

光谱分析与色谱分析

王彦吉 宋增福 主编

光谱分析与色谱分析

1987.7

化学出版社

北京大学出版社

光谱分析与色谱分析

主编 王彦吉 宋增福

北京大学出版社

新登字（京）159号

图书在版编目（CIP）数据

光谱分析与色谱分析/王彦吉，宋增福主编. 北京：北京大学出版社，1995.
ISBN 7-301-02858-X/O·361

I. 光… I. ①王… ②宋… III. ①光谱分析 ②化学分析-色谱法 IV. ①0433.4
②0657.7

书 名：光谱分析与色谱分析
著作责任者：王彦吉 宋增福
责任编辑：孟广政
标准书号：ISBN 7-301-02858-X/O·361
出 版 者：北京大学出版社
地 址：北京市海淀区中关村北京大学校内 100871
电 话：出版部 2752015 发行部 2752018 编辑部 2752032
排 印 者：黄 强 晏利东 北京海淀农科区划印刷厂
发 行 者：北京大学出版社
经 销 者：新华书店
开 本：787×1092 毫米 16 开本 18.375 印张 459 千字
版 次：1995 年 12 月第一版 1995 年 12 月第一次印刷
印 数：0—1800 册
定 价：23.00 元

前 言

原子光谱分析、分子光谱分析和色谱分析是现代仪器分析的主要组成部分。随着科学技术的发展，光谱分析与色谱分析的应用日趋普及，在许多科技领域中发挥着重要的作用。掌握光谱与色谱分析的原理和实验技术，已成为化学检验工作者必不可少的基础知识和实验技能。据教学实践，我们编写了《光谱分析与色谱分析》这本书。本书还可以作为高等院校分析化学专业学生的参考教材。

全书共四篇：前三篇分十一章，按篇依次介绍原子光谱分析、分子光谱分析和色谱分析；第四篇是实验部分。在编写时兼顾基本原理、技术方法和实际应用等方面的内容，将课堂教学内容与实验教学内容合为一体，为本书独到之处。

参加本书编写的有王彦吉（中国刑事警察学院）、宋增福（北京大学物理系）；还有王景翰、黄树先、宋庆芳、孟品佳、齐宝坤、朱昱、邢丽梅、佟英林（中国刑事警察学院）、汪聪慧、董凤霞（公安部第二研究所）、刘军（北京分析仪器研究所）；全书由王彦吉和宋增福定稿。

北京大学出版社特邀编审孟广政，北京大学出版社编审孙德中为本书的编辑出版付出了辛勤的劳动，特此致谢。

由于编者学识水平和工作经验有限，缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1995年3月于沈阳

目 次

第一篇 原子光谱分析

第一章 原子光谱分析基本理论	(2)
§ 1.1 原子光谱分析概述	(2)
一、原子光谱学的概念	(2)
二、原子光谱分析方法的分类	(3)
§ 1.2 原子结构和光谱项	(3)
一、原子结构	(3)
二、光谱项	(4)
§ 1.3 光谱项的确定和光谱选律	(7)
一、光谱项的确定	(7)
二、光谱项对应的能级	(12)
三、光谱选律	(13)
四、塞曼效应	(14)
第二章 原子发射光谱分析	(17)
§ 2.1 原子发射光谱分析基本原理	(17)
§ 2.2 原子发射光谱分析仪器	(18)
一、激发光源	(18)
二、光谱仪	(24)
三、光谱投影仪	(27)
四、测微光度计	(28)
五、光电直读光谱仪	(29)
§ 2.3 原子发射光谱定性和半定量分析	(30)
一、元素的灵敏线、共振线、最后线及分析线	(30)
二、原子发射光谱的定性分析	(31)
三、原子发射光谱的半定量分析	(33)
§ 2.4 原子发射光谱定量分析	(34)
一、谱线强度与试样浓度的关系	(34)
二、内标法与分析线对	(34)
三、乳剂特性曲线	(35)
四、原子发射光谱定量分析方法	(36)
五、光谱背景的影响及消除	(37)
六、光谱标准样品的制备及要求	(38)
§ 2.5 影响原子发射光谱分析的主要因素	(39)
一、试样蒸发与激发条件的影响	(39)
二、基体效应对谱线强度的影响	(41)
三、光谱载体与缓冲剂的作用	(42)
§ 2.6 原子发射光谱分析的检出限与准确度	(43)

