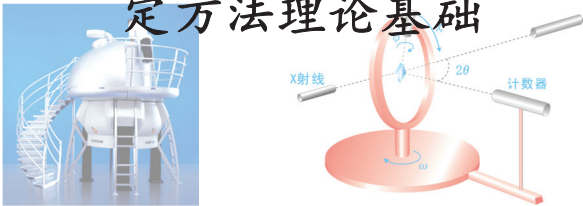


第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础

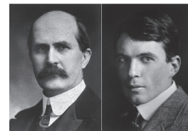


§ 9.1 晶体对X射线的衍射—晶体结构分析原理



Max Von Laue
发现X射线在晶体中的衍射
1914年Nobel

Henry Bragg
Lawrence Bragg
用X衍射研究晶体结构
1915年Nobel



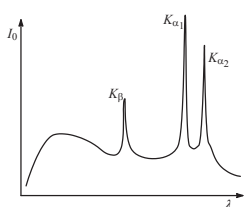
H.A. Hauptman
J. Karle
发展了确定晶体分子结构的方法
1985年Nobel化学奖

9.1.1 晶体的X射线衍射效应

1. X射线的产生

热发射的自由电子→高压加速→金属靶拦截→白色X射线/特征X射线

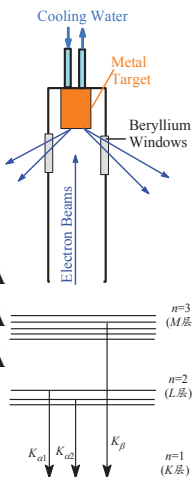
特征X射线强度大,波长确定. 常用的靶材:



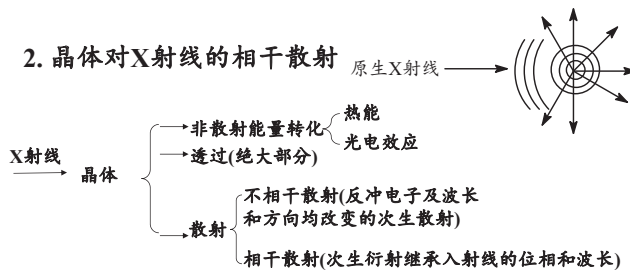
Cu $\lambda(K_{\alpha 1})=1.54056\text{Å}$

Mo $\lambda(K_{\alpha})=0.7010\text{Å}$

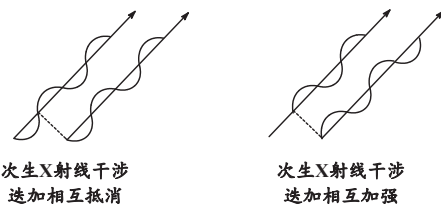
Fe $\lambda(K_{\alpha})=1.9373\text{Å}$



2. 晶体对X射线的相干散射



3. 衍射效应



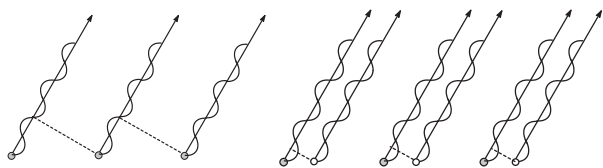
次生X射线干涉
迭加相互抵消

次生X射线干涉
迭加相互加强

4: 衍射方向和衍射强度

衍射方向: 由于晶体中原子或电子的分布具有点阵式的周期性规律, 由周期性排列的原子散射次生X射线相互干涉最大加强的方向。

衍射强度: 不具有周期性排列的原子所散射的次生X射线相互干涉, 对各个衍射方向上的衍射强度产生影响

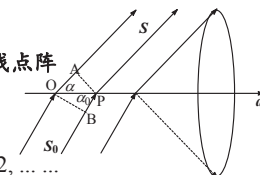


9.1.2 衍射方向和晶胞参数

1. Laue方程

把空间点阵看成互不平行的三维直线点阵
直线点阵的Laue方程:

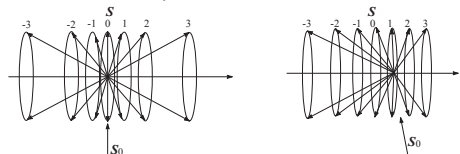
$$\Delta = OA - BP = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = a(S - S_0) = h\lambda \quad h=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



空间点阵的Laue方程:

标量式	矢量式	
$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$	$a \cdot (S - S_0) = h\lambda$	
$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$	$b \cdot (S - S_0) = k\lambda$	
$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$	$c \cdot (S - S_0) = l\lambda$	$h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

□ hkl 为衍射指标(与晶面指标不同, 不一定是互质的)



□ 一组衍射指标规定一个衍射方向, 这个衍射方向就是三个直线点阵和三个衍射方向所规定的三个圆锥的相交线方向(即同时满足三个方程解)

