



第一章 光分析导论

1.1 电磁辐射和电磁波谱

1.1.1. 电磁辐射:

一种高速度通过空间传播的光量子流,它具有波粒二象性。

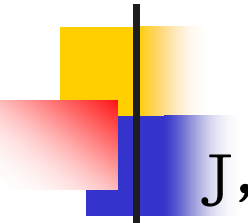
$$E_L = h \nu = h c / \lambda = h c \sigma$$

E_L 为能量,单位为J或ev, $1\text{ev} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

h 为普朗克常数 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;

ν 为频率,单位为Hz,即 s^{-1} ; c 为光速 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$;

λ 为波长,单位nm或Å(10^{-10} m); σ 为波数,单位 cm^{-1} 。



[例] 某电子在两能级间跃迁的能量差为 4.969×10^{-19} J, 求其波长为多少纳米? 其波数为多少?

[解] 由 $\Delta E = h \nu = h c / \lambda$ 得

$$\lambda = h c / \Delta E$$

$$= 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} / 4.969 \times$$

$$10^{-19}$$

$$= 4 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 400 \text{ nm}$$

$$\sigma = 1 / \lambda = 1 / 4 \times 10^{-5} \text{ cm} = 25000$$

$$\text{cm}^{-1}$$



1.1.2. 电磁波谱:

电磁辐射按波长顺序排列称为电磁波谱。
它反映了物质内能量的变化，任一波长光子的
能量与物质内的原子或分子的能级变化 (ΔE)
相对应，它们之间的关系为：

$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_L = h \nu = h c / \lambda$$

表1-1 电磁波谱

能量高低	典型的光谱学	波长范围	跃迁类型
高能辐射	γ 射线	0.005-1.4 Å	核能级
	X射线	0.1-100 Å	内层电子
中间部分	真空紫外	10-180 nm	价电子
	紫外可见	180-780 nm	价电子
	红外	0.78-300 μm	分子的转动和振动
长波部分	微波	0.75-3.75 mm	分子的转动
	电子自旋共振	3 cm	磁场中电子的自旋
	核磁共振	0.6-10 m	磁场中核的自旋



1.2 原子光谱和分子光谱

1.2.1 原子光谱：

原子核外电子在不同能级间跃迁而产生的光谱，它包括原子发射、原子吸收和原子荧光光谱等等。

a. 电子的运动状态

核外电子的运动状态，可用四个量子数来描述：

主量子数 n ：表示电子层，决定电子的主要能量；

$1, 2, 3, \dots, n$

- 角量子数 l ：表示电子云的形状，决定了电子绕核运动的角动量； $0, 1, 2, \dots, n-1$ (s, p, d, f...)
- 磁量子数 m ：表示电子云在空间的伸展方向，决定了电子绕核运动的角动量沿磁场方向的分量； $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
- 自旋量子数 s ：表示电子的自旋，决定了自旋角动量沿磁场方向的分量。电子自旋在空间的取向只有两个，一个顺着磁场，一个反着磁场。 s 的取值 $\pm 1/2$ 。



b. 原子的能态

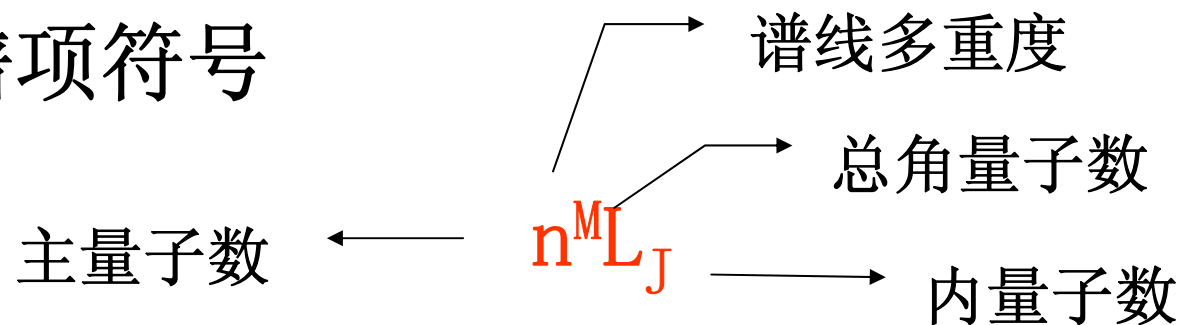
对具有多个价电子的原子，由于原子内各电子间存在相互作用，这时电子的运动状态须用主量子数 n ，总角量子数 L ，总自旋量子数 S 以及内量子数 J 来描述。