	一、原子发射光谱分析的检出限	(43)
	二、原子发射光谱分析的准确度	(44)
§ 2.7	火焰光度分析	(45)
§ 2.8	原子发射光谱分析的特点和应用	(46)
第三章	原子吸收光谱分析	(47)
§ 3.1	原子吸收光谱分析基本原理	(47)
	一、共振线与特征吸收线	(47)
	二、谱线轮廓与谱线变宽	(47)
	三、积分吸收与峰值吸收	(48)
	四、基态原子数与原子化温度的关系	(50)
	五、测量原子吸收的基本关系式及应用条件	(50)
§ 3.2	原子吸收分光光度计	(51)
	一、光源	(51)
	二、原子化系统	(52)
	三、光学系统	(56)
	四、检测系统	(57)
	五、原子吸收分光光度计的类型	(58)
§ 3.3	原子吸收光谱定量分析方法	(60)
	一、标准曲线法	(60)
	二、标准加入法	(61)
	三、高精密度分析法	(62)
§ 3.4	原子吸收光谱分析的干扰及其抑制	(62)
	一、光谱干扰	(63)
	二、物理干扰	(65)
	三、电离干扰	(65)
	四、化学干扰	(65)
	五、有机溶剂的影响	(66)
§ 3.5	原子吸收光谱分析灵敏度和测定条件的选择	(67)
	一、灵敏度	(67)
	二、测定条件的选择	(67)
第四章	原子荧光光谱分析	(70)
§ 4.1	原子荧光光谱分析基本原理	(70)
	一、原子荧光的类型	(70)
	二、原子荧光光谱定量分析基本公式	(72)
	三、原子荧光光谱的理论分析曲线	(72)
	四、饱和荧光与荧光猝灭	(75)
§ 4.2	原子荧光分光光度计	(75)
	一、激发光源	(76)
	二、原子化系统	(77)
	三、色散及检测系统	(78)
	四、多通道原子荧光分光光度计	(78)

第二篇 分子光谱分析

第五章 紫外及可见吸收光谱分析	(81)
§ 5.1 分子光谱分析概述	(81)
§ 5.2 紫外及可见吸收光谱分析基本原理	(82)
一、紫外及可见吸收光谱的电子跃迁	(82)
二、紫外及可见吸收光谱的吸收带	(84)
§ 5.3 常见化合物的紫外及可见吸收光谱	(85)
一、饱和烃的紫外及可见吸收光谱	(85)
二、不饱和脂肪烃的紫外及可见吸收光谱	(85)
三、芳香族化合物的紫外及可见吸收光谱	(86)
四、芳杂环化合物的紫外及可见吸收光谱	(87)
五、羰基化合物的紫外及可见吸收光谱	(87)
六、含氮化合物的紫外及可见吸收光谱	(88)
七、配位化合物的紫外及可见吸收光谱	(88)
§ 5.4 紫外及可见分光光度计	(89)
一、紫外及可见分光光度计的主要部件	(90)
二、紫外及可见分光光度计的性能指标	(91)
§ 5.5 紫外及可见吸收光谱分析的实验技术	(92)
一、紫外及可见分光光度计的校正	(92)
二、紫外及可见吸收光谱分析测量条件的选择	(93)
三、紫外及可见吸收光谱分析的样品处理	(93)
四、影响紫外及可见吸收光谱分析的因素	(94)
§ 5.6 紫外及可见吸收光谱分析的方法	(95)
一、紫外及可见吸收光谱的定性分析	(95)
二、紫外及可见吸收光谱的定量分析	(97)
§ 5.7 紫外及可见吸收光谱分析新技术	(99)
一、系数倍率法	(99)
二、导数法	(102)
第六章 分子荧光光谱分析	(107)
§ 6.1 分子荧光分析的基本原理	(107)
一、分子能级与电子能级的多重性	(107)
二、荧光的产生	(108)
三、磷光的产生	(109)
四、荧光与分子结构的关系	(109)
§ 6.2 分子荧光参数	(111)
一、分子荧光强度与总荧光量	(111)
二、分子荧光激发光谱和发射光谱	(112)
三、峰位及谱带宽度	(113)
四、分子荧光寿命	(113)
五、斯托克斯位移	(113)

