical absorption at low temperatures (1, 2),

ing (SERS) (14) for studying single molecules adsorbed on single nanoparticles at room temperature. By coupling single molecules to nanoparticles, we demonstrated that nanometer-sized particles can amplify the spectroscopic signatures of single molecules enormously and that the size-dependent properties of nanostructures can be examined at the single-particle level.

Single-molecule detection by SERS is expected to extend and complement fluorescence studies. Except in low-temperature solids (15), fluorescence measurements do not provide detailed molecular information, and photobleaching often limits the number of photons obtainable from a single

orders of magnitude smaller than those of fluorescent dyes ($\sim 10^{-16}$ cm² per molecule). To achieve single-molecule detection sensitivity, the normal efficiency of Raman scattering must be enhanced 10^{14} -fold or more. We demonstrate that such enormous degrees of signal amplification can be obtained by exploiting the surface-enhanced Raman effect and the resonance enhancement effect. Recently, Kneipp *et al.* (16) reported similar magnitudes of surface enhancement and detected single-molecule Raman signals with near-infrared laser excitation.

An unexpected finding during this work was that a very small number of nanoparticles exhibited unusually high enhancement efficiencies. These particles emitted bright, Stokes-shifted (toward longer wavelengths) light and are called "hot particles." To screen for these hot particles in a heterogeneous Ag colloid solution, we incubated an aliquot of the colloid with rhodamine 6G (R6G) molecules for an extended period of time (~ 3 hours) at room temperature. The colloidal particles were immobilized on polylysine-coated glass surfaces because of the electrostatic interactions between the negative charges on the particles and the positive charges on the surface (17). Other methods using organosilane and thiol compounds are also available for immobilizing and dispersing colloidal particles on surfaces (18). Morphological studies by transmission electron microscopy and



LETTERS

Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy

Jian Feng Li¹, Yi Fan Huang¹, Yong Ding², Zhi Lin Yang¹, Song Bo Li¹, Xiao Shun Zhou¹, Feng Ru Fan^{1,2}, Wei Zhang¹, Zhi You Zhou¹, De Yin Wu¹, Bin Ren¹, Zhong Lin Wang² & Zhong Qun Tian¹

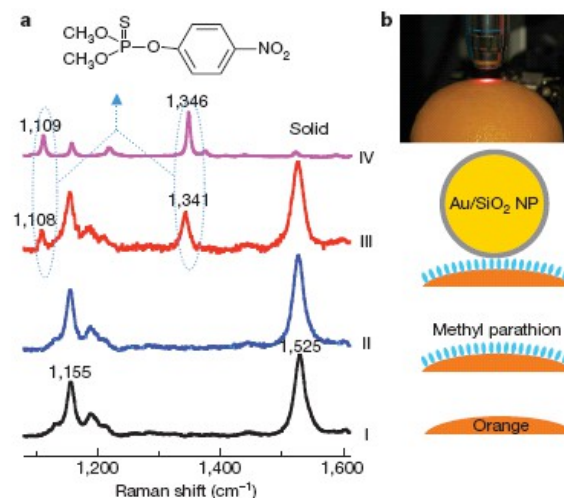
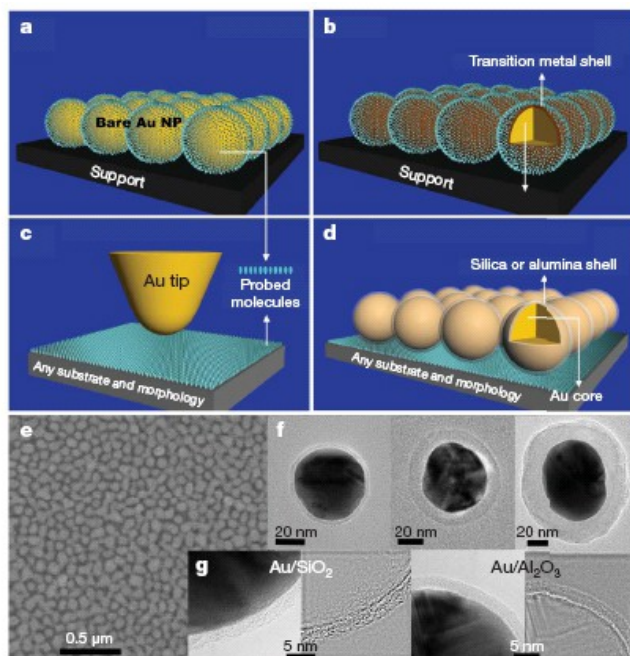


Figure 4 | *In situ* inspection of pesticide residues on food/fruit. **a**, Normal Raman spectra on fresh citrus fruits. Curve I, with clean pericarp; curve II, contaminated by parathion. Curve III, SHINERS spectrum of contaminated orange modified by Au/SiO₂ nanoparticles. Curve IV, Raman spectrum of solid methyl parathion. Laser power on the sample was 0.5 mW, and the collected times were 30 s. **b**, Schematic of the SHINERS experiment.

习题

- 1、2、3、4、5 题。