

红外光谱技术

- 一、引言；
- 二、红外光谱的基本知识与产生原理；
- 三、红外光谱仪器；
- 四、红外光谱的制样技术与送样要求；
- 五、红外光谱的解析思路；
- 六、应用

一.引言

- “红外”作为专业术语，大家并不陌生，会听到、看到、用到过。从物理学上讲，它是电磁波谱家族中的一员，位于1—1000微米（ μm ）之间。
- 作为应用红外辐射的技术很多。据资料，大体分三大类：
- 红外光谱属于现代分析测试技术方法，在研究物质的分子结构和成分上能发挥重要作用，受到众多科学家的重视和青睐。北京大学教授吴瑾光主编的《近代傅立叶变换IR光谱技术及应用》一书（1995）指出，红外光谱法是“一种全能的技术”。它不仅在化学各科有着重要作

一.引言

- 红外光谱在研究对象上，与其它技术比较，有明显区别。与X-射线粉晶衍射技术、扫描电镜技术、透射电镜技术、电子探针技术、同位素质谱技术、X-荧光光谱技术、原子吸收光谱技术的区别。
- 红外光谱主要是研究物质中分子的结构和成分，因此，IR光谱又叫分子光谱。

一.引言

- 红外光谱的特点，固体、液体、气体、有机、无机、晶体、非晶体样品，均可用红外光谱研究，用样量少。
- 本技术方法，1.课堂上讲一讲红外光谱的基础知识，产生原理，判图方法，仪器与制样技术，应用；2.实验室亲自制样、图谱解析；3.完成一定作业。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 1.红外辐射及其在光谱学上的划分
- 2.红外光谱的产生原理
- 3.分子的简正振动

二.红外光谱基本知识与产生原理

1.红外辐射及其在光谱学上的划分

红外辐射

红外辐射的发现、特性、在电磁波谱中的位置、波长、波数、能量、划分

波数的物理意义，是指在真空中单位厘米长度内所含波长的数目。

波长与波数的互换公式：

$$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 10000 / \lambda \text{ (}\mu\text{m)}$$

不同领域红外光谱波段的划分（ μm 或 cm^{-1} ）

二.红外光谱基本知识与产生原理

适于研究和应用的领域	近红外	中红外	远红外
适于红外光谱学研究	0.75—2.5 13×10^3 —4000	2.5—25 4000—400	25—1000 400—10
适于军事、空间和多数工业	0.75—3.0 13×10^3 —3333.3	3.0—6.0 3333.3—1666.7	6.0—1000 1666.7—10
适于红外烘烤加热技术	0.75—1.4 13×10^3 —7142.9	1.4—3.0 7142.9—3333.3	3.0—1000 3333.3—10

二.红外光谱基本知识与产生原理

1.红外辐射及其在光谱学上的划分

红外辐射的表征：

波长 0.75—1000微米

- 波数 $(13 \times 10^3—10) / \text{厘米}$
- 频率 $38 \times 10^{13}—3 \times 10^{11}$ 赫磁
- 能量 $0.924—1.239 \times 10^{-3}$ 电子伏
- $1.4892 \times 10^{-2}—198.56 \times 10^{-3}$

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 2.红外光谱的产生原理
 - (1)分子的结构、内部运动及其能量
 - (2)分子的能级及分子光谱的形成
 - (3)红外光谱的基本特征
 - (4)红外光谱产生的条件

二.红外光谱基本知识与产生原理

2.红外光谱的产生原理

(1)分子的结构、内部运动及其能量

- 分子的结构
- 内部运动:①电子的运动; ②分子的振动; ③分子的整体平动.
- 分子的能量: ①分子中电子的运动能量 (E_e); ②分子中组成原子的振动能量 (E_v); ③分子整体的转动能量 (E_r); ④分子整体的平动能量 (E_b)
- $E=E_e+E_v+E_r$

二.红外光谱基本知识与产生原理

2.红外光谱的产生原理

(2)分子的能级及分子光谱的形成

从量子力学的观点出发,分子的每一种运动状态的能量都是量子化的,也就是说,分立的,不连续的。当电磁辐射与物质的分子相互作用时,如果某一波长的能量与分子的电子、振动或转动的能量差相当时,就能产生分子相应能级跃迁,分子就吸收或发射一定频率的电磁辐射。

二.红外光谱基本知识与产生原理

双原子分子光谱的能级图



二.红外光谱基本知识与产生原理

- 也就是说，能量的转变满足玻尔频率条件。 $\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r = h \nu$
- ΔE 大， ν 就大；反之，依然。
- 分子从低能态激发到高能态，吸收辐射，形成吸收光谱；反之，产生发射光谱。
- $$\nu = (E'' - E') / h = [(E_e'' + E_v'' + E_r'') - (E_e' + E_v' + E_r')] / h = \Delta E_e / h + \Delta E_v / h + \Delta E_r / h$$

$$= \nu_e + \nu_v + \nu_r$$

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 理论和实践均证明：分子中的电子能级 ΔE_e 为 1—20 eV；
- 原子的振动能级 ΔE_v 为 0.05—1 eV；
- 分子的转动能级 $\Delta E_r < 0.05$ eV；
- $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$
- 每个电子能级之上，可以有较小间隔的振动能级，每个振动能级之上又有高小间隔的转动能级。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 各种光谱的形成:
- 当 $\Delta E_e = \Delta E_v = 0$, $\Delta E_r \neq 0$ 时,
 $\nu = \Delta E_r / h = \nu_r$ 形成分子的纯转动光谱
- 当 $\Delta E_e = 0$, $\Delta E_v \neq \Delta E_r \neq 0$ 时,
 $\nu = (\Delta E_v + \Delta E_r) / h$ 形成 分子的振转光谱