	六、分子荧光偏振与退偏振	(113)
§ 6.3	分子荧光分析仪器	(114)
	一、分子荧光分析仪器的结构及原理	(114)
	二、分子荧光分析仪器类型	(115)
	三、分子荧光分光光度计的校正	(116)
	四、分子荧光分析仪器的维护	(116)
	五、分子荧光测定条件的选择	(116)
§ 6.4	影响分子荧光分析的因素	(117)
	一、温度的影响	(117)
	二、激发光源的影响	(118)
	三、溶剂的影响	(118)
	四、溶液 pH 值的影响	(118)
	五、荧光猝灭剂的影响	(118)
	六、共存物的影响	(119)
	七、散射光的影响	(119)
§ 6.5	分子荧光分析方法	(120)
	一、直接测定法	(120)
	二、间接测定法	(120)
	三、定性分析法	(120)
	四、定量分析法	(121)
	五、导数荧光光谱分析法	(122)
	六、低温荧光光谱分析法	(122)
§ 6.6	分子荧光分析新技术	(123)
	一、激光荧光分析	(123)
	二、时间分辨荧光分析	(123)
	三、同步扫描荧光分析	(123)
	四、胶束增敏荧光分析	(123)
	五、激光喇曼和荧光微探针分析	(124)
§ 6.7	分子荧光分析法的特点和应用	(124)
	一、分子荧光分析法的特点	(124)
	二、分子荧光分析法的应用	(125)
第七章	红外吸收光谱分析	(127)
§ 7.1	红外吸收光谱分析概述	(127)
	一、红外光谱区划分	(127)
	二、红外光谱的表示法	(127)
	三、红外光谱的产生条件	(128)
§ 7.2	分子的振动及吸收峰的强度	(129)
	一、分子振动方程式	(129)
	二、分子振动形式	(130)
	三、分子振动自由度	(132)
	四、基频峰与泛频峰	(133)
	五、吸收峰的强度	(133)

§ 7.3	红外吸收光谱与分子结构	(134)
	一、红外光谱的特征性	(134)
	二、红外光谱的特征区和指纹区	(135)
	三、影响基团频率位移的因素	(137)
§ 7.4	红外分光光度计及实验技术	(139)
	一、红外分光光度计的种类	(139)
	二、红外分光光度计的主要部件	(141)
	三、红外分光光度计的性能	(142)
	四、红外光谱分析试样的制备	(142)
	五、红外光谱仪的特殊附件	(143)
§ 7.5	有机化合物的典型红外吸收光谱	(145)
	一、脂肪烃类	(145)
	二、芳香烃类	(146)
	三、醚、醇和酚类	(148)
	四、羰基化合物	(149)
	五、胺、腈和硝基化合物	(152)
§ 7.6	红外吸收光谱分析方法	(153)
	一、红外光谱解析	(153)
	二、红外光谱定性分析	(157)
	三、红外光谱定量分析	(158)
	四、导数红外光谱分析	(159)
§ 7.7	标准红外光谱图集及其检索	(160)
	一、标准红外光谱图集	(160)
	二、光谱的检索	(162)
§ 7.8	红外吸收光谱分析的特点及应用	(162)
	一、红外光谱分析的特点	(162)
	二、红外光谱分析的应用	(162)

