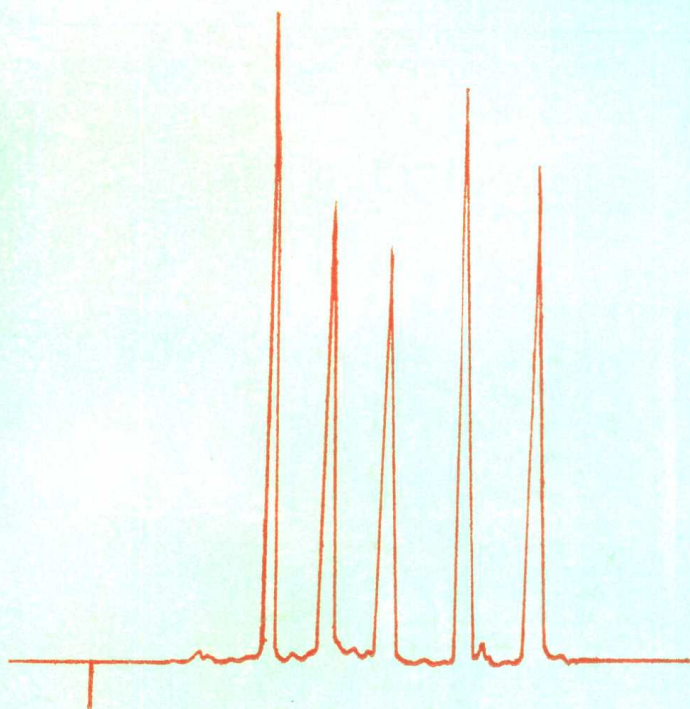


近代仪器分析

基础与方法

主编
陆明廉
张叔良



上海医科大学出版社

近代仪器分析基础与方法

主 编 陆明廉 张叔良

编写者(以章次先后为序)

吾敏之 张叔良 陈楚良

江 龙 徐佩佩 陆明廉

温敬铨 段更利 程务本

孙时良 吴伟良 林义祥

徐兆昌 李怀斌 李开国

图书在版编目(CIP)数据

上海医科大学出版社

(沪)新登字 207 号

责任编辑 阮天明

封面设计 吴 平

近代仪器分析基础与方法

主编 陆明廉 张叔良

上海医科大学出版社出版发行

上海市医学院路 138 号

邮政编码 200032

新华书店上海发行所经销

江苏句容县排印厂排版

上海译文印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 19 字数 462 千字

1993 年 5 月第 1 版 1993 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—2000

ISBN 7-5627-0143-1/R·134

定价: 24.70 元

编 者 的 话

本书包括总论和各论。总论内容有原子结构与原子光谱、分子结构与分子光谱、光谱与色谱分析仪器的元件、分析化学所需计算机基础及其在分析仪器中的应用。各论内容有原子吸收光谱法、分子荧光法、紫外吸收和红外吸收光谱法的新技术、激光拉曼光谱法、电子自旋共振及核磁共振光谱法、质谱法的基本原理及定量新技术、薄层色谱法、高效液相色谱法及毛细柱气相色谱法的微量分离分析技术,以及电化学分析法的基本原理与微量、超微量分析技术。每种分析方法都配有医学和药学方面的应用实例。

本书内容曾用作上海医科大学研究生院的药学、基础医学、卫生医学及有关临床医学研究生的教材,已经数年教学实践。本书除可作上述各专业研究生教材外,还可供医药学领域中分析鉴定、临床检验、临床药理等学科的教师及技术人员参考。

本书在编写过程中曾得到上海医科大学研究生院、药学院和分析化学教研室的帮助及吾敏之、徐兆昌、陶煦、刘德林和王建中的具体协助,特此致谢。

由于编写者水平有限,错误在所难免,敬请读者指正。

编 者

1992.11

目 录

第1章 原子结构与原子光谱引论

1.1 量子力学基本概念	1
1.1.1 物质的微粒性和波动性	1
1.1.2 波粒两象性的必然结果——测不准关系	2
1.1.3 薛定谔方程	3
1.2 氢原子光谱的实验规律及理论处理	3
1.2.1 氢原子光谱的实验现象	4
1.2.2 氢原子结构的玻尔理论	5
1.2.3 氢原子结构的量子理论	7
1.3 元素的周期律	9
1.3.1 电子自旋	9
1.3.2 核外电子配布的基本原则	10
1.3.3 原子基态的核外电子排布	10
1.4 原子能级和原子光谱项	11
1.4.1 多电子原子的量子数	11
1.4.2 原子的光谱项	12
1.4.3 原子光谱项的能级次序	12
1.5 原子光谱简述	13
1.5.1 原子光谱类型	13
1.5.2 原子光谱线的波长	13
1.5.3 原子光谱线的强度	14

