

分光光度法

陈国珍編著

科学出版社

54.6463
286

分光光度法

陈国珍編著

科学出版社

24.6463-28

內 容 簡 介

分光光度法的使用范围较广泛,遍及可见光、紫外光和红外光区,不仅在分析化学上能够不必经过分离手续同时测定数种组分,而且可以测定复杂的有机物质及研究化合物的结构和化学反应的机理。

本书阐述了分光光度法的原理、仪器构造和应用,对于光的吸收本质、吸收光谱与化合物结构的关系、吸收定律、分光光度法的准确度、混合物的分析、分光光度计的组成部分及各种类型的分光光度计的构造,以及分光光度法对于无机化合物和有机化合物分析的应用等都作了较详细的介绍。本书可以作为高等学校分析化学及有机化学专门化的参考书,也可供有关研究单位及工厂的化学工作者参考之用。

分 光 光 度 法

陈国珍编著

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街117号)

北京市书刊出版业营业登记出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

*

1961年6月第一版

书号:2354 字数:113,000

1961年6月第一次印刷

开本:787×1092 1/27

(京)0001—9,000

印张:5 11/27

定价:0.60元

目 录

第一章 緒言	1
比色法与分光光度法	1
分光光度法早期工作簡介	2
分光光度法近年来的发展及其在祖国社会主义建設中的作用	3
分光光度法的術語	7
文献	8
第二章 吸收的本質	10
原子的发射光譜和吸收光譜	10
分子的轉动吸收光譜	11
分子的振動-轉动吸收带	12
分子的电子吸收带	15
发色团和共軛基	16
文献	16
第三章 吸收的定律	17
布給定律	17
比耳定律	18
布給-比耳定律的真实性的因素	19
影响布給-比耳定律的因素	19
吸收带的总强度	28
在低溫測定吸收光譜带	28
文献	29
第四章 分光光度法的准确度	31
色散系統	31
稜鏡的选择	32
杂散光	35
单色器和光度計的排列成一直綫	38
吸收池	39
目測分光光度法	39
光电分光光度法	41

照相式分光光度法	42
文献	44
第五章 混合物的分析	45
混合物組分的吸收帶不相重迭	45
混合物組分的吸收帶相互重迭而能遵从比耳定律	46
混合物組分的吸收帶相互重迭而不遵从比耳定律	47
混合物中含有未知吸收帶的組分	50
文献	52
第六章 分光光度計的組成部分	53
紫外光和可見光的光源	53
紅外光的光源	54
稜鏡的材料	55
稜鏡和光柵的裝置	56
接受器和光度設備	58
光电管	59
障层光电池	61
紅外光的接受器	62
紅外光接受器的电流的放大	64
吸收池	65
溶剂	67
文献	69
第七章 光电分光光度計	71
单光束非記錄式的光电分光光度計	71
双光束筆錄式光电分光光度計	74
文献	78
第八章 紅外光分光光度計	79
单光束非記錄式的紅外光分光光度計	79
双光束筆錄式的紅外光分光光度計	82
双光束紅外光分光光度計的优缺点	85
紅外光分光光度計的調节和校准	85
文献	88
第九章 照相式分光光度計	89
具有可調节的光閘的光度計(希尔格-斯別克型光度計)	89
扇形板光度計	90
快速照相式分光光度法	91

等黑度点的求出	91
对数范动輪干板移动技术	94
照相式分光光度法和光电分光光度法的比較	94
文献	95
第十章 目测分光光度計	96
希尔格-納丁型目测分光光度計	96
康尼-馬坦斯型目测分光光度計	98
韦格特型目测分光光度計	99
目测分光光度計的使用	99
文献	100
第十一章 分光光度法对于无机化合物分析的应用	101
可見光区多組分的分析	101
差示分光光度法	104
差示分光光度法的应用	106
紫外光区单組分无机物的測定	107
紫外光区多組分混合物的分析	110
紅外光区无机物的分析	111
文献	112
第十二章 吸收光譜和有机化合物結構的关系与分光光度法	
对于有机化合物分析的应用	115
紫外光、可見光吸收光譜和有机化合物結構的关系	115
紅外光吸收光譜和有机化合物結構的关系	122
吸收光譜用于有机化合物的鑑定和新化合物結構式的确立	126
吸收光譜用于有机化合物中杂质的測定	128
多組分有机化合物的分析	129
紅外光分光光度法用于六氯环己烷立体异构物的測定	130
分光光度法对于聚合物的应用	131
分光光度法用于葯物有效成分含量的測定	133
分光光度法对于維生素的应用	136
文献	137
附 录	139

