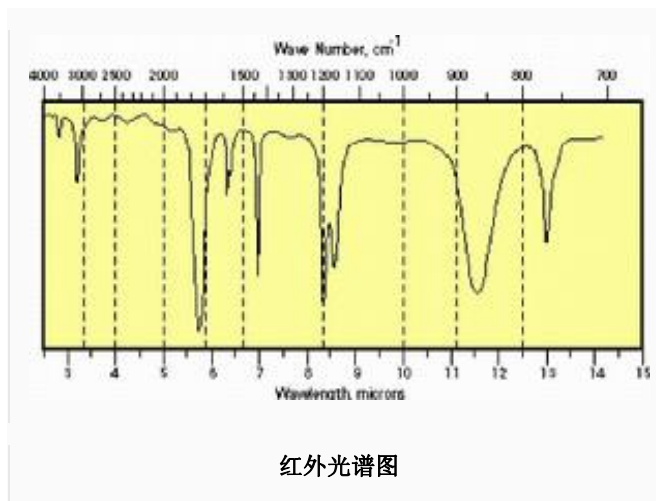


红外光谱

红外光谱 (Infrared Spectroscopy, IR) 的研究开始于 20 世纪初期, 自 1940 年商品红外光谱仪问世以来, 红外光谱在有机化学研究中得到广泛的应用。20 世纪初 Coblentz 已发表了 100 多种有机化合物的红外光谱图, 给有机化学家提供了鉴别未知化合物的有力手段。到 50 年代末就已经积累了丰富的红外光谱数据。到 70 年代, 在电子计算机蓬勃发展的基础上, 傅立叶变换红外光



红外光谱图

谱 (FTIR) 实验技术进入现代化学家的实验室, 成为结构分析的重要工具。它以高灵敏度、高分辨率、快速扫描、联机操作和高度计算机化的全新面貌使经典的红外光谱技术再获新生。近几十年来一些新技术 (如发射光谱、光声光谱、色——红联用等) 的出现, 使红外光谱技术得到更加蓬勃的发展。

原理概述

当一束具有连续波长的红外光通过物质, 物质分子中某个基团的振动频率或转动频率和红外光的频率一样时, 分子就吸收能量由原来的基态振(转)动能级跃迁到能量较高的振(转)动能级, 分子吸收红外辐射后发生振动和转动能级的跃迁, 该处波长的光就被物质吸收。所以, 红外光谱法实质上是一种根据分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息来确定物质分子结构和鉴别化合物的分析方法。将分子吸收红外光的情况用仪器记录下来, 就得到红外光谱图。红外光谱图通常用波长(λ)或波数(σ)为横坐标, 表示吸收峰的位置, 用透光率(T%)或者吸光度(A)为纵坐标, 表示吸收强度。

当外界电磁波照射分子时, 如照射的电磁波的能量与分子的两能级差相等, 该频率的电磁波就被该分子吸收, 从而引起分子对应能级的跃迁, 宏观表现为透射光强度变小。电磁波能量与分子两能级差相等为物质产生红外吸收光谱必须满足条件之一, 这决定了吸收峰出现的位置。

红外吸收光谱产生的第二个条件是红外光与分子之间有偶合作用, 为了满足这个条件, 分子振动时其偶极矩必须发生变化。这实际上保证了红外光的能量能传递给分子, 这种能量的传

辐射度学术语

量的名称	符号	单位名称	单位符号
辐射能	Q	焦耳	J
辐射能密度	w	焦耳每立方米	J/m ³
辐射功率	Φ	瓦特	W
辐射强度	I	瓦每球面度	W/sr
辐射出射度	M	瓦每平方米	W/m ²
辐射度	L	瓦每球面度平方米	W/(sr·m ²)
辐照度	E	瓦每平方米	W/m ²

递是通过分子振动偶极矩的变化来实现的。并非所有的振动都会产生红外吸收，只有偶极矩发生变化的振动才能引起可观测的红外吸收，这种振动称为红外活性振动；偶极矩等于零的分子振动不能产生红外吸收，称为红外非活性振动。