- 主量子数 n ：
- 总角量子数 L ： l 的矢量和； $(2L+1)$ 个值
- 总自旋量子数 S ： s 的矢量和； $(2S+1)$ 个值
- 谱线多重度 M ： $M = 2S + 1$ ；
- 内量子数 J ： $J = L + S$ 矢量和

c. 原子光谱项

任何一条原子光谱线都是原子的外层电子从一个能级跃迁到另一个能级所产生的，在光谱学中常用光谱项表示原子所处的各种能级状态，则一条谱线可用两个光谱项符号表示。

■ 光谱项符号

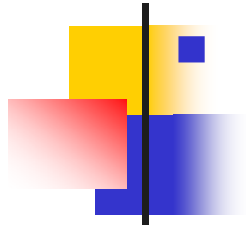




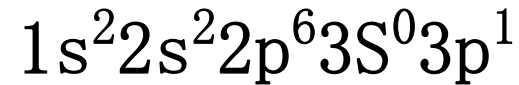
[例] 钠原子基态的电子运动状态

钠原子的核外有11个电子，依据泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则可进行核外电子排布，核外电子构型为 $1s^22s^22p^63s^1$ 。最外层电子为 $3s^1$ ，它的运动状态为： $n = 3$ ， $l = 0$ ， $m = 0$ ， $s = +1/2$ (或 $-1/2$)。 $M=2S+1=2$ ， $J=1/2$

则钠原子基态的光谱项符号为 $3^2S_{1/2}$



[例] 钠原子第一激发态的电子构型为



3P轨道有一个电子

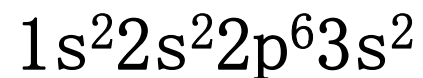
则 $n=3$, $L=1$, $S=1/2$, $M=2$, $J=3/2, 1/2$

所以钠原子第一激发态的光谱项符号为





[例] Mg原子基态的电子构型为



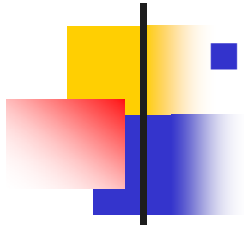
$$n=3$$

$$l_1 = 0, \quad l_2 = 0, \quad L=0$$

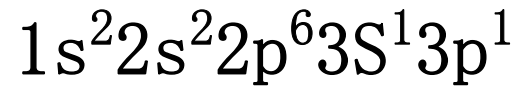
$$s_1 = +1/2, \quad s_2 = -1/2, \quad S=0, \quad M = 2S+1 = 1$$

$$J = L+S = 0$$

则Mg原子基态的光谱项符号为 3^1S_0



[例] Mg原子第一激发态的电子构型为



$$n=3$$

$$l_1=0, l_2=1, L=1$$

$$s_1 = 1/2, s_2 = 1/2, S=0, 1, M=1, 3$$

$$M=0 \text{ 时, } J=1$$

$$3^1P_1$$

$$M=3 \text{ 时, } J=2, 1, 0$$

$$3^3P_2$$

$$3^3P_1$$

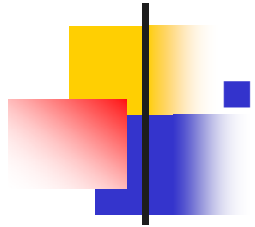
$$3^3P_0$$



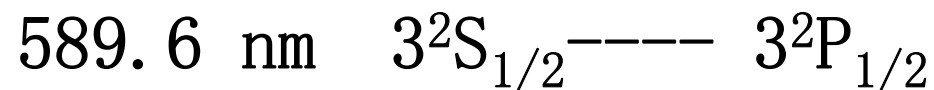
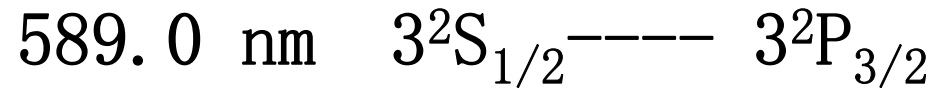
d. 光谱选择定则

并不是原子内所有能级之间的跃迁都是可以发生的，
电子的跃迁必须遵循一定的“选择定则”：

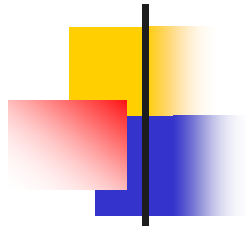
- 主量子数 n ：在跃迁时不受限制；
- 总角量子数 L ： $\Delta L = \pm 1$ S, P, D, F... 相邻；
- 内量子数 J ： $\Delta J = 0, \pm 1$ 但当 $J = 0$ 时， $\Delta J = 0$ 的跃迁是不容许的；
- 总自旋量子数 S ： $\Delta S = 0$ 即不同多重性状态之间的跃迁是禁阻的。