第一章 緒 言

比色法与分光光度法

当可見光或可見光区以外的其他电磁辐射通过任何均匀透明的介质时,一部分在表面上散射,一部分在内部散射,一部分在表面上反射,另外一部分被介质所吸收。被吸收的辐射可能转变为热能,或转变为波长較长的螢光或磷光。

光的吸收作用已长期被应用于分析化学上。最初是通过某些离子和无机試剂所形成的有色物质,用目测比色法来测定这些离子的含量。例如用硫代氰酸鉀来测定試样中微量的鉄,用奈斯勒試剂测定水样中的氨。所采用的是简单的比色管或杜莫氏比色計。

自 1884 年伊林斯基 (Ильинский) 首先指出 α -亚硝基- β -萘酚与鈷离子生成紫紅色沉淀,1905 年楚加耶夫 (Чугаев) 指出,丁二肟与鎳离子生成鮮紅色沉淀之后,有机試剂大量应用于分析化学上。这是因为許多金属离子能够和許多有机試剂形成絡合物,因而影响了原来的有机試剂的发色系統,所以发生了显著的顏色改变,自导入有机試剂之后,比色法的应用突飞猛进,应用很广。大多数的阳离子和阴离子都可以用比色法进行测定,并且不再局限于个别离子的测定,而发展为系統分析。例如在硅酸盐岩石的系統分析^[1],除鈣离子外其他成分均用比色法测定。此外,土壤^[2]、植物物质^[3]和金属^[4]也都建立系統的比色测定。

重量分析法和容量分析法通常应用于常量分析,待測物质的含量一般不低于万分之一。比色法通常应用于微量分析,待測物质的含量可低到一千万分之一以下,一般应用范围为一千万分之一至百分之一。許多比色法在待測物质含量为 1 微克时,准确度約为 5—10%。

如采用光电池来代替眼睛进行比色测定,即所谓光电比色法,灵敏度有所提高。桑德尔 (Sandell)^[5] 提出比色法的灵敏度以在单位面积的平底吸收池中能够检查出的离子的最少量来表示,以微克/厘米² 为单位,桑德尔所著书中载有各种金属离子的一些有色反应的目测比色法和光电比色法的灵敏度。光电比色法的灵敏反应的灵敏度通常在 0.001—0.01 微克/厘米² 之間。在吸收带相当寬大而不在眼力最灵敏的波长范围时,光电比色法的灵敏度比目测比色法約大 5 至 10 倍。

如果采用了适当的光源、适当的稜鏡和适当的接受器,那末观察范围便不再局限于可見光区,而扩展到紫外光区和紅外光区。这样,我們便掌握了一个强有力的精密的方法——分光光度法。由于采用了稜鏡,所通过的光虽不能說是单波长光,但波长范围很窄,对于混合物中几个組分的測定常常不必加以分离,而在几个不同的波长測定混合物的光密度,便能够計算出各个成分的含量。許多动物和植物中所含的組分,用化学方法不容易分离和測定它們的含量。但这些組分具有其特殊的吸收光譜,利用分光光度法測繪吸收光譜,便可以鑑定它們的存在。在某些选定的波长測定这些試样的光密度,常可容易地測定这些組分的含量。在这些方面,分光光度法表現了高度的优越性,是比色法所不及的。

分光光度法早期工作簡介

吸收光譜的最早观察記錄是布儒斯特 (Brewster) 于 1833 年所进行的,至于紫外光区的最初系統工作似是密勒 (Miller)^[6] 所进行的。密勒采用石英摄譜仪測定一百多种物質的吸收情况,并指出吸收的情况不仅和物質的集团态有关,而且和它們的原子或分子的性質有关。

哈脫萊 (Hartley)^[7] 对密勒所用的仪器加以改进,用照相机記下各种溶液在不同波长停止透光时的厚度,并以溶液的厚度和波长为座标繪成曲綫,这些曲綫表現了吸收带的特性。所記錄的吸收峯的波长是很可靠的,但光的強度的准确度并不高,并且两个