第2章 分子结构与分子光谱引论

2.1 分子结构的几种类型	16
2.1.1 价键理论	16
2.1.2 分子轨道理论	18
2.1.3 配位场理论	22
2.2 分子的电子光谱	23
2.2.1 可见紫外光谱	23
2.2.2 分子发射光谱	25
2.3 分子的振动转动光谱	26
2.3.1 红外光谱	26
2.3.2 振动转动光谱	28
2.3.3 拉曼光谱	29

2.4 分子的转动光谱——微波光谱	29
2.4.1 双原子分子的转动	29
2.4.2 转动跃迁的选律	30
2.4.3 多原子分子的转动	30
2.5 分子的非对称性——旋光光谱和圆二色谱	31
2.5.1 光的旋光性和圆二色性	31
2.5.2 光学活性物质与分子的“非对称性”	32
2.6 物质的磁性和磁共振谱	33
2.6.1 磁化率与分子结构	33
2.6.2 核磁共振与顺磁共振	35

第3章 光谱与色谱分析仪器的元件和装置

3.1 光谱分析仪器的元件与装置	36
3.1.1 光源	36
3.1.2 滤光器	37
3.1.3 单色器	38
3.1.4 检测器	40
3.1.5 傅里叶变换红外光谱	41
3.2 色谱分析仪器的元件与装置	49
3.2.1 气相色谱仪器的元件与装置	49
3.2.2 高效液相色谱仪的元件与装置	52
3.2.3 色谱元件及装置的新进展	56

第4章 原子吸收光谱法

4.1 原子吸收光谱法的基本理论	59
4.1.1 原子吸收光谱的产生	59
4.1.2 基态原子数与火焰温度的关系	60
4.1.3 原子吸收与原子浓度的关系	62
4.1.4 原子吸收谱线的宽度	62
4.2 原子吸收光谱仪	63
4.2.1 光源	63
4.2.2 原子化器	63
4.2.3 单色器与检测系统	65
4.3 原子吸收光谱法的定量分析方法	65
4.3.1 标准曲线法	65
4.3.2 标准加入法	65
4.4 原子吸收光谱法的干扰因素及其消除	66
4.4.1 光谱干扰	66
4.4.2 电离干扰	68

4.4.3 物理干扰	68
4.4.4 化学干扰	68
4.5 原子吸收光谱法的灵敏度和检测限	68
4.6 原子吸收光谱法的应用与实例	69
4.6.1 应用	69
4.6.2 实例	69

第5章 紫外吸收光谱法定量新技术

5.1 导数光谱法	71
5.1.1 导数光谱法原理	71
5.1.2 导数光谱法的定量和对干扰吸收的校正	74
5.1.3 导数光谱的参数及其选择	78
5.1.4 导数光谱法的应用	78
5.2 正交函数法	79
5.2.1 正交函数法原理	79
5.2.2 正交函数法的实验技术	82
5.2.3 正交函数法的应用	83
5.3 系数倍率光谱法	84
5.3.1 系数倍率法原理	85
5.3.2 系数倍率法的应用	86
5.4 光声光谱法简介	87
5.4.1 光声光谱法原理	87
5.4.2 光声光谱仪	88
5.4.3 光声光谱法的应用	89

第6章 红外吸收光谱法

6.1 影响红外特征谱带的因素	90
6.1.1 外部因素	90
6.1.2 内部因素	91
6.2 红外吸收光谱法的定性分析	93
6.2.1 已知化合物的验证	93
6.2.2 未知化合物分子结构的确定	94
6.3 红外吸收光谱法的定量分析	95
6.3.1 吸光度信号的测量技术	95
6.3.2 定量结果的计算	96
6.3.3 红外吸收光谱法定量对Beer定律产生的偏差	96
6.3.4 红外吸收光谱法的定量应用	97
6.4 傅里叶变换红外分光光度计	98
6.5 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术	101

6.5.1 气相色谱-傅里叶变换红外分光光度法的仪器装置	101
6.5.2 光管	102
6.5.3 检测器	102
6.5.4 仪器系统的性能检查	103
6.5.5 GC/FTIR 法的数据收集和处 理	104