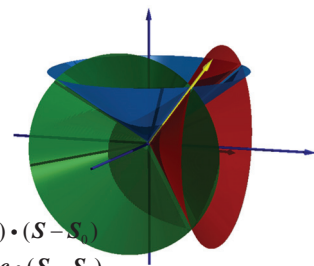
□ 衍射指标的整数性决定了衍射方向的分立性

□ Laue方程把表示衍射方向的 hkl 和晶胞参数 abc 定量地联系起来。

O为点阵的原点
基本向量为 a, b 和 c
P为点阵中一点

$$\overline{OP} = ma + nb + pc$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \overline{OP} \cdot (S - S_0) = (ma + nb + pc) \cdot (S - S_0) \\ &= ma \cdot (S - S_0) + nb \cdot (S - S_0) + pc \cdot (S - S_0) \\ &= mh\lambda + nk\lambda + pl\lambda \\ &= (mh + nk + pl)\lambda \end{aligned}$$



在满足Laue方程的衍射方向 S , 点阵中各点间的光程差一定是波长的整数倍

2. Bragg方程

□ 将空间点阵视为一组平行且间距相等的平面点阵族，点阵面指标($h^*k^*l^*$)

$$xh^* + yk^* + zl^* = N$$

通过原点O的平面对应 $N=0$ ，与O所在点阵面相邻的为 $N=-1$ 和 $N=1$

有确定 N 值的平面点阵上任一点 $P(x, y, z)$

在 hkl ($h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$)方向上与O点的光程差为

$$\begin{aligned} \Delta &= \overline{OP} \cdot (S - S_0) = (xa + yb + zc) \cdot (S - S_0) \\ &= xa \cdot (S - S_0) + yb \cdot (S - S_0) + zc \cdot (S - S_0) \\ &= xh\lambda + yk\lambda + zl\lambda = (xh^* + yk^* + zl^*)n\lambda = nN\lambda \end{aligned}$$

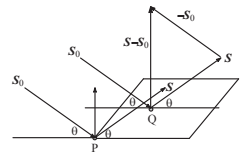
□ 平面点阵($h^*k^*l^*$)对于 hkl ($h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$)方向衍射具有等程面的性质，该点阵面上任意两点的光程差为0



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

$$\Delta = \overline{PQ} \cdot (S - S_0) = 0$$

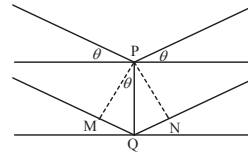
($S - S_0$)垂直于点阵面($h^*k^*l^*$)。
 S 与 S_0 大小相等，($S - S_0$)与 S 和 S_0 夹角相等



□ 衍射与反射相仿(入射角=反射角)

$$\text{衍射方向 } h = nh^* \quad k = nk^* \quad l = nl^*$$

□ 相邻平面点阵面的光程差为波长的整数倍



$$2d_{h^*k^*l^*} \sin \theta = n\lambda$$

Bragg方程

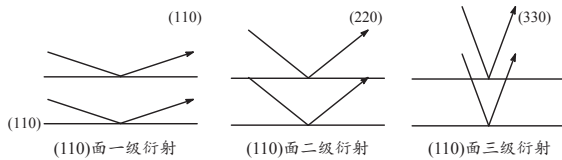
$d_{h^*k^*l^*}$ 相邻点阵面间距
 θ 衍射角，为入射(衍射)线与点阵面夹角
 n 衍射级数， $n=1, 2, 3, \dots$



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

□ $h^*k^*l^*$ 晶面只能对满足衍射方向为 $h = nh^* \quad k = nk^* \quad l = nl^*$ 的 θ 角方向产生衍射， hkl 为衍射指标。

对某一固定晶体， $d_{h^*k^*l^*}$ 一定，X射线波长 λ 一定，当 n 取不同值时， θ 值不同



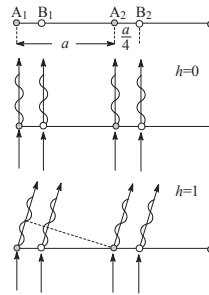
□ 立方晶系Bragg方程

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.1.3 衍射强度与晶胞中原子的分布



h	A_1A_2 光程差	A_1B_1 光程差	A_1B_1 相位差	衍射强度
0	0	0	0	最强
1	λ	$\lambda/4$	$\pi/2$	中等
2	2λ	$\lambda/2$	π	弱(或零)
3	3λ	$3\lambda/4$	$3\pi/2$	中等
4	4λ	λ	0	最强

衍射强度与衍射方向和晶胞内原子的分布相关



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

1. 原子散射因子 f

□ 电子散射:

O点放一个电子，距O为 r 的P点处的次生X射线的强度设为 I_e

$$I_e = \frac{e^4 I_0}{R^2 m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

O点放 Z 个点电荷，次生X射线的强度为

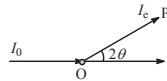
$$I' = I_e \cdot Z^2$$

□ 原子散射:

O点放一个原子，内有 Z 个电子

$$I_a = I_e \cdot f^2$$

f —原子散射因子，相当于原子散射X射线的有效电子数系数 $f < Z$
不同原子 f 值不一，同科原子具有相同 f



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 晶胞散射因子

把O点放一个晶胞，则在衍射方向上散射次生X射线的强度

$$I_c = I_e |F(hkl)|^2$$

$|F(hkl)|$ 晶胞散射因子(结构振幅)