不同物質的吸收曲線不能加以比較，除非它們的測定條件是完全一致的。

根據許多這一類的吸收光譜，貝利 (Baly)^[8] 等發現吸收光譜相類似的有機物，它們的結構亦相類似，而且應用這個關係可以說明一些化學方法所不能說明的分子結構的問題。

初期所測定的大多數是結構較為複雜的物質，這是初期工作的一個缺點。亨利 (Henri) 等^[9] 對簡單的有機化合物進行系統研究，他在同一干板上先後拍攝等長度 l 的溶劑 (時間為 t_0) 和溶液 (時間為 t) 的光譜，求出兩個光譜黑度相等的波長。如透過溶劑和溶液的強度分別為 I_0 和 I ，則在這些波長

$$I_0 t_0^n = I t^n$$

$$d = \log_{10} \frac{I_0}{I} = n \log_{10} \left(\frac{t}{t_0} \right)$$

此法的準確度雖比不上現代的分光光度法，但比起上面所述的“相當厚度法”卻有很大的改進。亨利等以克分子消光系數和波長為座標繪成吸收光譜。

亨利的工作表明了一個化合物的吸收光譜並不是整個分子的特徵，僅是分子中某一個基團的特徵。例如，簡單的酮類都有一個吸收峯在 2700 至 3000 Å 之間，強度約為 15。所有酮類化合物的吸收曲線形狀相似，不過，隨著分子量的遞增，吸收峯朝着長波長的方向移動，其強度也隨之增加。其他基團也有同樣的情況。亨利把魏特 (Witt) 於 1876 年用於有色物質的“發色團”一詞推廣到任何具有特殊吸收帶的基團上去。

根據早期工作的結果，已能夠對有機物質的結構加以初步解釋。根據所測繪的吸收光譜，結合着化學物質和物理性質，能夠對有機物進行鑑定。這對複雜物質如維生素及激素等的鑑定有很大的幫助^[10]。

分光光度法近年來的發展及其在祖國社會主義建設中的作用

隨著分光光度計性能的改進和提高，分光光度法在十餘年來

有显著的发展。首先表现在可见光区多组分的分析,如铈和镨^[11]、铈和钼^[12]、钼和镍^[13]、钼和镨^[14]、钼和钒^[15]、亚铁和铁^[16]、铜钴和铁^[17]、以及稀土元素混合物^[18]中数种元素的同时测定。

近年来建立了不少新的分析方法,在紫外光区以分光光度法测定微量物质,虽无色的溶液也可进行分光测定。因干扰离子较少,收效颇大。例如,硫的乙醇溶液^[19]、硒的浓硫酸溶液^[20]、碲的溶胶^[21]在紫外光区有特有的吸收峰,可以测定微量的硫、硒和碲。汞、铅等离子与 CNS^- 离子组成的络合物^[22,23],铋离子与 Br^- 离子组成的络合物^[24],铈离子与 I^- 离子组成的络合物^[25],及铁离子与 SO_4^{2-} 离子组成的络合物^[26]等在紫外光区呈现吸收峰,可用以测定上述离子。

有机试剂和许多金属离子虽组成有色溶液,但为了避免其他离子的干扰,常在紫外光区测定,例如钼离子和邻苯三酚所组成的络合物^[27]、铁离子和乙二胺四乙酸所组成的络合物^[28]等。

此外,在紫外光区和可见光区配合测定,可使应用范围扩大,因而可应用于多组分混合物的测定。例如钒、钼、钨的混合物以过氧化氢为试剂^[29],铜、钴、镍的混合物以二乙基二硫代氨基甲酸为试剂^[30],分别在紫外光及可见光区测定。

红外光分光光度法也曾应用于无机化合物的分析,尤其是阴离子的测定^[31]、气体氯化硼的分析^[32]和重水的分析^[33]等。

紫外光应用于复杂的有机化合物的测定具有重要意义,例如维生素甲^[34]、青霉素^[35]及其他许多种药物成分的测定。对于这些复杂的有机化合物,使用紫外光分光光度法可不必经过繁复的分离手续而可容易地测定。