[例] Na原子谱线

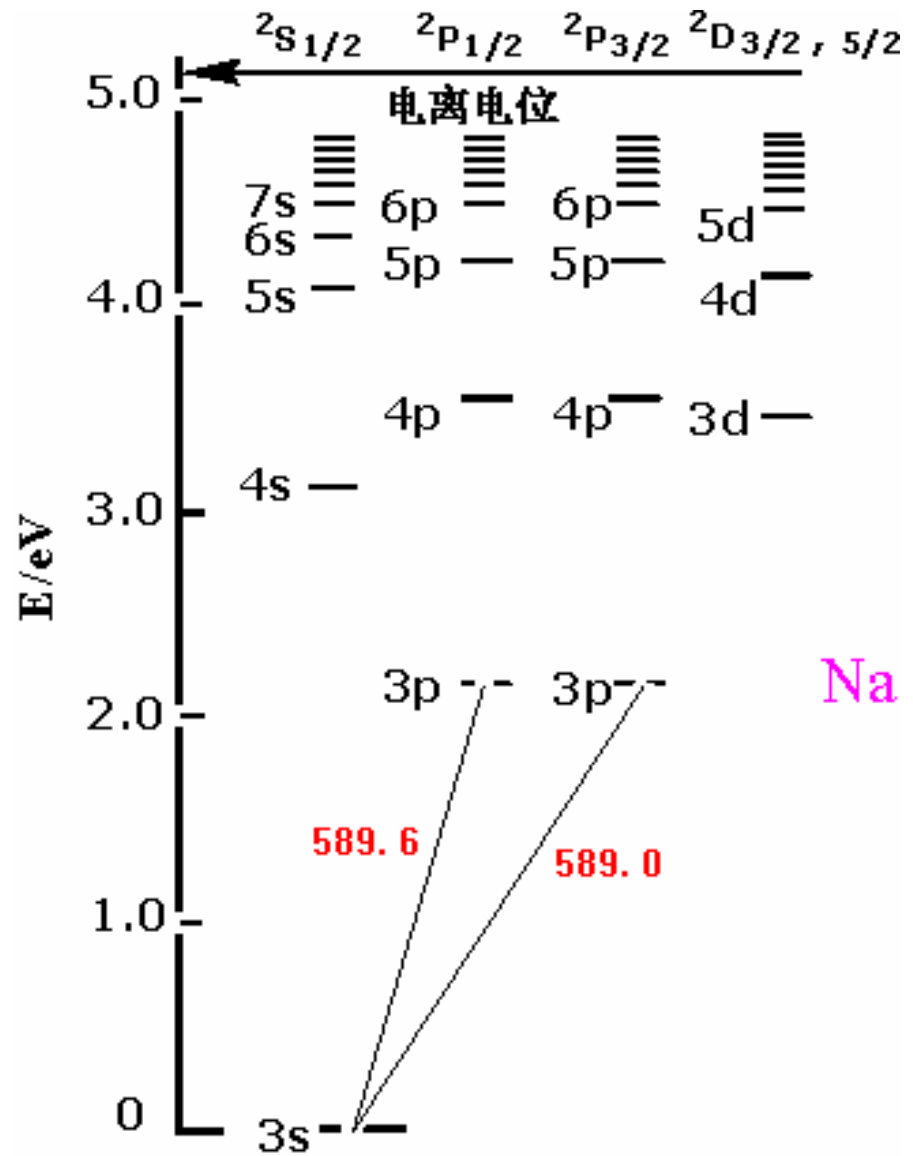


实际上，禁阻跃迁并不是绝对的，只是禁阻跃迁线的概率要比正常跃迁低得多，谱线的强度也要弱得多。



e. 能级图

在光谱学中，把原子中所有可能存在的能级状态及能级跃迁用图解的形式表示出来，这种图称为能级图。



1.2.2. 分子光谱:

在辐射能作用下, 分子内能级间的跃迁产生的光谱称为分子光谱。但分子内部的运动所涉及的能级变化比原子光谱复杂, 一个分子的总能量为:

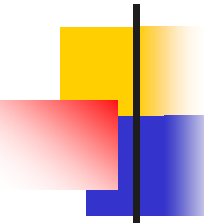
$$E = E_e + E_v + E_r + E_n + E_t + E_i$$

因为在一般的化学实验条件下, 核能 E_n 不发生变化, 分子平动能 E_t , 内旋转能量 E_i 很小, 分子在辐射能的作用下能量的改变 (ΔE) 为:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

对多数分子而言, ΔE_e , ΔE_v , ΔE_r 的值为: ΔE_e 约为1-20eV; ΔE_v 约为0.05-1eV; ΔE_r 小于0.05eV

$$\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$$



由分子中的电子能级、振动能级和转动能级跃迁所产生的光谱分别称为电子光谱、振动光谱、转动光谱。它们所对应的波谱区范围如下：

电子光谱—紫外可见区 (E_e 、 E_v 、 E_r 均改变)

振动光谱—近红外、中红外区 (E_v 、 E_r 改变)

转动光谱—远红外、微波区 (仅 E_r 改变)