F_{hkl} 结构因子

晶胞中第 j 个原子P的分数坐标为(x_j, y_j, z_j)

$$\overline{OP} = \vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

$$\text{光程差 } \Delta_j = \vec{r}_j \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

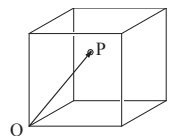
$$= (x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}) \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

$$= x_j h\lambda + y_j k\lambda + z_j l\lambda$$

位相差

$$\phi_j = 2\pi \frac{\Delta_j}{\lambda}$$

$$= 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)$$



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

结构因子

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

x_j, y_j, z_j 为原子的分数坐标

衍射 hkl 的衍射强度与 $|F_{hkl}|^2$ 成正比，还与晶体大小、入射光的强度、温度、晶体对X射线的吸收及其它一些物理因素有关，对其修正

$$I_{hkl} = K |F_{hkl}|^2$$

晶体的衍射强度就与晶体结构联系在一起
通过衍射强度数据可以推求晶体的结构



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3. 晶体的点阵型式与消光规律

按Laue方程或Bragg方程，应产生的部分衍射(因晶胞内非周期性排布的各原子散射的次生X射线相互干涉而致消失)会系统消失的现象叫系统消光。

点阵型式与系统消光规律

点阵型式	消光条件
简单点阵	无消光
体心点阵(I)	$h+k+l = \text{奇}$
面心点阵(F)	hkl 奇偶混杂
底心点阵(C)	$h+k = \text{奇}$



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

例：体心点阵型式的晶体(金属钠为立方体心)

晶胞内原子的分数坐标为： $0,0,0; 1/2,1/2,1/2$
其结构因子：

$$F_{hkl} = f_{Na} e^{i2\pi(h\cdot 0 + k\cdot 0 + l\cdot 0)} + f_{Na} e^{i2\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}$$

$$= f_{Na} (1 + e^{i\pi(h+k+l)})$$

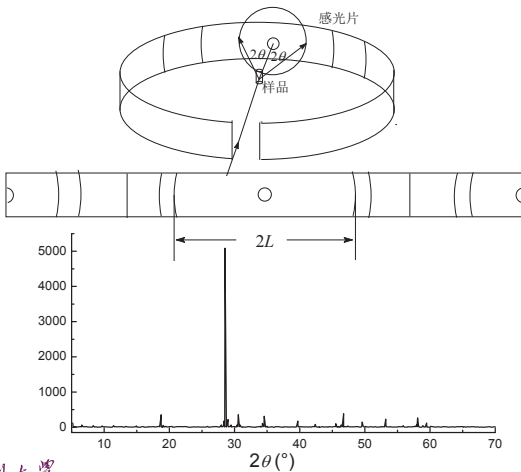
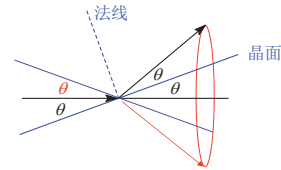
$$= f_{Na} [1 + \cos(h+k+l)\pi + i \sin(h+k+l)\pi]$$

$$= f_{Na} [1 + \cos(h+k+l)\pi]$$

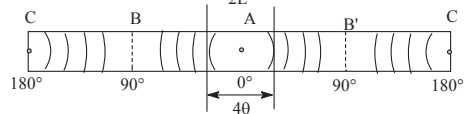
当 $h+k+l = \text{奇数}$ $F_{hkl} = 0$ $|F_{hkl}|^2 = 0$
即具有体心点阵的晶体，在100 111 210 300 221 311 320等方向上应出现的衍射不出现，系统消失。

9.1.4 X射线粉末法

- 单晶衍射：当入射线与某晶面交角为 θ 时，在与入射线成 2θ 角的方向上产生衍射。
- 多晶衍射：由于粉末随机分布，在沿入射线 θ 的方向上都有可能存在相同的晶面，这样，在以入射线为轴，所张立体角为 4θ 的圆锥面上都可发生衍射，即衍射角为 2θ 的圆锥面上。



衍射图(胶片):



一定入射角 \rightarrow 一对衍射弧线 \rightarrow 代表一个衍射方向 4θ
一个晶面 \rightarrow 一定布拉格角 \rightarrow 对应一组衍射指标 hkl

衍射图中，每对弧线所对应的布拉格角 θ ，设相机半径为 R ，展开后一对弧线之距离为 $2L$ 长度

$$2L/R = 4\theta \text{ (弧度)} \quad \theta^\circ = \frac{2L}{4R} \cdot \frac{180}{\pi} = \frac{L}{2R} \cdot 57.3$$

若 $2R = 57.3\text{mm}$ ，则 $L(\text{mm}) = \theta^\circ$ 数值相当
从衍射图上量取一对弧线之距离，即可得出布拉格角 θ