第7章 分子荧光分析法

7.1 分子荧光分析法	106
7.1.1 分子荧光的发生	106
7.1.2 荧光寿命	108
7.1.3 荧光量子产率	108
7.1.4 斯托克斯位移	109
7.1.5 荧光偏振	109
7.1.6 激发光谱与荧光光谱	110
7.1.7 荧光与物质分子结构关系	111
7.1.8 荧光强度与荧光物质浓度的关系	112
7.1.9 分子荧光分析法的仪器	113
7.1.10 分子荧光分析法的最佳测定条件的选择	115
7.1.11 分子荧光分析法的新技术	116
7.1.12 分子荧光分析法的应用与实例	118
7.2 磷光分析法简介	121

第8章 激光拉曼光谱法

8.1 激光拉曼光谱法的基本原理	124
8.1.1 拉曼效应	124
8.1.2 分子极化度和偏振度	126
8.1.3 分子基团的拉曼位移	128
8.1.4 拉曼散射光谱和红外吸收光谱的关系	129
8.2 激光拉曼光谱仪	130
8.2.1 激光光源	130
8.2.2 样品池	132
8.2.3 单色器	132
8.2.4 检测器	133
8.2.5 激光拉曼光谱仪简介	133
8.3 激光拉曼光谱法的应用	135
8.3.1 有机物分子结构分析	135
8.3.2 拉曼光谱法的定量分析	136

第9章 核磁共振波谱法

9.1 核磁共振波谱法的基本原理	138
9.1.1 核磁共振现象	138
9.1.2 核磁共振信号的强度和弛豫过程	143
9.2 核磁共振的主要参数	145
9.2.1 化学位移	145
9.2.2 自旋-自旋耦合	150
9.2.3 谱线的强度	156
9.3 核磁共振仪的基本组成部分	156
9.4 核磁共振波谱法的实验技术	158
9.4.1 样品制备	158
9.4.2 双共振和自旋去耦	158
9.4.3 位移试剂及其应用	159
9.4.4 同位素标记	160
9.5 核磁共振波谱法的应用	160
9.5.1 有机化合物的结构分析	160
9.5.2 有机化合物的定量分析	162

第10章 电子自旋共振光谱法

10.1 电子自旋共振光谱法的基本原理	166
10.2 光谱分裂因子和超精细结构	168
10.3 电子自旋共振光谱仪简介	170
10.4 电子自旋共振光谱法的应用	171
10.4.1 电子自旋共振光谱法的参数和解析	171
10.4.2 电子自旋共振光谱法的应用实例	172
10.4.3 电子自旋共振光谱法的定量技术	173

第11章 薄层色谱法

11.1 薄层色谱法的基本原理	174
11.2 薄层色谱法的操作技术	175
11.2.1 吸附剂或载体的选择及薄层板的制备	175
11.2.2 点样	176
11.2.3 展开	177
11.2.4 定位	179
11.2.5 定性鉴定	179
11.2.6 定量测定	180
11.3 薄层色谱扫描法	180
11.3.1 方法原理	180

11.3.2	薄层扫描仪	182
11.3.3	定量测定方法	182
11.3.4	影响薄层扫描法定量的因素	182
11.3.5	薄层扫描法的应用与示例	184
11.4	薄层色谱法的进展	185

第12章 毛细柱气相色谱法

12.1	毛细色谱法的基本理论	187
12.1.1	毛细柱的速率方程	187
12.1.2	毛细柱与填充柱的比较	188
12.2	毛细色谱柱	189
12.2.1	各类毛细柱	189
12.2.2	玻璃毛细柱的制备	190
12.3	柱性能的评价	191
12.3.1	柱效能	191
12.3.2	分离数	191
12.3.3	涂渍效率	192
12.4	毛细色谱的进样系统	193
12.4.1	分流进样	193
12.4.2	不分流进样	193
12.4.3	柱上进样	194
12.5	毛细色谱仪	194
12.5.1	毛细色谱仪的气体流路	194
12.5.2	毛细柱的连接	195
12.5.3	毛细色谱法适用的检测器	195
12.6	毛细色谱法操作条件的选择	196
12.7	毛细色谱法在药物分析中的应用	198

第13章 高效液相色谱法

13.1	高效液相色谱法的基本理论	200
13.1.1	分配平衡理论	200
13.1.2	速率理论	202
13.2	高效液相色谱法的分类	204
13.2.1	分子排阻色谱法	204
13.2.2	离子对分配色谱法	205
13.2.3	亲和色谱法	206
13.3	高效液相色谱法仪器	207
13.3.1	仪器部件简述	207
13.3.2	紫外及可见分光光度法检测器	209