因为在分子的电子能级跃迁的同时，总伴随着分子的振动能级和转动能级的跃迁，所以分子的电子光谱（紫外可见光谱）是由许多线光谱聚集的谱带组成的。



1.3 辐射的吸收和发射

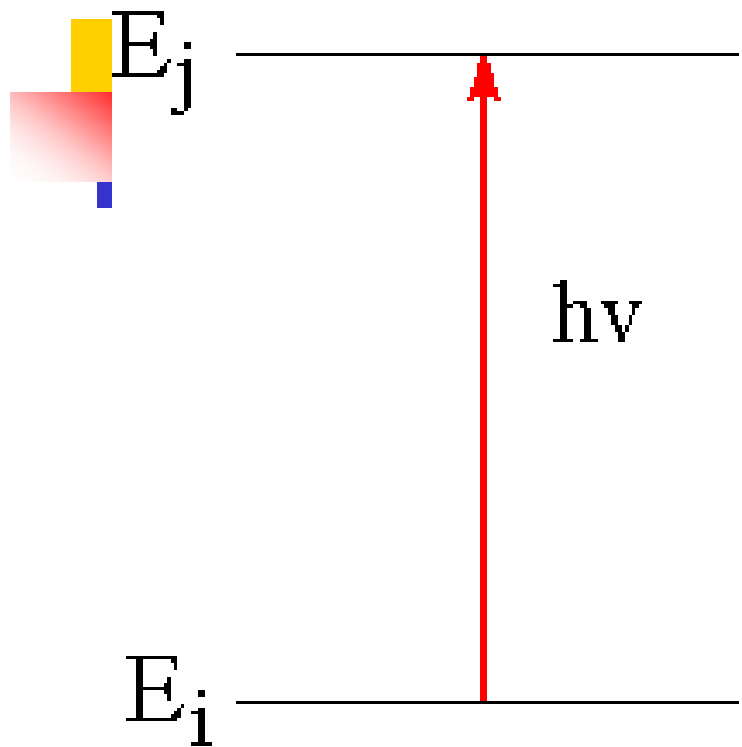
1.3.1. 吸收光谱

当辐射能作用于粒子（原子、分子或离子）后，粒子吸收与其能级跃迁相应的能量，即 $h\nu = E_j - E_i$ ，并由低能态或基态跃迁至较高的能态（激发态），这种物质对辐射能的选择性吸收而得到的光谱称为吸收光谱。

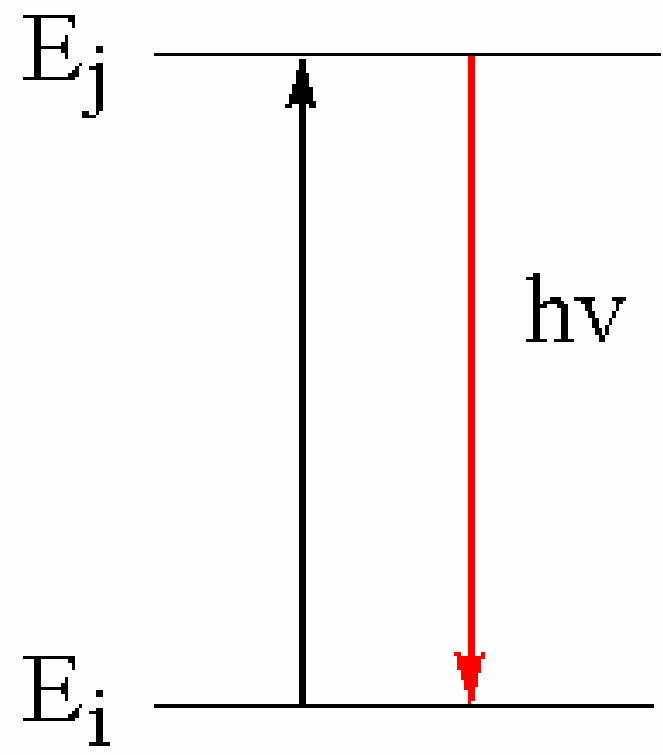


1.3.2. 发射光谱

物质的分子、原子或离子得到能量由低能态或基态跃迁到高能态（激发态），当其由高能态跃迁回到较低能态或基态而产生的光谱称为发射光谱。



发射



吸收

激发态原子的平均寿命为 10^{-8} 秒，即使没有入射辐射的诱导，也要通过自发发射跃迁到较低的激发态或基态，伴随着原子发射光谱的产生，这种跃迁方式称为自发发射跃迁（一般仪器分析中涉及的辐射都是自发辐射）。

某些物质的分子或原子在辐射能（光子）的作用下跃迁至激发态，大多数分子或原子与其它粒子互相碰撞，把激发能转变为热能散发掉；其余的分子或原子以光的形式发射出这部分能量而回到基态。由此产生的光谱称为荧光光谱。荧光光谱实质是一种发射光谱（光致发光）。

荧光 磷光 激光




1.4 光分析法的分类

- 非光谱法：不以光的波长为特征讯号，仅通过测量电磁辐射的某些基本性质的变化的分析方法。
- 光谱法：主要是以光的吸收、发射、散射、荧光、磷光和化学发光等作用而建立的分析方法，通过检测光谱的波长和强度来进行定性和定量分析。