立方晶系的衍射指标

衍射指标 hkl	cP	可能的衍射指标		$h^2 + k^2 + l^2$
		cI $h+k+l = \text{奇}$	cF hkl 奇偶混杂	
消光		消光	消光	
100	100	消光	消光	1
110	110	消光	消光	2
111	111	消光	111	3
200	200	200	200	4
210	210	消光	消光	5
211	211	211	消光	6
—	—	—	—	(7) [*]
220	220	220	220	8
300, 221	300, 221	消光	消光	9
310	310	310	消光	10
311	311	消光	311	11
222	222	222	222	12
320	320	消光	消光	13
321	321	321	消光	14
—	—	—	—	(15) [*]
400	400	400	400	16
410, 322	410, 322	消光	消光	17
411, 330	411, 330	411, 330	消光	18

立方晶系各点阵型式的衍射及消光情况

立方P: 1:2:3:4:5:6:8:9... 缺7、15、23等

立方I: 2:4:6:8:10:12:14:16:18=1:2:3:4:5:6:7:8:9 不缺

立方F: 3:4:8:11:12:16 (双线、单线交替)

根据立方晶系不同点阵形式的晶体的消光情况，就可以确定点阵形式，并进一步确定各衍射角的衍射指标，这个过程为衍射图的指标化

立方晶系衍射图的指标化

粉末线序数	θ	$\sin^2 \theta$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$\lambda^2/4a^2$
1	22	0.1403	3	111	0.04678
2	25.7	0.1881	4	200	0.04702
3	37.7	0.3740	8	220	0.04675
4	45.2	0.5035	11	311	0.04577
5	47.8	0.5488	12	222	0.04573
6	58.7	0.7301	16	400	0.04563
7	68.5	0.8657	19	331	0.04556
8	72.8	0.9126	20	420	0.04563

根据 $\sin^2 \theta$ 连比规律确定晶体空间点阵型式

0.192:0.25:0.5=3:4:8 确定空间点阵型式: cF

根据衍射指标平方和和消光规律，对每对弧线指标化

根据Brag方程计算晶胞参数

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \lambda = 1.789$$

$$(\lambda^2/4a^2)_{\text{平均值}} = 0.04611 \quad a = \sqrt{\lambda^2 / (4 \times 0.04611)} = 3.590$$

通常高角区衍射线求得的 a 较准

后3条线

$$(\lambda^2/4a^2)_{\text{平均值}} = 0.04561 \quad a = 3.610 \text{ \AA}$$

X射线衍射物相分析



利用粉末法来测定样品组成、各种化合物的(对组成相同结晶状态不同的物质加以区别)以及各相的相对含量等每一种晶体都有其特定的衍射峰和相对强度

$$1. \text{ 计算 } d = d_{hkl} / n = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

以最强的衍射峰强度 I_1 为100算出每条衍射峰的相对强度 I/I_1 , 这一套 $d-I/I_1$ 就是物相分析的基础

2. 国际粉末衍射标准联合会收集了超过35万张标准样品的粉末衍射图, JCPDS卡(Joint Committee on Powder Diffraction Standards), 通过与标准物卡片数据对比就可以确定测定样品的物相

(JCPDS-ICDD <http://www.icdd.com/>)



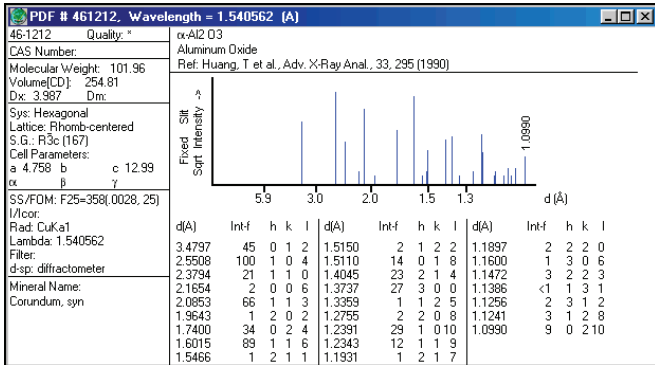
《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

1-208

Ce ₂ (SO ₄) ₃ Cerium Sulfate	dÅ	Int	hkℓ	dÅ	Int	hkℓ
	9.5	6		1.56	14	
	8.0	2		1.50	4	
	6.7	4		1.46	4	
	6.1	50		1.43	4	
	5.5	100		1.37	4	
Rad. MoKα; λ 0.709 Filter Beta d-sp	4.85	4		1.32	20	
Cut off Int. I/I ₀₀	4.33	16		1.28	8	
Ref. Hanawah, J., Rinn, H., Frevel, L., Anal. Chem., 10 457 (1938)	3.50	50		1.26	8	
	3.03	80		1.22	6	
Sys. a b c S.G. A C	2.85	100		1.19	2	
α β γ Z mp	2.71	4		1.17	4	
	2.60	2		1.14	2	
	2.47	14		1.11	2	
	2.37	14		1.09	4	
	2.27	14		1.05	4	
D ₁ D ₂ 3.912 SS/FOM	2.15	35				
Color Colorless, green	2.08	4				
CAS# 13454-94-9. Color and measured density from Data on Chemicals for Ceramic Use, National Research Council Bulletin 107. Decomposition temperature is 920 C at 746 mm.	2.01	8				
	1.93	6				
	1.87	60				
	1.82	2				
	1.76	12				
	1.71	20				
	1.68	12				
	1.63	4				