第三篇 色谱分析

第八章	色谱分析基本理论	(165)
§ 8.1	色谱流出曲线及有关概念	(165)
	一、基线	(166)
	二、色谱峰	(166)
	三、保留值	(166)
	四、分离度	(168)
§ 8.2	分配平衡	(168)
	一、分配系数	(168)
	二、分配比	(168)
	三、分配系数与保留值的关系	(169)
	四、分配等温线	(170)
§ 8.3	塔板理论	(171)
	一、塔板理论基本假设	(171)

	二、流出曲线方程	(172)
	三、塔板数	(173)
§ 8.4	速率理论	(174)
	一、范第姆特方程	(174)
	二、涡流扩散偶合理论	(177)
第九章	气相色谱分析	(179)
§ 9.1	气相色谱分析概述	(179)
	一、气相色谱分析方法分类	(179)
	二、气相色谱仪的一般流程	(179)
§ 9.2	气相色谱固定液	(180)
	一、对固定液的要求	(180)
	二、固定液与组分分子之间的作用力	(180)
	三、固定液的特征	(181)
	四、常用固定液类型	(182)
	五、特殊固定液	(185)
	六、固定液的选择	(185)
§ 9.3	气相色谱担体和吸附剂	(187)
	一、担体	(187)
	二、吸附剂	(189)
§ 9.4	气相色谱检测器	(190)
	一、检测器的分类	(190)
	二、检测器的性能指标	(191)
	三、热导检测器	(192)
	四、氢火焰离子化检测器	(194)
	五、电子捕获检测器	(195)
	六、火焰光度检测器	(198)
	七、碱盐离子化检测器	(199)
§ 9.5	气相色谱分析条件的选择	(200)
	一、色谱分离度的影响因素	(200)
	二、载气及其流速的选择	(200)
	三、柱温的选择	(201)
	四、柱长和内径的选择	(202)
	五、固定液配比的选择	(202)
	六、担体的性质及粒度的选择	(203)
	七、进样量	(203)
	八、气化温度	(203)
§ 9.6	气相色谱定性分析	(203)
	一、利用保留值定性	(203)
	二、利用相对保留值和保留指数定性	(204)
	三、利用多柱定性	(204)
	四、利用检测器的选择性定性	(204)
	五、与其他方法结合定性	(204)

§ 9.7	气相色谱定量分析	(205)
	一、峰面积测量法	(205)
	二、定量校正因子	(206)
	三、几种常用的定量计算方法	(206)
§ 9.8	毛细管气相色谱分析	(208)
	一、毛细管色谱柱的分类	(208)
	二、毛细管柱速率理论	(209)
	三、毛细管柱的特点	(210)
	四、毛细管柱的柱性能评价	(210)
	五、毛细管柱色谱系统	(211)
§ 9.9	顶空和裂解气相色谱分析	(212)
	一、顶空气相色谱分析	(212)
	二、裂解气相色谱分析	(213)
§ 9.10	气相色谱-质谱联用技术	(216)
	一、质谱仪的结构和离子化技术	(216)
	二、气相色谱-质谱联用仪的样品导入和接口	(219)
	三、气相色谱-质谱联用的实验技术和解析技巧	(220)
§ 9.11	气相色谱-红外光谱联用技术	(221)
	一、气相色谱-傅里叶红外光谱联用仪	(221)
	二、气相色谱-傅里叶红外光谱数据的采集和处理	(222)
	三、气相色谱-傅里叶红外光谱联用技术的应用	(223)
§ 9.12	气相色谱分析的特点和应用	(224)
第十章	高效液相色谱分析	(225)
§ 10.1	高效液相色谱仪	(225)
	一、输液泵	(225)
	二、进样装置	(227)
	三、检测器	(227)
§ 10.2	高效液相色谱分离原理	(229)
	一、吸附色谱	(229)
	二、分配色谱	(230)
	三、离子交换色谱	(231)
	四、空间排阻色谱	(231)
§ 10.3	高效液相色谱固定相	(232)
	一、液-固色谱固定相	(232)
	二、液-液色谱固定相	(232)
	三、离子交换剂	(233)
	四、凝 胶	(233)
§ 10.4	高效液相色谱流动相	(234)
	一、流动相对分离的影响	(234)
	二、对流动相的要求	(234)
	三、液相色谱分析的溶剂	(234)
	四、流动相的选择	(236)