分类方法

- 按能量的方向：吸收、发射、散射等等
- 按波长： γ 、X、紫外、可见、红外、微波、电子自旋共振、核自旋共振（无线电波）
- 按物质类型：原子光谱、分子光谱
- 按外形：线光谱、带光谱、连续光谱

- 
- 线光谱：原子光谱 辐射物质是单个的气态原子
 - 带光谱：分子光谱 带光谱是由许多量子化的振动能级叠加在分子的基态电子能级上而形成的。它们是由一系列靠得很近的线光谱组成，因使用的仪器不能分辨完全而呈现出带光谱。
 - 连续光谱：固体加热至炽热会发射连续光谱，这类热辐射称为黑体辐射。在火焰发射的光谱中，因火焰中存在的凝聚微粒也可能热发射连续背景辐射。被加热的固体发射连续光谱，它们是红外、可见及紫外光区分析仪器的主要光源。



1.5 光学分析仪器

- 典型的光谱仪都由五个部分组成
- 1. 光源； 2. 试样架； 3. 波长选择器（单色器、滤光片）； 4. 检测器； 5. 信号处理器或读出装置。



(一) 光源

- **连续光源:** 广泛应用于吸收和荧光光谱中
 - (气体放电光源) 氙灯、氢灯 紫外可见
 - 氙灯 真空紫外
 - 氙灯 真空紫外、紫外、可见
 - (热辐射光源) 钨丝灯、卤钨灯 可见光区
- **线光源:** 广泛应用于原子吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱中
 - 汞蒸气灯和钠蒸气灯 紫外可见
 - 空心阴极灯和无极放电灯
- **激光光源:** 应用于发射光谱、分子吸收光谱、拉曼光谱、傅立叶变换红外光谱等



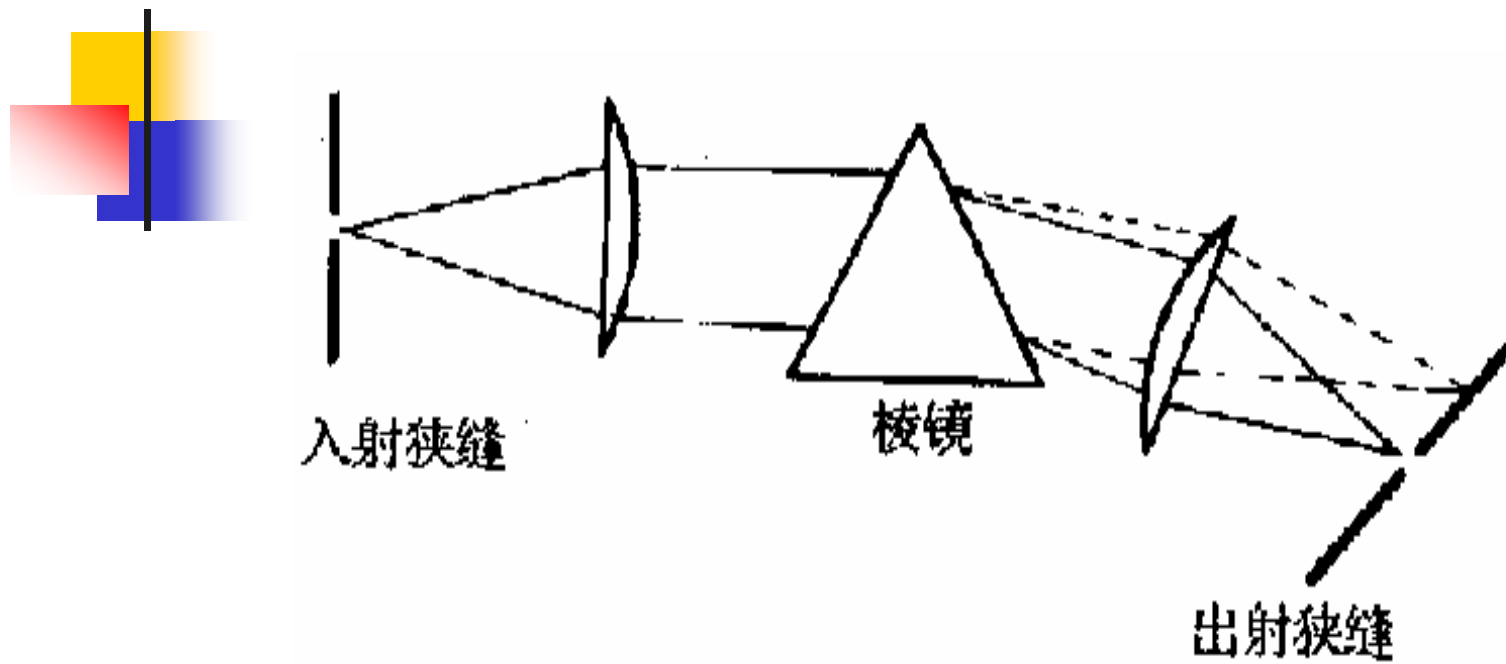
(二) 单色器

- 单色器：是一种把来自光源的复合光分解为单色光，并分离出所需要波段光束的装置。（从连续光源的辐射中选择合适的波长频带）。
- 单色器的主要组成
 - 入射狭缝：限制杂散光进入；
 - 准直镜：把来自狭缝的光束转化为平行光；
 - 色散元件：将复合光分解为单色光；
 - 聚焦透镜或凹面反射镜：将来自于色散元件的平行光束聚焦于出射狭缝上；
 - 出射狭缝：将额定波长范围的光射出单色器。
- 单色器的核心部件是色散元件，通常有：棱镜，光栅。