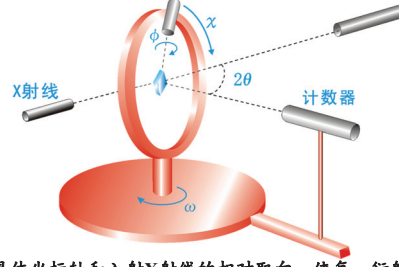


《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.1.5 单晶衍射法—四圆衍射仪



- 调整晶体坐标轴和入射X射线的相对取向, 使每一衍射 hkl 符合衍射条件, 记录下各衍射方向的衍射强度。
- 测定晶胞参数和各衍射的相对衍射强度数据后, 对一系列影响强度的几何和物理因素进行修正, 得到结构振幅 $|F_{hkl}|$ 值
- 从结构振幅和相角数据, 可计算出电子密度函数, 进而确定各原子在晶胞中的分数坐标, 从而测定出晶体的结构



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

§ 9.2 分子光谱*

分子光谱中包含了解析分子结构的信息
分子运动:

- 平动(不产生光谱)
- 转动(分子绕质心的转动)
- 振动(分子中各原子在平衡位置附近的振动)
- 电子运动

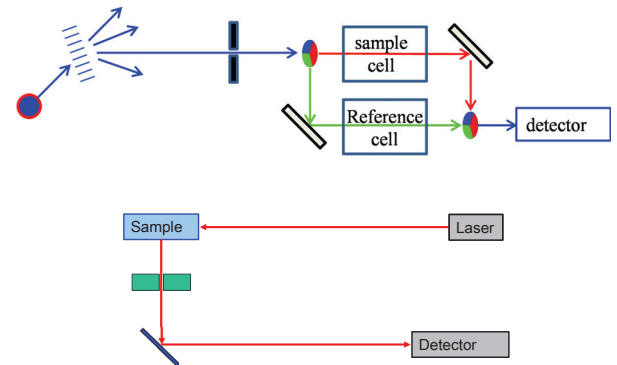
当分子电子能级发生变化时, 常伴随振转能级的变化

常见分子光谱

	相邻能级差	波长范围	谱仪名称
转动光谱	$\Delta E_r = 10^{-4} - 0.05 \text{ eV}$	远红外微波区	微波谱 远红外谱
振动光谱	$\Delta E_v = 0.05 - 1 \text{ eV}$	近红外及红外区	红外光谱 IR
电子光谱	$\Delta E_e = 1 - 20 \text{ eV}$	可见紫外	紫外可见光谱 UV



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.2.1 双原子分子的转动光谱

$$\text{转动能级 } E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

- 整体选择律: $\mu \neq 0$ (极性分子才有转动光谱)
- 具体选择律: $\Delta J = \pm 1$

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) \quad \frac{h}{8\pi^2 I} = B \quad B \text{ 转动常数}$$

当产生转动光谱时, 两相邻能级间的跃迁, 其波数为一定值, 所以其谱线为一尖锐的线状, 且两谱线间距为 $2B$

例: HCl 的远红外光谱相邻两谱线的波数差 $\Delta \tilde{\nu} = 20.68 \text{ cm}^{-1}$
求 HCl 的平衡核间距

$$\Delta \tilde{\nu} = 2B = \frac{2h}{8\pi^2 I c} = \frac{2h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c} \quad R_e = 1.28 \text{ \AA} = 128 \text{ pm}$$



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

实际非刚性转子光谱 $\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$
离心变形常数

HCl 的转动光谱

跃迁 $J \rightarrow J+1$	$\tilde{\nu}_{\text{实验}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_{\text{计算}} = 2B(J+1)$	$\tilde{\nu}_{\text{计算}} = 2B(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$
3→4	83.03	82.72	83.06
4→5	104.1	103.4	103.75
5→6	124.30	124.08	124.39
6→7	145.03	144.76	144.98
7→8	165.51	165.44	165.50
8→9	185.86	186.12	185.94
9→10	206.38	206.80	206.30
10→11	226.50	227.48	226.55

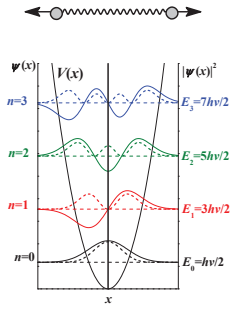


《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.2.2 双原子分子的振动光谱

1. 谐振子模型

- 双原子分子的振动当作谐振子来处理
- 两原子核在各自平衡位置附近伸缩振动
- 位能与偏离平衡位置的平方成正比
- 该振动等价于 μ 大小的质点在 R_e 处的振动



2. 振动能级

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mkx^2}{\hbar^2}\right)\psi = 0$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

谐振子的经典振动频率
 ν 为振动量子数0, 1, 2...