五、梯度洗脱	(237)
§ 10.5 高效液相色谱的联用技术	(238)
一、高效液相色谱-质谱联用分析	(238)
二、高效液相色谱-红外光谱联用分析	(239)
第十一章 薄层色谱扫描分析	(241)
§ 11.1 薄层吸收光度扫描分析	(241)
一、薄层吸收光度扫描分析的基本原理	(241)
二、薄层色谱扫描仪	(244)
三、薄层吸收光度扫描分析的条件选择	(245)
§ 11.2 薄层荧光光度扫描分析	(247)
一、薄层荧光光度扫描分析的基本原理	(247)
二、薄层荧光光度扫描分析的条件选择	(248)
§ 11.3 薄层色谱扫描的定量分析	(249)
一、薄层色谱扫描定量分析方法的考查内容	(249)
二、外标法薄层色谱扫描定量分析	(250)
三、内标法薄层色谱扫描定量分析	(251)
四、叠加法薄层色谱扫描定量分析	(252)

第四篇 实 验

实验一 原子发射光谱法检测锰钢中的锰、铬和硅	(255)
实验二 原子发射光谱均称线对法半定量分析铅、锡合金	(257)
实验三 ICP 原子发射光谱法测定污水中铜、铅和锌的含量	(259)
实验四 火焰原子吸收光谱法测定水中钙和镁的含量	(261)
实验五 石墨炉原子吸收光谱法测定尿中铬的含量	(263)
实验六 紫外吸收光谱法定性分析苯酚和苯胺	(264)
实验七 紫外吸收光谱法定量分析苯酚	(266)
实验八 分子荧光光谱法定性分析苯系物	(267)
实验九 分子荧光光谱法定量分析奎宁	(268)
实验十 红外分光光度计性能的检验——利用聚苯乙烯红外吸收光谱	(269)
实验十一 红外吸收光谱法定性分析芳香族化合物	(270)
实验十二 填充式气相色谱柱的制备——固定液的涂渍和固定相的装填	(271)
实验十三 程序升温气相色谱法定性分析煤油	(273)
实验十四 气相色谱法分析苯系物	(274)
实验十五 气相色谱法定量分析有机磷农药	(275)
实验十六 气相色谱-质谱联用法定性分析有机混合物	(277)
实验十七 气相色谱-质谱联用法定量分析苯系物	(278)
实验十八 液相色谱法定性分析有机混合物	(280)
实验十九 高效液相色谱法定量分析两种分散染料	(281)
实验二十 薄层色谱扫描法测定两种分散染料	(282)

第一章 原子光谱分析基本理论

§ 1.1 原子光谱分析概述

一、原子光谱学的概念

原子光谱学是研究电磁辐射与组成物质的原子相互作用的科学。它涉及原子的结构、能量状态以及能级间跃迁强度等。原子光谱分析是应用光谱学的一个重要分支，在现代科学技术各个领域均获得了广泛的应用。

在一定条件下，任何元素的原子都具有其特定的结构，它能够发射或吸收具有特征性波长的光谱线；而样品发射或吸收的光谱线的强度则与激发光源或原子化器中被测元素的原子密度有关。所以，原子光谱分析法是利用被测元素的原子对特征波长光谱线的发射或吸收进行定性、定量或结构分析的方法。

光的电磁理论认为光波属于电磁波，光谱是电磁波谱的一部分。电磁波谱按其波长可分为以下的不同区域：

γ-射线	0.0005—0.14nm
X-射线	0.01—10nm
光学区	10nm—500μm
远紫外真空紫外区	10—200nm
近紫外区	200—400nm
可见区	400—760nm
近红外区	760nm—2.5μm
中红外区	2.5—50μm
远红外区	5—500μm
微波	0.5mm—1m
无线电波	>1m