1. 棱镜

- 根据光的折射现象进行分光的，将复合光分解为单色光。
- 光的折射现象是由于光在两种介质中的传播速度不相同所引起的。当包含有不同的波长的复合光通过棱镜时，由于各种波长的光在棱镜内的折射率不同（波长越长，折射率越小），各种波长的光就可以被分开，这就是棱镜的色散作用。
- 玻璃棱镜比石英棱镜的色散率大，但玻璃强烈地吸收紫外光，在紫外光区无法使用，只好采用石英棱镜。

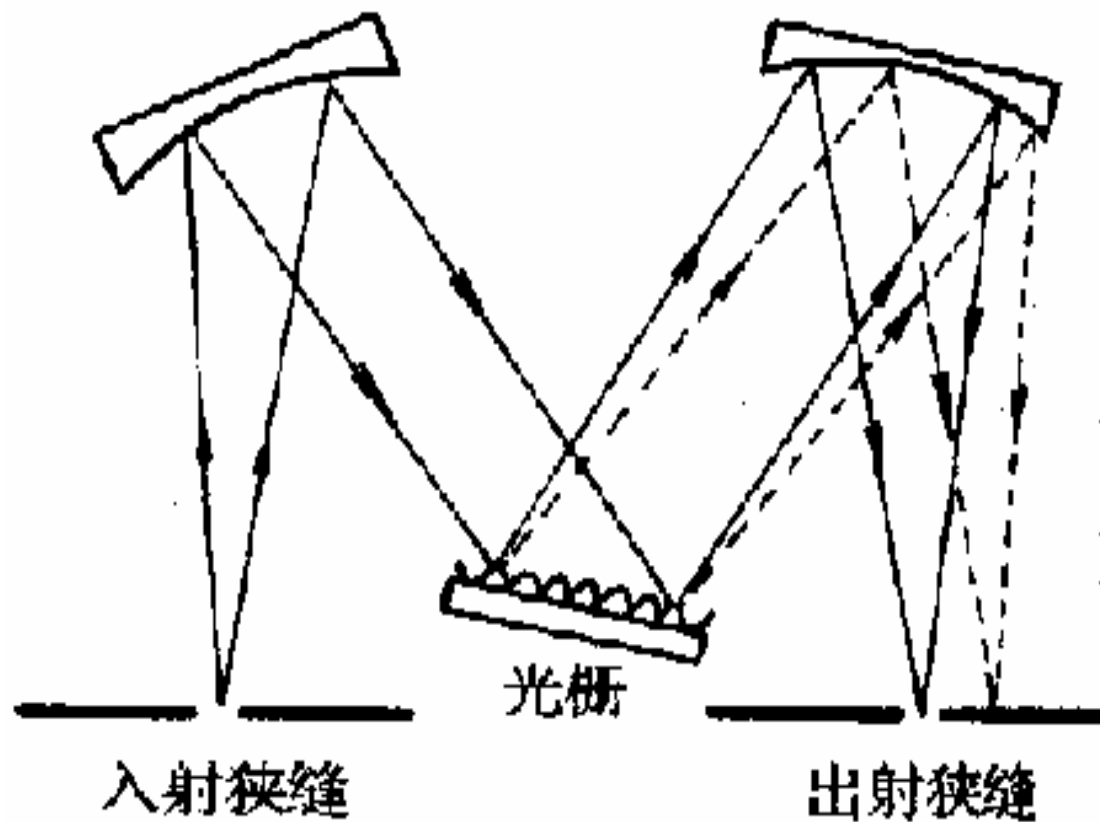
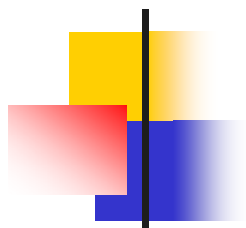