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3. 双原子分子的振动光谱

□ 选律:

- 整体选律: $\Delta\mu \neq 0$ (偶极矩变化不为0)才可能有振动光谱。
双原子来说, 只有极性分子才有振动光谱
- 具体选律 $\Delta v = \pm 1$ 的跃迁才是允许的

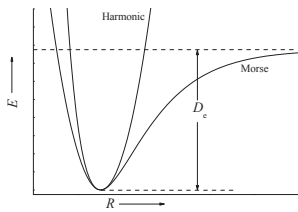
□ 吸收光谱 $\nu \rightarrow \nu+1$ 间跃迁产生吸收光谱

□ 光谱特征: 视为谐振子的双原子分子的振动吸收光谱是一条谱线, 波数等于谐振子的特征振动波数

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



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



$$V(R) = D_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu$$

$$\tilde{\nu} = \frac{E_v - E_0}{hc} = \tilde{\nu} [1 - (v+1)x]$$

非谐振子模型预言的振动光谱

跃迁	谱带	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	强度	变化规律
0→1	基频	$\tilde{\nu}(1-2x)$		最强	谱线间距越来越小
0→2	第一泛频	$2\tilde{\nu}(1-3x)$	$\tilde{\nu}-4\tilde{\nu}x$	较弱	吸收强度越来越弱
0→3	第二泛频	$3\tilde{\nu}(1-4x)$	$\tilde{\nu}-6\tilde{\nu}x$	很弱	
0→4	第三泛频	$4\tilde{\nu}(1-5x)$	$\tilde{\nu}-8\tilde{\nu}x$	很弱	



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.2.3 双原子分子的振转光谱

1. 振转能级 $E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu + B_v h c J(J+1)$

2. 光谱选律

- 整体选律: $\Delta\mu \neq 0$ 双原子极性分子才有振动光谱
- 具体选律: $\Delta v = \pm 1$ $\Delta J = \pm 1$

$$E_{0,J} \rightarrow E_{1,J+1} R \text{支} \quad \tilde{\nu}_R = (1-2x)\tilde{\nu} + (B_0 + B_1)(J+1) - (B_0 - B_1)(J+1)^2$$

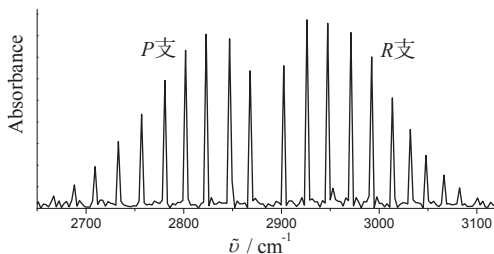
$$E_{0,J+1} \rightarrow E_{1,J} P \text{支} \quad \tilde{\nu}_P = (1-2x)\tilde{\nu} + (B_0 + B_1)J - (B_0 - B_1)J^2$$

如 $B_1 = B_0$, 则 P 支和 R 支谱线为等间隔的, 均为 $2B$, $\Delta J = 0$ 禁阻, P 支和 R 支谱线中间的 Q 支不出现, P 支 R 支间隔为 $4B$

实际上 $B_1 < B_0$, 随 J 增加 R 支谱线间距减小, P 支谱线间距增加



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



通过振转光谱, 可以求出双原子分子的结构数据, 如平衡核间距 R_e 以及键的力常数 k 等



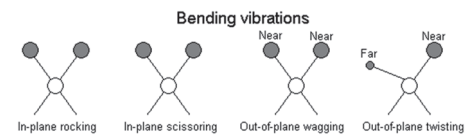
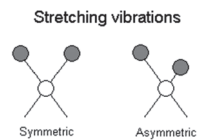
《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.2.4 多原子分子的振动光谱

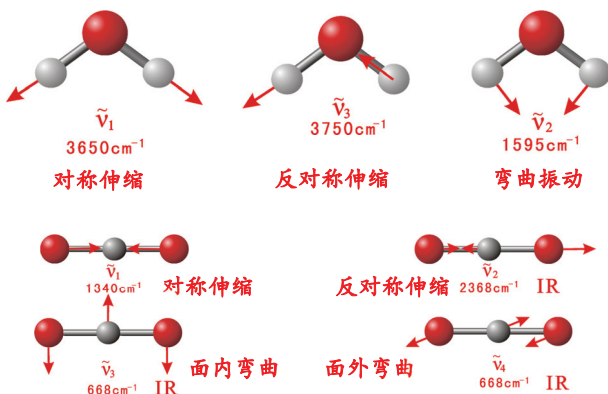
□ 振动自由度 $3N-6$ (线性原子 $3N-5$)

□ 简正振动 ① 伸缩振动 ② 弯曲振动

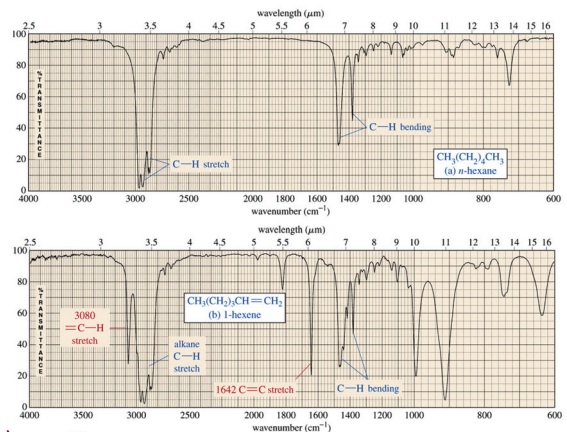
- 选律: IR ($\Delta\mu \neq 0$, 偶极矩变化)、Raman ($\Delta\alpha \neq 0$, 极化率改变)