对于有机化合物的结构的研究而言,紫外光区和红外光区分光光度法所得的吸收光谱是非常重要的。各种不同的发色团呈现不同的吸收峰,不同的同分异构体具有不同的吸收光谱,由吸收光谱可以检查少量的杂质,可以鉴定复杂的有机化合物,可以帮助认识未知化合物所含的发色团和发色团之间的关系,对于新化合物结构的研究和结构式的确立有很大的作用。维生素乙的结构的研究

究便是一个显著的例子^[36]。

分光光度法对于高聚物的研究 also 具有重要意义，单体和聚合体的吸收光谱不同，因而根据吸收光谱可以进行聚合体和单体混合物的分析。聚合的型式不同，所得聚合物的吸收光谱也不同，因此，吸收光谱可作为研究聚合反应机理的有力根据。

经过近年来的发展与提高，分光光度法在分析工作和科学研究上已成为重要的方法，光电分光光度计已成为分析工作和科学研究工作的一个有力武器。在分析工作上，对于矿物、合金、工业原料和成品中微量杂质的测定，分光光度法因有不繁复的分离手续而一次测定数种组分的可能，具有多快好省的优越性，这在祖国社会主义建设的大跃进时代，大量的地下资源、工业原料和产品急待分析，分光光度法将起一定的作用。与其他方法如光谱分析、极谱分析、络合滴定、化学分析等相配合来完成这些艰巨的任务。

在制药工业、人造橡胶工业、人造纤维工业及石油工业上，红外光分光光度法有显著的作用。它可容易地鉴定许多复杂的有机化合物组分的存在并测定其含量，例如测定石油分馏物中环己烷的含量^[37]及测定聚合物中残余的单体的含量^[38]。在橡胶工业中，可用红外光分光光度计辨别天然橡胶中不同的聚异戊二烯的几何异构体^[39]，在人造橡胶工业中测定丁二烯及异戊二烯的 1,4 加成和 1,2 加成的比例，并研究有利于 1,4 加成的工作条件^[40]。在人造纤维工业中可以鉴别人造纤维中的尼龙 66 的异分子聚合物^[41]。在某些有机试剂生产过程中可作为控制生产的分析，例如五氯酚的生产制备^[42]。

在分析化学的研究工作上，分光光度法常用以研究各种离子和试剂所组成的络合物的吸收光谱，进一步建立新的快速而准确的分析方法，以便更多快好省地分析各种试样。在有机化学的研究工作上，在判断未知化合物的结构，在研究有机化学反应的机理，分光光度计是一个不可缺少的工具。在化学反应机理的研究方面，分光光度法可用于互变异构现象的研究、化合物的分解和缩合反应的研究等。

在社会主义建設中,工农业突飞猛进,科学文化工作也必随之飞快前进。为了提高科学技术水平,学习先进的科学原理,掌握先进的科学技术,将是一个重要的工作。分光光度法具有显著的优越性,可用于許多的生产部門和科学研究工作;在祖国社会主义建設事业中将起一定的作用。以往因分光光度計过于昂貴,置有这项设备的单位不多,但近年来增置的架数不少。在 1958 年大跃进以来,有些单位已試制出可見光及紫外光光电分光光度計,大型、中型石英摄譜仪,1959 年并試制紅外光分光光度計。預計在不久的将来,分光光度法将更加广泛地应用,在社会主义建設事业中将

表 1 分光光度法

术 語		
公共与其他分析工作者协会	布 洛 德	美 国 标 准 局
入射光强度		
透射光强度		
透射或透射比 (transmission或 transmittance)	透 射 比 (transmittance)	透 射 比 (transmittance)
光密度或消光 (optical density或 extinction)	吸 光 (absorbance)	吸 光 (absorbance)
消光系数 (extinction coefficient)		吸 光 率 (absorbance index)
比消光系数 (specific extinction coefficient)	吸 收 系 数 (absorptivity)	吸 光 指 数 (absorbance index)
克分子消光系数 (molecular extinction coefficient)	克分子吸收系数 (molar absorptivity)	克分子吸光指数 (molar absorbancy index)
吸 收 系 数 (absorption coefficient)		
吸 收 指 数 (absorption index)		