棱镜单色器光路图

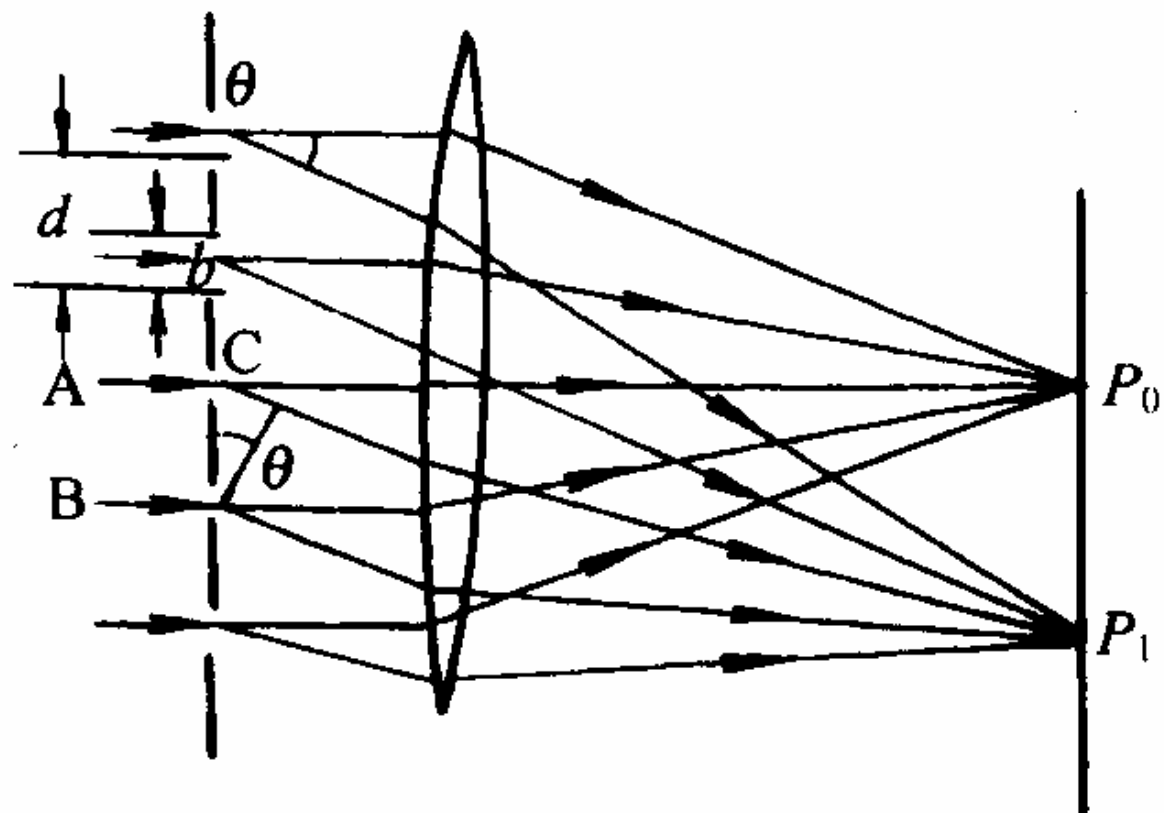
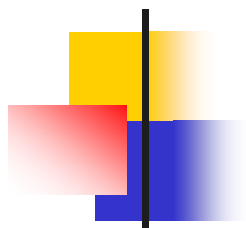


2. 光栅

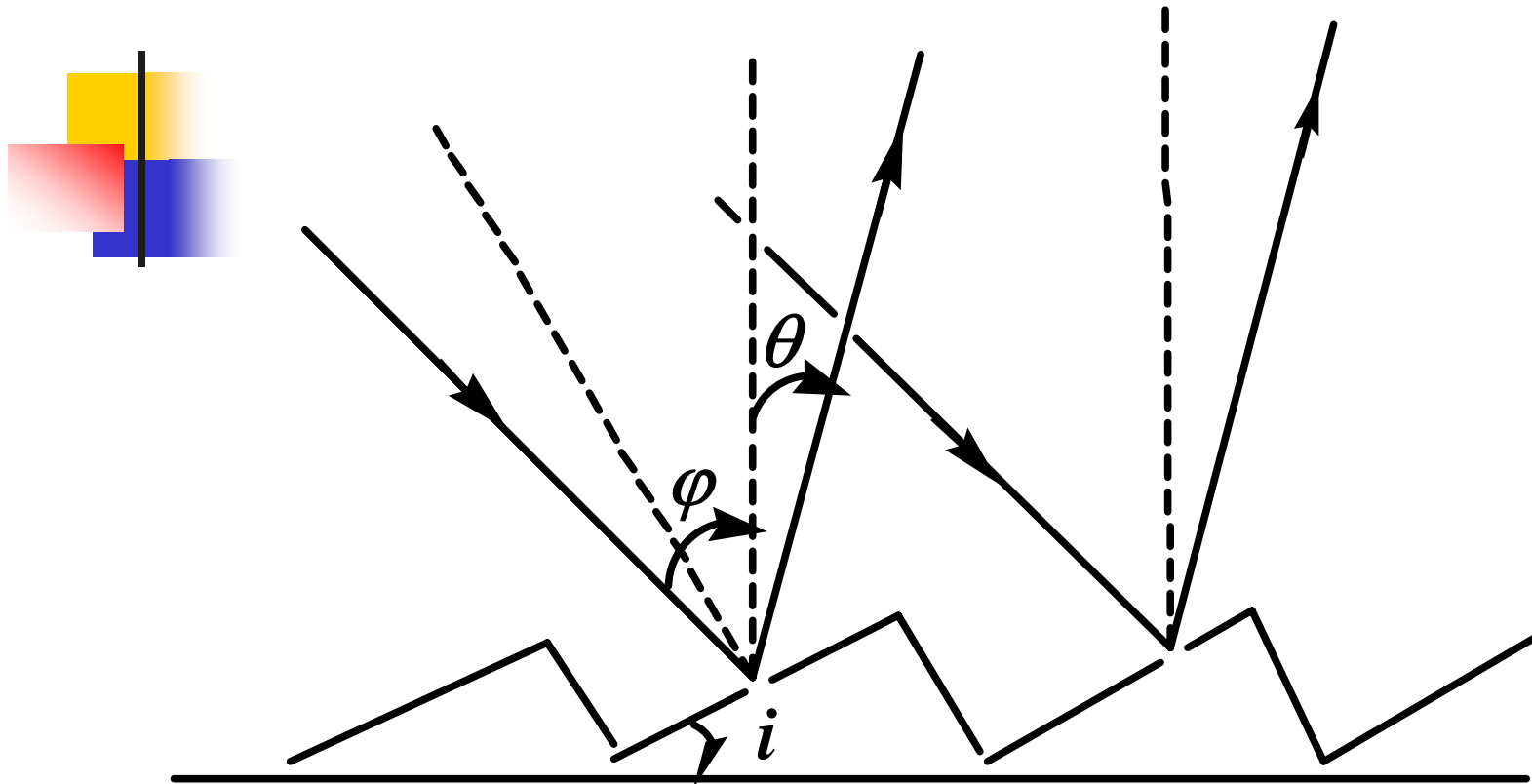
- 光栅是用玻璃片或金属片制成的，其上准确地刻有大量宽度和距离相等的平行线条（刻痕），可近似得将它看成一系列等宽和等距的透光狭缝。
- 光栅分为透射光栅和反射光栅两大类，近代光谱仪主要采用反射光栅作为色散元件。