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

有机化合物的一些基团特征频率

基团	频率范围 cm^{-1}
C-H伸缩(stretch)	2700-3100
C-H ₃ 弯曲(bend)	1375, 1450
C-H ₂ 剪切(scissor)	1465
C-H ₂ (rock)	720
C-H ₂ 摇摆(wag,twist)	1150-1350
C=C(非共轭)	1640-1670
C≡C	2100-2260
C-H(芳香, 面内弯曲)	1000-1300
C-H(芳香, 面外弯曲)	675-900
芳香环骨架振动	1400-1500, 1585-1600
O-H伸缩(非氢键)	3580-3650
O-H弯曲	1330-1420
C-O(醇、酚)	1000-1260
C=O	1540-1870



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.2.5 双原子分子的电子光谱

分子中的电子从一个分子轨道跃迁到另一个分子轨道时, 会发射或吸收光, 产生分子的电子光谱, 电子跃迁伴随着振-转能级跃迁, 紫外可见光谱(UV)为带状光谱

双原子分子的总角动量在键轴方向上的分量

$$M_L \hbar \quad (M_L=0, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

$$M_L = \Sigma m$$

$A=|M_L|$, A 不同的状态能级不同

大写的希腊字母 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ 表示 $A=0, 1, 2, 3, \dots$ 的状态

总自旋量子数: S

沿键轴方向的分量: $\Sigma \hbar \quad \Sigma = \pm S, \pm(S-1), \dots$

分子光谱项: ^{2S+1}A

支项: $^{2S+1}A_{\Omega} \quad (\Omega=A+\Sigma)$



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

Σ 态, 波函数镜面(包含键轴)对称 Σ^+ , 反对称 Σ^- 。

同核双原子分子, 波函数中心对称下标 g , 反对称下标 u

O_2 分子

电子组态: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$

除 $(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$ 外均为充满的分子轨道

分子谱项: $^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+$

电子光谱选律:

① $\Delta A=0, \pm 1$;

② $\Delta S=0$;

③ $\Delta \Sigma=0$;

④ $\Delta \Omega=0, \pm 1$

⑤ $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ 是允许的, $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ 是禁阻的

⑥ $u \leftrightarrow g$ 是允许的, $u \leftrightarrow u$ 和 $g \leftrightarrow g$ 是禁阻的



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.2.6 多原子分子的电子光谱

采用简化标记

简单分子中, 其分子轨道一般为 σ 型、 π 型和非键型(记为 n)

其能级由低到高顺序为 $\sigma, \pi, n, \sigma^*, \pi^*$,

四种类型的跃迁: $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$

$\sigma \rightarrow \sigma^*$: 无孤对电子饱和化合物, 谱带在真空紫外区

含孤对电子时, 有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 也在真空紫外区

$\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$: 200-750nm范围内主要来自含 π 的生色基

单独的C=C生色基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁发生在190nm左右,

多个C=C共轭导致增色和红移, β -胡萝卜素的吸收波长约为453nm, 羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在270nm左右

d-d: 发生在过渡金属配合物中, 在可见区



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

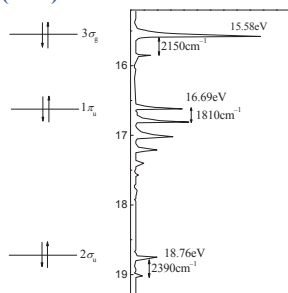
9.2.7 光电子能谱

紫外或X射线将电子从原子或分子中打出来, 通过测量被打出的电子的能量、强度以及角度分布来研究物质的结构、成分的方法, 称光电子能谱法(PES)。

X光电子能谱(XPS)

紫外光电子能谱(UPS)

通过UPS测量的分子电子能级, 验证分子轨道理论计算的准确性



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

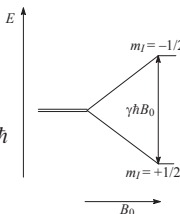
§ 9.3* 核磁共振谱NMR

核自旋角动量 $|\vec{M}_I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad M_z = m_I \hbar$

$$m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

核自旋磁矩 $|\vec{\mu}_I| = \gamma_N \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad \mu_z = \gamma_N m_I \hbar$