光谱依其外形可分为线光谱，带光谱及连续光谱。线光谱是由气体状态下的原子或离子吸收或发射的光谱，如果是原子所产生的，称为原子光谱，如果是离子产生的，便称为离子光谱。带光谱来源于分子，如在发射光谱分析中，采用的碳电弧在高温下与空气中的氮化合物生成氰分子。当氰分子在电弧中激发后就产生带状光谱，称为氰带。当物质为液态或固态时，在高温激发下就会发射出具有各种波长的光，这种光谱称为连续光谱，例如常见的白炽灯，烧红的铁电极等，它们发射的都是连续光谱。

二、原子光谱分析方法的分类

原子光谱分析这门学科通常包括原子发射光谱、原子吸收光谱以及原子荧光光谱三种分析技术。它们都是根据自由原子在取得外部能量后，产生光的辐射、光的吸收或是荧光辐射的光谱现象进行分析检测的。

原子发射光谱分析是根据被测元素原子或离子被激发后产生谱线的波长及强度进行分析的方法；原子发射光谱通常用火焰、火花、弧光、辉光、激光或等离子体光源激发而获得。发射光谱的波长与原子或离子的能级有关，一般位于近紫外-可见-近红外光谱区。火焰光度分析也是一种原子发射光谱分析。等离子体发射光谱分析和激光显微光谱分析的出现，使原子发射光谱分析获得了新的发展。

原子吸收光谱分析是根据被测元素的游离基态原子对特征光谱线的吸收进行分析的方法，原子吸收光谱一般采用锐线光源（如空心阴极灯），它的波长与原子的共振能级有关，其光谱简单，一般可采用低色散率的光谱仪器。原子吸收光谱分析操作简便，有高的测定精密度和低检出限，因而得到广泛应用。

原子荧光光谱分析是根据被测元素游离基态原子受特征光谱线照射后所产生的荧光进行分析的方法。原子荧光光谱一般要用高强度辐射光源（如高强度空心阴极灯、超高压氙灯或激光束等）激发，它的波长也与原子的共振能级有关。一般位于紫外-可见光谱区。原子荧光光谱对激发光波长的选择性很强，并随激发光强度的增大而增强。由于荧光谱线很少，而又无一般热激发光源的背景辐射，因而可有很低的检出限。

上面介绍了光学光谱区原子光谱分析的几种主要方法，除此之外，属于X-射线光谱区的原子光谱分析也有相应的发射、吸收和荧光光谱法，这些方法与光学光谱区的原子光谱分析法有一定的相似之处。

§ 1.2 原子结构和光谱项

原子光谱学的规律反映了原子的结构和内部运动状态。因此，研究原子结构及其内部运动状态可以解释原子光谱的规律，而正确描述原子结构及其内部运动状态，必须采用量子力学理论。

一、原子结构

在量子力学中，原子中电子的运动状态通常用波函数来描述，而波函数则满足薛定谔方程式。对单电子原子体系，若假定原子核不动而只考虑电子运动，就形成了电子在核外所产生的库仑力场中运动的单粒子体系。若波函数 Ψ 只是电子坐标的函数 $\Psi = \Psi(x, y, z)$ ，则该体系的薛定谔方程为

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0 \quad (1-1)$$

式中， $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ， Ψ 则为波函数， m_e 为电子的质量， E 为电子的总能量， Z 为原子序数， e 为电子电荷， h 为普朗克常数， r 为电子轨道半径，它等于 $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ，求解式 (1-1)

时，常采用球坐标，并把体系的薛定谔方程分解成三个单一函数的常微分方程式，然后分别求其正交归一化的解，可以得到几个描述原子体系的物理量。对单电子简单原子体系的本征能量为

$$E = -\frac{\pi m_e z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (1-2)$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ ，为主量子数，而轨道角动量值为：

$$M'_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-3)$$

式中的 l 为角动量量子数，这个角动量在外磁场方向 (z 轴) 的分量为

$$M'_{l_z} = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (m_l \text{ 为单个电子的轨道磁量子数}) \quad (1-4)$$