光栅单色器光路图



透射光栅示意图



闪耀光栅示意图



a. 光栅公式

- 光栅的产生是单缝衍射和多缝干涉联合作用的结果。
- 光栅公式：
$$d (\sin \phi \pm \sin \theta) = n \lambda$$
- ϕ : 入射角 θ : 衍射角 d : 光栅常数 (相邻两刻线间的距离) +: 在法线同侧 -: 在法线异侧 n : 光谱级次, 可取 $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$
- 讨论:
 - (1) ϕ, n 一定时, 不同 λ 的光将有不同的 θ , 即不同波长的光将落在空间的不同位置;
 - (2) ϕ 一定, n, λ 不同, θ 可能相同, 将产生光谱干扰;
 - (3) ϕ 一定, λ 一定, n 不同, θ 不同, 同一波长的光, 光强度被分散。



b. 闪耀光栅（定向光栅）

- 光栅采用定向的方法将衍射的强度集中在某一需要的波长范围内，这就是闪耀光栅。（闪耀角 i ：槽面与光栅平面所成的角度）
- 当 $\phi = \theta = i$ 时，光栅公式变为： $2d \sin i = n \lambda_{b(n)}$
- $\lambda_{b(n)}$ 是 n 级光谱的闪耀波长。 λ_b 周围集中了光能量的80%以上。
- 光栅的适用波长范围：

$$\lambda_{b(n)} = \lambda_b (n=1) / (n \pm 0.5)$$



c. 光学特性

- 角色散率：指两条波长相差 $d\lambda$ 光线被分开的角度。
- 线色散率：指在焦面上波长相差 $d\lambda$ 的两条光线被分开的距离 d_l 。
- 倒线色散率：指在焦面上每毫米距离内所容纳的波长数，单位常用 nm/mm 或 $\text{\AA}/\text{mm}$ 。
- 分辨率：表示仪器分辨相邻两条谱线的能力。

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = nN$$

- 光谱通带： $W = D^{-1} S$
- (W：光谱通带 D^{-1} ：倒线色散率 S：狭缝宽度)



(三) 检测器

- 将辐射能转换为电信号。产生的信号应正比于入射光强度：

$$S = KP + K_D$$

- S是以电流或电压为单位表示的电响应，K是校正灵敏度， K_D 是没有入射光时的暗电流。



光子检测器

光伏太阳能电池（硒光电池）

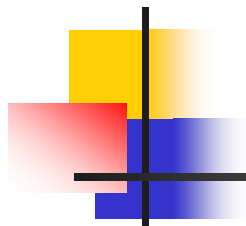
真空光电管

光电倍增管

硅二极管

多道光子检测器

光导电检测器



热检测器

热电偶

辐射热测量计

热电检测器



(四) 信号处理器和读出装置

- 由检测器将光信号转换为电信号后，可用检流器、微安表、记录仪、数字显示器、阴极射线管等等显示和记录结果。