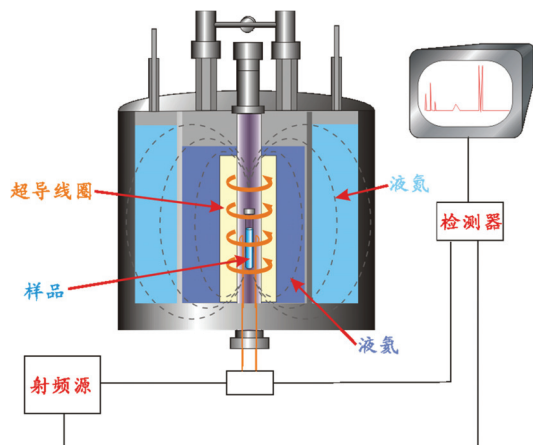
外磁场下能级 $E_{M_I} = -\gamma_N m_I \hbar B_0$



质子数	中子数	核自旋量子数I	实例	
偶	偶	0	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$	$I=0$
奇	奇	整数(1,2,3,...)	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$	$I=1$
奇	偶	半整数(1/2, 3/2, ...)	^{10}B	$I=2$
奇	偶	半整数(1/2, 3/2, ...)	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$	$I=1/2$
偶	奇	半整数(1/2, 3/2, ...)	$^{11}\text{B}, ^{35}\text{Cl}$	$I=3/2$



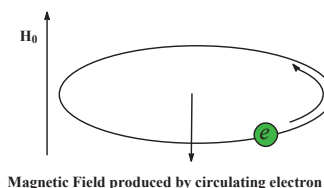
《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.3.3 化学位移

同一种核, 由于在分子中所处化学环境不同, 核磁共振吸收峰的位置有所变化, 这叫化学位移



核所处的化学环境不同, 核周围电子分布不同, 电子对核的屏蔽不同, 当与外磁场相互作用时, 会感应出一个与外磁场 H_0 成反向的一个微弱磁场 $-\sigma H_0$, 因而使核实际感受到的有效磁场比外磁场小一点。

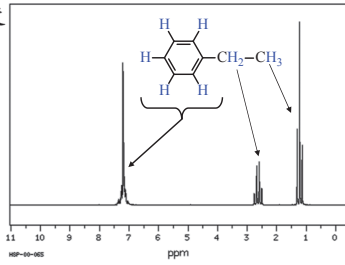


《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

化学位移的相对标度 δ 标度

$$\delta = \frac{\nu_s - \nu_r}{\nu_r} \times 10^6 \text{ (ppm)}$$

$$\delta = \frac{B_r - B_s}{B_r} \times 10^6 \text{ (ppm)}$$

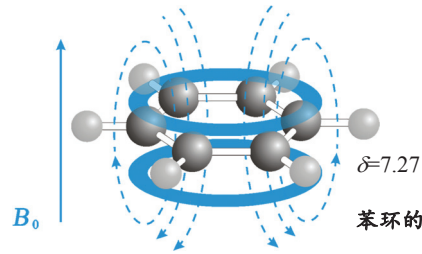


δ 标度只与质子所处的环境有关，与外界条件、射频和磁场无关
在氢谱中，常选用四甲基硅(TMS)作标样

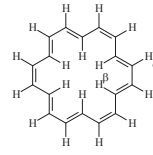
影响核外电子云密度的因素都可以引起化学位移的变化：
诱导效应、反磁各向异性、溶剂效应、氢键等



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



苯环的反磁各向异性效应



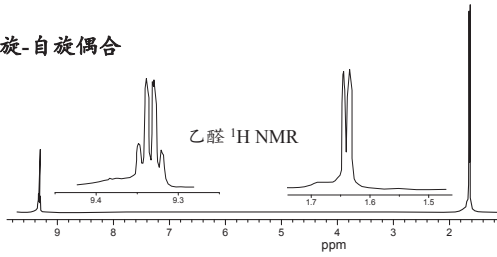
$\delta_\alpha = 9.28$

$\delta_\beta = -2.99$



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

9.3.4 自旋-自旋偶合

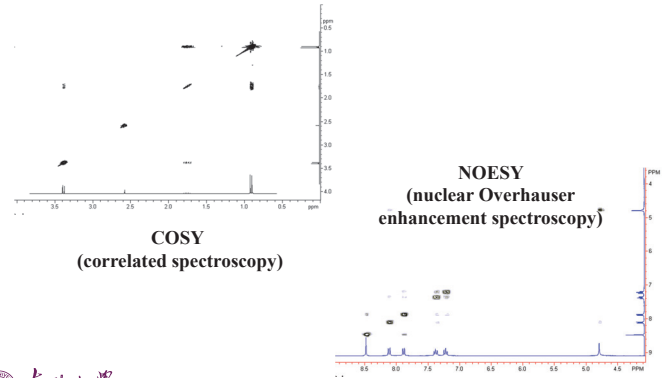


	可能取向	Σm_i	状态数
CHO	α	1/2	1
	β	-1/2	1
CH ₃	$\alpha\alpha\alpha$	3/2	1
	$\alpha\alpha\beta$ 、 $\alpha\beta\alpha$ 、 $\beta\alpha\alpha$	1/2	3
	$\alpha\beta\beta$ 、 $\beta\alpha\beta$ 、 $\beta\beta\alpha$	-1/2	3
	$\beta\beta\beta$	-3/2	1



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

Two-dimensional NMR



《结构化学》第九章 分子、晶体结构测定方法理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>