起更大的作用。

分光光度法的術語

分光光度法的術語,數量多而且混淆不清,在閱讀文獻和書籍時常覺得困難,這對分光光度法的学习有很大的妨礙。許多文獻上的觀測結果,現在看來是沒有價值的,因為作者並沒有清楚地說明他們所觀測的是什麼。例如,在某一文獻上僅載明“吸收係數”一詞,而沒有記載詳細的實驗手續,人們並不明白在這篇文獻里,這一個術語所表示的是什麼,因為在分光光度法上吸收係數的意義的術語和符號

符 号	定 义		备 註
	文 字 說 明	符 号 說 明	
I_0			
I			
t 或 T	透射光与入射光的比率	$t = \frac{I}{I_0}$	
d 或 E	透射比的倒数的普通对数	$E = \lg_{10}\left(\frac{1}{t}\right) = \lg_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$ 或 $I = I_0 10^{-d}$	
K	单位光程长度的光密度	$K = \frac{d}{l}$ 或 $I = I_0 10^{-KI'}$	
k 或 E	单位光程长度和单位浓度的光密度	$k = \frac{d}{Cl}$ 或 $I = I_0 10^{-kCl}$	
ϵ	浓度为1克分子/升的比消光系数	$\epsilon = \frac{d}{Cl}$	
μ	透射比的倒数的自然对数	$\mu = \lg_2 \frac{I_0}{I}$ 或 $I = I_0 e^{-\mu l}$	分析化学不常用
k' 或 k	吸收系数乘波长被 4π 除	$k = \frac{\mu \lambda}{4\pi}$ 或 $I = I_0 e^{-4\pi k l / \lambda}$	分析化学不常用

义并没有统一而是混淆不清的。凯沙(Kayser)^[42]企图把分光光度法的术语整理划一,訂下了一套术语集,在他所著的光谱手册里贯彻使用。但不幸地是他所制订的“吸收系数”一词的意义和本生(Bunsen)与罗斯柯(Roscoe)^[43]所首创而为一般人所采用的意义不同,因而使用不便。

随着分光光度法的观测技术的提高,术语的混乱的可能性愈大,而采用标准术语的要求也愈迫切。1924年普里斯特(Priest)曾向美国光学学会提出一草案企图解决这个问题^[44],但这个命名法与亨利所采用的不同。亨利是对有机化合物的吸收光谱作系统的定量研究的第一人,他的命名法已为其他工作者广泛采用,并被国际标准数据表所采用(1929)。1942年公共与其他分析工作者协会制订了一套通用的符号^[45],和亨利的大致相同。以后,美国还推荐了两种命名法,一种为布洛德(Brode)^[47]在1949年所建议而为应用光谱学命名委员会于1952年所推荐的^[48]。另外一种为美国标准局所推荐的。

对于分光光度法的英文术语、中文术语和符号,到目前为止还不够完善和统一,而且相当混乱,在阅读文献时应加注意。现在将一般较常用的三种命名法(公共与其他分析工作者协会,布洛德,美国标准局)和常用的符号,以及它们的定义列于表1。

文 献

- [1] Hedin, R., "Colorimetric Methods for Rapid Analysis of Silicate Materials", Proc. No. 8, Swedish Cement and Concrete Institute, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1947.
- [2] Reitemeier, R. F., *Anal. Chem.*, **15**, 393 (1943).
- [3] Parks, R. Q., Hood, S. L., Hurwitz, C., Ellis, G. H., *Anal. Chem.*, **15**, 527 (1943).
- [4] Haywood, F. W., Wood, A. A. R., *Metallurgical Analysis*, Hilger, London, 1944.
- [5] Sandell, E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience, 1950, p. 648.
- [6] Miller, W. A., *J. Chem. Soc.*, **17**, 59 (1862—4).
- [7] Hartley, W. N., *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.*, **3**, 93 (1883).
- [8] Baly, E. C. C., *Spectroscopy*, Longman, London, 1927.