分子的振动形式可以分为两大类：伸缩振动和弯曲振动。前者是指原子沿键轴方向的往复运动，振动过程中键长发生变化。后者是指原子垂直于化学键方向的振动。通常用不同的符号表示不同的振动形式，例如，伸缩振动可分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动，分别用 ν_s 和 ν_{as} 表示。弯曲振动可分为面内弯曲振动 (δ) 和面外弯曲振动 (γ)。从理论上来说，每一个基本振动都能吸收与其频率相同的红外光，在红外光谱图对应的位置上出现一个吸收峰。实际上有一些振动分子没有偶极矩变化是红外非活性的；另外有一些振动的频率相同，发生简并；还有一些振动频率超出了仪器可以检测的范围，这些都使得实际红外谱图中的吸收峰数目大大低于理论值。

组成分子的各种基团都有自己特定的红外特征吸收峰。不同化合物中，同一种官能团的吸收振动总是出现在一个窄的波数范围内，但它不是出现在一个固定波数上，具体出现在哪一波数，与基团在分子中所处的环境有关。引起基团频率位移的因素是多方面的，其中外部因素主要是分子所处的物理状态和化学环境，如温度效应和溶剂效应等。对于导致基团频率位移的内部因素，迄今已知的有分子中取代基的电性效应：如诱导效应、共轭效应、中介效应、偶极场效应等；

机械效应：如质量效应、张力引起的键角效应、振动之间的耦合效应等。这些问题虽然已有不少研究报道，并有较为系统的论述，但是，若想按照某种效应的结果来定量地预测有关基团频率位移的方向和大小，却往往难以做到，因为这些效应大都不是单一出现的。这样，在进行不同分子间的比较时就很难。

另外氢键效应和配位效应也会导致基团频率位移，如果发生在分子间，则属于外部因素，若发生在分子内，则属于分子内部因素。

红外谱带的强度是一个振动跃迁概率的量度，而跃迁概率与分子振动时偶极矩的变化大小有关，偶极矩变化愈大，谱带强度愈大。偶极矩的变化与基团本身固有的偶极矩有关，故基团极性越强，振动时偶极矩变化越大，吸收谱带越强；分子的对称性越高，振动时偶极矩变化越小，吸收谱带越弱。



红外光谱仪

红外光谱-分区

1. 红外光谱的分区

通常将红外光谱分为三个区域：**近红外区** ($13330\sim 4000\text{cm}^{-1}$)、**中红外区** ($4000\sim 400\text{cm}^{-1}$)和**远红外区** ($400\sim 10\text{cm}^{-1}$)。一般说来，近红外光谱是由分子的倍频、合频产生的；中红外光谱属于分子的基频振动光谱；远红外光谱则属于分子的转动光谱和某些基团的振动光谱。

由于绝大多数有机物和无机物的基频吸收带都出现在中红外区，因此中红外区是研究和应用最多的区域，积累的资料也最多，仪器技术最为成熟。通常所说的红外光谱即指中红外光谱。

2. 红外谱图的分区

按吸收峰的来源，可以将 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 的红外光谱图大体上分为**特征频率区** ($4000\sim 1300\text{cm}^{-1}$) 以及**指纹区** ($1300\sim 400\text{cm}^{-1}$) 两个区域。

其中特征频率区中的吸收峰基本是由基团的伸缩振动产生，数目不是很多，但具有很强的特征性，因此在基团鉴定工作上很有价值，主要用于鉴定官能团。如羰基，不论是在酮、酸、酯或酰胺等类化合物中，其伸缩振动总是在 1700cm^{-1} 左右出现一个强吸收峰，如谱图中 1700cm^{-1} 左右有一个强吸收峰，则大致可以断定分子中有羰基。

指纹区的情况不同，该区峰多而复杂，没有强的特征性，主要是由一些单键 C-O、C-N 和 C-X (卤素原子) 等的伸缩振动及 C-H、O-H 等含氢基团的弯曲振动以及 C-C 骨架振动产生。当分子结构稍有不同时，该区的吸收就有细微的差异。这种情况就像每个人都有不同的指纹一样，因而称为指纹区。指纹区对于区别结构类似的化合物很有帮助。