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (3)红外光谱的基本特征
- 分子中的电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时，不仅引起辐射的吸收或发射，而且还将改变分子的电子云分布和核间静电荷作用力，使分子的结合力与核间距离发生变化，导致分子必须建立新的平衡。电子跃迁，必然导致分子振动、转动状态的变化。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (3)红外光谱的基本特征
- 电子能级 E_e^1 跃迁到 E_e^2 时，吸收的谱线 $\nu_e = (E_e^2 - E_e^1) / h$ 定为基线，并考虑到与每个电子能级相应有一系列振动能级，对大量分子而言，有的分子从基态的较低振动能级跃迁到激发态的较高振动能级，获得的辐射频率高于基线频率，其值为 $\nu_e + \nu_v$ ；而有的分子从基态的较高振动能级跃迁到激发态的较低振动能级，得到的辐射频率低于基线频率，其值为 $\nu_e - \nu_v$ 。对大量分子的最终观测结果，在基线频率的高低频两侧出现若干不同的 $\nu_e - \nu_v$ 谱线。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (3)红外光谱的基本特征
- 从分子能级图上看到，每个振动能级上还迭加一系列转动能级，因振动态的变化将导致转动能级间的跃迁，所以，在每条 $\nu_e + \nu_v$ 或 $\nu_e - \nu_v$ 谱线的两侧，又会出现许多转动跃迁谱线，使上述谱线频率增加或减少 ν_r ，由于转动能级间隔很小，谱线彼此靠得很近，用普通分辨率的光谱仪很难观测到，看到的是一个连续的光谱带，而不是分立的谱线。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (3)红外光谱的基本特征
- 綜上述，与分子中某两个电子能级间的跃迁相应的是在基线两侧出现一个个光谱带，带的中心频率分别为 $\nu_e + \nu_v$ 和 $\nu_e - \nu_v$ ，其中 ν_v 将因不同振动能级间的跃迁而异，这些光谱带构成一个个光谱带系，不同的两个电子能级间的跃迁形成分子光谱的不同光谱带系。所以，分子光谱即红外光谱是带理就在此。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (4)红外光谱产生的条件
- 从上述讨论看出，似乎任何分子都能出现振动和转动态的变化，产生红外光谱。
- 考查双原子分子：氮气、一氧化氮
- 结论：凡具有固有偶极矩的异核双原子分子，均可产生红外光谱；凡不具有固有偶极矩的同核双原子分子，均不产生红外光谱。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (4)红外光谱产生的条件

多原子分子情况复杂，产生纯转动光谱的条件仍然要求分子具有固有偶极矩。而能否产生红外振动光谱的条件，并不取决于有固有偶极矩，而取决于状态改变时有无偶极矩的变化。因多原子分子结构和振动的复杂性，有些振动方式可以改变分子的正负电荷中心，引起瞬时偶极矩的变化，这种振动方式叫红外活性振动，并可产生红外光谱。然而，某些方式.....

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (4)红外光谱产生的条件
- 由此看到，多原子分子结构的对称性对红外光谱有重要影响，例如，完全无对称性的分子，每一种简正振动都能引起偶极矩的变化，尽管这种变化的大小可能相差很大，但这类分子的所有简正振动都是红外活性的。然而，具有某种对称性的多原子分子，某些振动无偶极矩变化，因而，不是红外活性的振动。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- (4)红外光谱产生的条件
- 应该指出，非红外活性的某些振动，虽不引起分子偶极矩的变化，但它可能引起分子外围电子云对称性的变化，即引起分子极化率的改变，这样的振动将产生拉曼光谱，因此，是拉曼活性的。一般所有红外活性的振动都是拉曼非活性的，而所有拉曼活性的振动都红外非活性的，这个规律称为相互排斥原理。也有某些振动，可能在红外和拉曼光谱中都是禁戒的。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 3.分子的简正振动
 - (1)简正振动的概念
 - (2)简正振动的数目
 - (3)简正振动的类型
 - (4)简正振动的简并
 - (5)简正振动的行为
 - (6)简正振动的频率

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 3.分子的简正振动
 - (1)概念：在分子振动中，所有原子以相同的频率和相同的位相在某些方向上的运动。
 - (2)数目：分子的简正振动数目也叫振动自由度。
 - 一般分子 $3N-6$ ，线性分子 $3N-5$

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 3.分子的简正振动
- (3)类型：两大类
- ①伸缩振动：原子主要沿连接原子的化学键方向做周期伸缩运动。其特点是键长改变，也叫价键振动。
- ②弯曲振动：原子主要沿与化学键垂直方向的运动，这种运动使分子发生周期性变形。其特点是键角改变。

二.红外光谱基本知识与产生原理

- 3.分子的简正振动
- (4)简并：在多原子分子的简正振动中，有时二个或三个不同的简正振动模式具有相同的频率，在红外光谱上成为一个光谱带，这种现象称为简并。
- (5)行为
- (6)频率