- [9] Henri, V., Etudes de Photochimie, Gauthier-Villars, Paris, 1919.
- [10] Woodrow, J. W., *Phil. Mag.*, **5**, 944 (1923).
- [11] Ikenberry, L., Martin, J. L., Boyer, W. J., *Anal. Chem.*, **25**, 1340 (1953).
- [12] Ayres, G. H., Tuffy, B. L., Forrester, J. S., *Anal. Chem.*, **27**, 1742 (1955).
- ✓ [13] Whealy, R. D., Colgate, S. O., *Anal. Chem.*, **28**, 1897 (1956).
- [14] Jeffery, P. G., *Analyst*, **81**, 104 (1956).
- [15] Canning, R. G., Dixon, P., *Anal. Chem.*, **27**, 877 (1955).
- [16] Harvey, A. E., Smart, J. A., Eward, S. A., *Anal. Chem.*, **27**, 26 (1955).
- [17] Kitson, R. E., *Anal. Chem.*, **22**, 664 (1950).
- [18] Moeller, T., Brantley, J. C., *Anal. Chem.*, **22**, 433 (1950).
- [19] Heatley, N. G., Page, E. J., *Anal. Chem.*, **24**, 1854 (1952).
- [20] Wiberley, S. E., Bassett, L. G., Burrill, A. M., Lyng, H., *Anal. Chem.*, **25**, 1586 (1953).
- [21] Johnson, R. A., Anderson, B. R., *Anal. Chem.*, **27**, 120 (1955).
- ✓ [22] Markle, G. E., Boltz, D. F., *Anal. Chem.*, **26**, 447 (1954).
- [23] Lundquist, R., Markle, G. E., Boltz, D. F., *Anal. Chem.*, **27**, 1731 (1955).
- [24] Столярова, И. А., *Журнал Анал. Химии*, **8**, 270 (1953).
- [25] Elkind, A., Gayer, K. H., Boltz, D. F., *Anal. Chem.*, **25**, 1744 (1953).
- [26] Bastain, R., Weberling, R., Palilla, F., *Anal. Chem.*, **25**, 284 (1953).
- [27] Dinnin, J. I., *Anal. Chem.*, **25**, 1803 (1953).
- [28] Hill-Cottingham, D. G., *Analyst*, **80**, 908 (1955).
- ✓ [29] Pinsl, H., *Angew. Chem.*, **50**, 115 (1937).
- ✓ [30] Näsänen, Reino, Tamminen, Veikko, Suomen Kemistilehti, **23B**, 28 (1950).
- [31] Hunt, J. M., *Anal. Chem.*, **22**, 1478 (1952); **25**, 1169 (1953).
- [32] McCarty, L. V., Smith, G. C., McDonald, R. S., *Anal. Chem.*, **26**, 1027 (1954).
- [33] Gaunt, J., *Analyst*, **79**, 580 (1954).
- [34] Morton, R. A., Stubbs, A. L., *Analyst*, **71**, 348 (1946).
- ✓ [35] Herriott, R. M., *J. Biol. Chem.*, **164**, 725 (1946).
- [36] Williams, R. R., Ruechle, A. E., Finkelstein, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 526, 530, 1052 (1937).
- [37] Hammer, C. F., Roe, H. E., *Anal. Chem.*, **25**, 668 (1953).
- [38] McGovern, J. J., Grim, J. M., Teach, W. C., *Anal. Chem.*, **20**, 312 (1948).
- [39] Hendricks, Wildman, Jones, *Arch. Biochem.*, **7**, 427 (1945).
- [40] Hampton, *Anal. Chem.*, **21**, 923 (1949).
- [41] Cannon, C. G., *Chem. and Industry*, 29 (1957).
- [42] Hawakes, J. C., *J. Appl. Chem.*, **7**, 123 (1957).
- [43] Kayser, H., *Handbuch der Spektroskopie*, Herzog, Leipzig, 1905.
- [44] Bunsen, R., Roscoe, H. E., *Ann. Phys. u. Chem.*, **177**, 235 (1857).
- [45] Priest, J., *Opt. Soc. Amer.*, **10**, 169 (1925).
- [46] Cooper, B. S., Gillam, A. E., Lothian, G. F., Morton, R. A., *Analyst*, **67**, 164 (1942).
- [47] Brode, W. R., *J. Opt. Soc. Amer.*, **39**, 1022 (1949).
- [48] Hughes, H. K., *Anal. Chem.*, **24**, 1349 (1952).