近红外光谱仪

光谱分类

红外光谱可分为发射光谱和吸收光谱两类。

物体的**红外发射光谱**主要决定于物体的温度和化学组成，由于测试比较困难，红外发射光谱只是一种正在发展的新的实验技术，如激光诱导荧光。将一束不同波长的红外射线照射到物质的分子上，某些特定波长的红外射线被吸收，形成这一分子的红外吸收光谱。每种分子都有由其组成和结构决定的独有的红外吸收光谱，它是一种分子光谱。

例如水分子有较宽的吸收峰，所以分子的红外吸收光谱属于带状光谱。原子也有红外发射和吸收光谱，但都是线状光谱。

红外吸收光谱是由分子不停地作振动和转动运动而产生的,分子振动是指分子中各原子在平衡位置附近作相对运动,多原子分子可组成多种振动图形。当分子中各原子以同一频率、同一相位在平衡位置附近作简谐振动时,这种振动方式称简正振动。



含 n 个原子的分子应有 $3n-6$ 个简正振动方式;如果是线性分子,只有 $3n-5$ 个简正振动方式。以非线性三原子分子为例,它的简正振动方式

只有三种。在 v_1 和 v_3 振动中,只是化学键的伸长和缩短,称为伸缩振动,而 v_2 的振动方式改变了分子中化学键间的夹角,称为变角振动,它们是分子振动的主要方式。分子振动的能量与红外射线的光量子能量正好对应,因此,当分子的振动状态改变时,就可以发射红外光谱,也可以因红外辐射激发分子的振动,而产生红外吸收光谱。

红外光谱仪

1. 棱镜和光栅光谱仪

属于色散型光谱仪,它的单色器为棱镜或光栅,属单通道测量,即每次只测量一个窄波段的光谱元。转动棱镜或光栅,逐点改变其方位后,可测得光源的光谱分布。

随着信息技术和电子计算机的发展,出现了以多通道测量为特点的新型红外光谱仪,即在一次测量中,探测器就可同时测出光源中各个光谱元的信息,例如,在**哈德曼变换光谱仪**中就是



光栅光谱仪

是在光栅光谱仪的基础上用编码模板代替入射或出射狭缝,然后用计算机处理探测器所测得的信号。与光栅光谱仪相比,哈德曼变换光谱仪的信噪比要高些。

2. 傅里叶变换红外光谱仪

它是非色散型的,核心部分是一台**双光束干涉仪**(图4中虚线框内所示),常用的是**迈克耳孙干涉仪**。当动镜移动时,经过干涉仪的两束相干光间的光程差就改变,探测器所测得的光强也随之变化,从而得到干涉图。经过傅里叶变换的数学运算后,就可得到入射光的光谱

$B(\nu)$:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)e^{-i2\pi\nu x} dx$$

式中 $I(x)$ 为干涉信号; ν 为波数; x 为两束光的光程差。

傅里叶变换光谱仪的主要优点是:

- ①多通道测量使信噪比提高；
- ②没有入射和出射狭缝限制，因而光通量高，提高了仪器的灵敏度；
- ③以氦、氖激光波长为标准，波数值的精确度可达 0.01 厘米^{-1} ；
- ④增加动镜移动距离就可使分辨本领提高；
- ⑤工作波段可从可见区延伸到毫米区，使远红外光谱的测定得以实现。