薛定谔方程式本身反映不出电子自旋的性质。狄拉克运用相对论运动方程式，得到电子自旋角动量为

$$M'_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (s \text{ 为自旋量子数}) \quad (1-5)$$

同样自旋角动量在外磁场方向的分量为

$$M'_{s_z} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (m_s \text{ 为自旋磁量子数}) \quad (1-6)$$

上述各式中， n, l, m_l, s, m_s ，等为描述原子内部运动状态的各种量子数。也就是说，一般用 n, l, m_l, m_s 四个量子数确定原子中价电子在核外的状态。

原子的状态用电子的状态来表示，对单电子原子状态通常用 n, l, m_l 和 m_s 四个量子数来表示，称作原子的一个微状态。另外还可用一组量子数 n, l, j, m_j 来同样地表示原子的微状态。 n, l 与前组有完全相同的意义，其中 j 是内量子数，它表示为

$$M'_j = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-7)$$

式中 j 亦称为总角动量量子数。 M'_j 是轨道角动量与自旋角动量的矢量和，是电子的总角动量。 $j = |l \pm s|$ (s 是自旋量子数)。由于总角动量在磁场方向也是量子化的，即

$$M'_{j_z} = m_j \frac{h}{2\pi} \quad (1-8)$$

式中 m_j 为总磁量子数，取值为 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j$ 。若用符号 s, p, d, f, \dots 来表示角量子数 (即角动量量子数) l 的值为 $0, 1, 2, 3, \dots$ 的诸状态，通常依次称为 s 轨道， p 轨道， d 轨道， f 轨道 \dots 。对于 n, l 值相同的状态称为原子组态。在原子组态确定的情况下，用二套量子数 n, l, m_l, m_s 和 n, l, j, m_j 表示的原子微状态具有完全相同的结果。例如 s 电子都有两种微状态， p 电子都有六种微状态，如表 1.1 所示。

二、光谱项

对于多电子原子体系，目前尚无法精确求解描述其运动状态的薛定谔方程。因此，只能采用单电子近似的方法描述多电子原子中各电子的运动状态，并以这些电子的状态来代表原子的状态。

在没有外界影响的情况下，一个微观粒子的运动或若干微粒运动的体系，其总角动量是

保持不变的，这就是角动量守恒原理。

表 1.1 s 电子和 p 电子的微状态

电子	用 l, m_l, m_s 表示			用 l, j, m_j 表示		
	l	m_l	m_s	l	j	m_j
s	0	0	$+\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
p	1	0	$+\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
	1	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
	1	+1	$+\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$+\frac{3}{2}$
	1	+1	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$
	1	-1	$+\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$
	1	-1	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$

当原子中只有一个电子时，虽然可以粗略地认为它的轨道角动量和自旋运动角动量是彼此独立的，各保持恒定不变。但是严格说来，两个运动产生的磁矩间会有一定相互作用，因此两个运动的角动量都稍有改变，只是它们的总角动量始终保持恒定而已。

当原子核外有多个电子运动时，由于静电作用，各电子的轨道运动必然发生影响，因而个别电子的角动量就很难确定，但是电子轨道总角动量保持不变。同样，由于静电作用，个别电子的自旋角动量也是不确定的，但是总自旋角动量也是恒定不变的。另外，轨道角动量和自旋角动量彼此之间也不是完全独立的，它们还会进一步发生作用，组合成总角动量，并且在某一方向上有恒定的总角动量的分量。这样由角动量间相互作用得到一个确定的总角动量的组合方式，常称为角动量的耦合。

角动量耦合存在两种方式，一种是将每个电子的轨道运动角动量和自旋运动角动量组合得到每个电子的总角动量 \vec{j} ，然后将各电子的总角动量再组合得到原子的总角动量 \vec{J} ，这种组合方式称为 $j-j$ 耦合；另一种组合方式是先分别将各电子的轨道运动角动量组合起来得到原子的总轨道角动量 \vec{L} ，再将各电子的自旋运动角动量组合起来得到原子的总自旋角动量 \vec{S} ，然后再将 \vec{L} 和 \vec{S} 组合得到原子的总角动量 \vec{J} ，这种组合方式称为 $L-S$ 耦合。本书只限于讨论 $L-S$ 耦合。