第二章 吸收的本質

原子的发射光譜和吸收光譜

光的吸收曾长期被認為是共振現象。埃斯特稜 (Ångström) 可能是第一个認為光被物質所吸收是由于該分子所特有的振動周期和被吸收的光的振動周期相符合所致。根据这种假說他提出光的发射和吸收是相对应的。这个概念由基尔霍夫 (Kirchhoff) 明白地写成基尔霍夫定律^[1], 而成为天文物理学的基础。基尔霍夫定律提出太阳光譜中的黑綫是由于能够发生同样波长的发射光譜綫的物質的蒸气的吸收作用所引起的, 这些物質亦存在于地球上。

在对光的吸收为共振現象的概念沒有深刻研究以前, 对这个概念是滿意的。但如进一步加以詳細研究时, 便发生了不少困难, 虽然沒有把这个基本概念徹底推翻, 但引起了一番修正。

根据古典学說, 电子是在軌道上轉動的, 当原子发出輻射时, 它的能量損失, 軌道必須随之改变。但是所得到的发射光譜是明銳的光譜綫, 古典学說对于明銳光譜綫发生的原因并未能加以解释。这些缺点一直到1913年玻尔 (Bohr) 应用量子說概念以后才得到克服。玻尔仍接受卢瑟福 (Rutherford) 由 α 射綫散射实验所得到的原子結構的概念。認為原子包含有一个重的、带阳电荷的原子核, 圍繞着原子核有一羣电子在流动着。一个正常的原子, 电子的数目和阳电荷的数目相等。电离的时候原子失掉一个或数个电子。原子存在着不同的状态, 每一个状态具有一定的能量。当原子从某一状态跃迁至能量較低的另一状态时, 它将发射出輻射能。一个原子可能具有 $E_1, E_2, E_3, \dots$ 一系列的能級, 这些能級可以保持长久而不发出輻射。但当原子的能量由 E_2 降低至 E_1 时, 其能量之差 $E_2 - E_1$, 便成为单色輻射而发出, 輻射的頻率 ν 由式 $h\nu =$

$E_2 - E_1$ 来决定, h 为普朗克 (Planck) 在 1901 年所引用的常数。

随着波动力学的来临, 原子的太阳系的想法被认为太简单了, 但是原子中能级的概念和光谱线的波长与能级的关系的概念还保留着。发出辐射的一个必要条件是首先要使原子或分子从最低能级(基态)提高到较高的能级。可以在火焰中或火炉中加热, 应用放电或吸收射线等方法来达到这个目的。在弧光谱中原子最外层的一个电子由其最低能级跃迁至任何较高能级, 而以电子完全离开原子为其极限, 如该电子完全离去, 则原子称为在“单电离”状态。电子由第一个较高能级退回到原来能级, 得到某一个光谱线系的第一条谱线, 由第二个较高能级退回到原来能级便得到该谱线系的第二条谱线, 依此类推。如以适当选择的具有一样能量的电子撞击原子, 可能对同一谱线系中谱线逐一加以激发, 但在弧光谱中, 在不同原子中同时激发至各种不同的能级, 所以同时得到了各种谱线系的全部谱线。单电离的原子也能够进行激发, 所得到的光谱称为火花光谱。双电离、三电离以及更高度电离的原子也有它们的光谱。电离度愈高, 光谱处在愈遥远的紫外光区。

吸收辐射也可以使原子从基态跃迁至较高能级。每一跃迁须吸收一定波长的辐射。因此, 如有连续频率的辐射照射于单原子元素的蒸气中(如汞蒸气), 将看到一系列的吸收谱线, 相当于能量由基态跃迁至其他较高能级的谱线。由较高能级降到基态的发射谱线称为主系谱线。通常只有主系谱线出现在原子的吸收光谱中, 这是因为在一般情况下被辐射所照射的原子都处在基态。但在特殊条件下, 有些原子可能处在激发状态, 那就可以得到相当于以这些激发状态为初态的吸收谱线。当蒸气的压力升高时, 它的吸收光谱就愈来愈模糊不清, 而在高压时就趋近于液体的吸收光谱, 这是因为原子之间彼此互相作用的结果。

分子的转动吸收光谱

分子吸收光谱比较复杂, 它们不是线状而包含许多吸收带。因为一个分子的能量包括三部分, 即分子的电子的能量, 分子中振