上述各种红外光谱仪既可测量发射光谱，又可测量吸收或反射光谱。当测量发射光谱时，以样品本身为光源；测量吸收或反射光谱时，用卤钨灯、能斯脱



傅里叶变换红外光谱仪

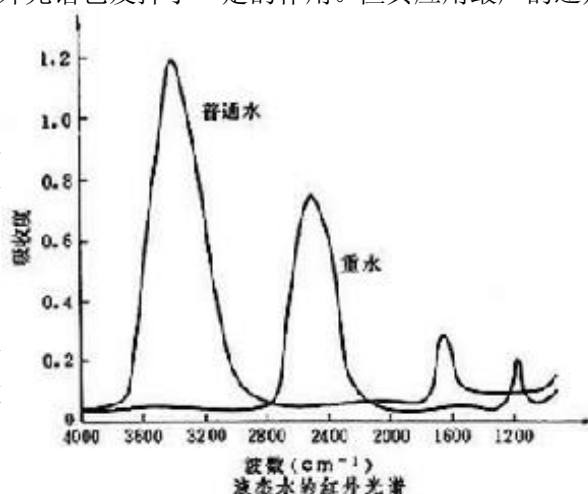
灯、硅碳棒、高压汞灯（用于远红外区）为光源。所用探测器主要有热探测器和光电探测器，前者有高莱池、热电偶、硫酸三甘肽、氟化硫酸三甘肽等；后者有碲镉汞、硫化铅、铟化铟等。常用的窗片材料有氯化钠、溴化钾、氟化钡、氟化锂、氟化钙，它们适用于近、中红外区。在远红外区可用聚乙烯片或聚酯薄膜。此外，还常用金属镀膜反射镜代替透镜。

红外光谱应用

红外光谱对样品的适用性相当广泛，固态、液态或气态样品都能应用，无机、有机、高分子化合物都可检测。此外，红外光谱还具有测试迅速，操作方便，重复性好，灵敏度高，试样用量少，仪器结构简单等特点，因此，它已成为现代结构化学和分析化学最常用和不可缺少的工具。红外光谱在高聚物的构型、构象、力学性质的研究以及物理、天文、气象、遥感、生物、医学等领域也有广泛的应用。

红外吸收峰的位置与强度反映了分子结构上的特点，可以用来鉴别未知物的结构组成或确定其化学基团；而吸收谱带的吸收强度与化学基团的含量有关，可用于进行定量分析和纯度鉴定。另外，在化学反应的机理研究上，红外光谱也发挥了一定的作用。但其应用最广的还是未知化合物的结构鉴定。

红外光谱不但可以用来研究分子的结构和化学键，如力常数的测定和分子对称性的判据，而且还可以作为表征和鉴别化学物种的方法。例如气态水分子是非线性的三原子分子，它的 $\nu_1=3652 \text{ 厘米}^{-1}$ 、 $\nu_3=3756 \text{ 厘米}^{-1}$ 、 $\nu_2=1596 \text{ 厘米}^{-1}$ ；而在液态水分子的红外光谱中，由于水分子间的氢键





作用，使 ν_1 和 ν_3 的伸缩振动谱带叠加在一起，在 3402 厘米⁻¹ 处出现一条宽谱带，它的变角振动 ν_2 位于 1647 厘米⁻¹。在重水中，由于氘的原子质量比氢大，使重水的 ν_1 和 ν_3 重叠谱带移至 2502 厘米⁻¹ 处， ν_2 为 1210 厘米⁻¹。以上现象说明水和重水的结构虽然很相近，但红外光谱的差别是很大的。

红外光谱具有高度的特征性，所以采用与标准化合物的红外光谱对比的方法来做分析鉴定已很普遍，并已有几种标准红外光谱汇集成册出版，如《萨特勒标准红外光栅光谱集》收集了十万多个化合物的红外光谱图。近年来又将些图谱贮存在计算机中，用来对比和检索。分子中的某些基团或化学键在不同化合物中所对应的谱带波数基本上是固定的或只在小波段范围内变化，例如，

$$f_i(0) = f(x_1, \dots, x_{i-1}, 0, x_{i+1}, \dots, x_n)$$

$$f_i(1) = f(x_1, \dots, x_{i-1}, 1, x_{i+1}, \dots, x_n)$$

经常出现在 1600~1750 厘米⁻¹，称为羰基的特征波数。许多化学键都有特征波数，它可以用来鉴别化合物的类型，还可用于定量测定。由于分子中邻近基团的相互作用（如氢键的生成、配位作用、共轭效应等），使同一基团在不同分子中所处的化学环境产生差别，以致它们的特征波数有一定变化范围（见下表）。

化学键	吸收波数 (cm ⁻¹)	化学键	吸收波数 (cm ⁻¹)
N-H	3 100~3 300	C≡N	2 200~2 400
O-H	3 600~3 700	-SCN	2 000~2 200
C-H	2 700~3 000	S-H	2 500~2 600
C=O	1 600~1 800		1 500~1 675
C-O	1 000~1 250		1 600~3 000
		