1. 轨道角动量的耦合 单个电子的原子的轨道角动量，可用式 (1-3) 来描述。但是，对于多个电子的原子来说，每一个电子都有自己的轨道角动量，而且各个电子的轨道角动量存在相互的影响。这种影响，一般大于同一电子的轨道角动量与自旋角动量的相互影响。因此，在描述复杂原子的状态时，要先求出电子的总轨道角动量。根据矢量模型计算法则，电子总轨道角动量为

$$M'_L = \sum_i M'_l \quad (1-9)$$

式中, M'_L 为某一电子的轨道角动量。由于 M'_L 也是量子化的, 故可表示为

$$M'_L = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-10)$$

式中, L 为原子的总轨道角动量子数, 其数值可用各个电子的轨道角动量 (l) 表示。对于两个电子的原子, 其总轨道角动量子数为 $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ 。例如组态 $p^1 d^1$ 的两个电子角量子数分别为 $l_1 = 1, l_2 = 2$, 则 $L = 3, 2, 1$, 即 M'_L 有三种不同的数值 (见图 1.1)。对于多个电子的原子, 应先将其中两个电子的角动量耦合, 再与第三个电子角动量耦合, 以此类推。电子总轨道角动量在磁场方向的分量为

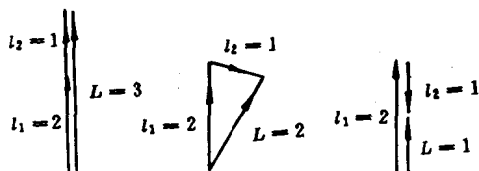


图 1.1 轨道角动量的耦合

$$M_{Lz} = M_L \frac{h}{2\pi} \quad (1-11)$$

式中, M_L 为轨道角动量的磁量子数, 取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ 。这个磁量子数共有 $2L + 1$ 个数值, 它反映了能级在磁场中分裂的数目。

2. 电子自旋角动量的耦合 轨道角动量

耦合的结论可以用于自旋角动量的耦合, 在多电子原子中, 各个电子的自旋角动量矢量和就是原子的总自旋角动量, 即

$$M'_S = \sum_i M_{S_i} \quad (1-12)$$

并且 M'_S 的绝对值必须满足下式

$$M'_S = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-13)$$

式中, S 为原子的总自旋量子数, 对 N 个电子体系 S 的取值为

$$S = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2} - 2, \dots, \frac{1}{2} (N \text{ 为奇数}) \text{ 或 } 0 (N \text{ 为偶数})$$

例如, 对于两个电子体系, $N = 2$, 则 S 取值为 1 和 0; 当 $N = 3$ 时, S 取值为 $3/2$ 和 $1/2$; 而 $N = 4$ 时, S 取值为 2, 1 和 0。总自旋角动量在磁场方向的分量为

$$M'_{S_z} = M_S \frac{h}{2\pi} \quad (1-14)$$

式中, M_S 为总自旋磁量子数, 其数值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm S$ (如 S 为整数), 或 $\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \dots, \pm S$ (如 S 为半整数)。这个自旋量子数共有 $2S + 1$ 个数值, 它反映了电子自旋引起的能级分裂, 称为光谱的多重性 (精细结构)。

3. 原子总角动量的耦合 在 $L-S$ 耦合中, 原子总角动量是由总轨道角动量 M'_L 和总自旋角动量 M'_S 耦合得到, 即

$$M'_J = M'_L + M'_S \quad (1-15)$$

并且 M'_J 的绝对值必须满足下式

$$M'_J = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-16)$$

式中, J 为原子的总角动量子数, 或称为内量子数, 取值为 $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ 。当 $L \geq S$ 时, J 可取 $(2S + 1)$ 个值, 当 $L < S$ 时, J 可取 $(2L + 1)$ 个值。例如, $L = 2, S = 3/2$