13.3.3 荧光检测器·····	209
13.3.4 电化学检测器·····	210
13.4 高效液相色谱法的应用简介·····	211

第14章 质 谱 法

14.1 质谱法的基本原理·····	213
14.2 质谱的表示法·····	214
14.3 质谱仪器的主要技术指标·····	215
14.3.1 分辨本领·····	216
14.3.2 灵敏度·····	217
14.3.3 质量范围·····	217
14.4 质谱仪器·····	217
14.4.1 进样系统·····	218
14.4.2 离子源·····	218
14.4.3 质量分析器·····	221
14.4.4 检测器及记录器·····	223
14.5 离子的主要类型·····	223
14.5.1 分子离子·····	223
14.5.2 同位素离子·····	225
14.5.3 亚稳离子·····	227
14.5.4 碎片离子·····	228
14.6 质谱法的定性分析·····	233
14.7 色谱-质谱联用·····	234
14.7.1 气相色谱-质谱联用·····	234
14.7.2 色谱-质谱分析中的常用新技术·····	238
14.8 液相色谱-质谱联用·····	241
14.9 质谱-质谱联用·····	242

第15章 电化学分析法

15.1 伏安法·····	244
15.1.1 单扫描伏安法·····	244
15.1.2 循环伏安法·····	245
15.1.3 方波极谱伏安法·····	246
15.1.4 脉冲极谱法·····	247
15.1.5 交流示波极谱法·····	248
15.1.6 溶出伏安法·····	251
15.1.7 有机极谱法简介·····	255
15.1.8 免疫伏安法简介·····	255
15.1.9 计算机技术在伏安法中的应用·····	256

15.1.10 阳极溶出伏安法的应用实例	256
15.2 直接电位测定法	258
15.2.1 电极	258
15.2.2 离子选择电极的工作原理及其主要性能	259
15.2.3 离子选择电极的测定方法	260
15.2.4 测定无机物的离子选择电极	261
15.2.5 测定有机物的膜电极	265

第16章 热分析法简介

16.1 差示热分析法(DTA)	269
16.2 差示扫描量热法(DSC)	270

第17章 微型计算机基础及其在分析仪器中的应用

17.1 微型计算机概述	271
17.2 逻辑电路基础	271
17.2.1 计算机中的计数制、代码和数字运算	271
17.2.2 ASCII 码	274
17.2.3 逻辑代数和基本逻辑电路	274
17.3 模数通道接口	280
17.4 电子数字计算机基本概念	280
17.4.1 约翰·冯·诺依曼计算机的基本结构和部件	280
17.4.2 微型计算机系统	282
17.4.3 微处理器	282
17.4.4 微型计算机类型	283
17.4.5 单片微型计算机	283
17.5 微型计算机软件	284
17.5.1 操作系统软件	284
17.5.2 应用软件	285
17.6 计算机在分析仪器中的应用	285
17.6.1 计算机在分析仪器中应用的方法	285
17.6.2 计算机在分析仪器中的功能	287
17.6.3 计算机在分析仪器中的应用实例	287

第 1 章 原子结构与原子光谱引论

1911 年卢瑟福(E. Rutherford)通过 α 粒子散射实验证实了原子的核模型,即原子中心是一个重的带正电荷的核,电子围绕这个核运动。原子是一个稳定的系统;原子辐射的电磁波(光波)的频率不是连续的,每一种元素的原子都有其特征的线状光谱。为了解释这种现象,人们进行了大量的研究,表明在原子、分子内,电子运动与核运动间的吸引与排斥作用的规律与宏观世界有本质的差异,单用经典物理学无法说明。于是就建立了量子力学理论,从而较圆满地解释了原子光谱,揭示了原子中电子运动的规律。

1.1 量子力学基本概念

为了阐明原子结构和原子光谱项,必须从量子力学角度研究,因此首先介绍一些基本的量子力学概念。

1.1.1 物质的微粒性和波动性

微观世界中的电子、光子等微粒皆具有波粒两象(重)性,即由粒子构成的物质必伴随着波,从而带有波的性质。

(1) 光的波粒两重性 关于光的本性存在两种不同的学说。一种认为光是一种电磁波,具有衍射、干涉和偏振现象;但也发现有一些现象需要用光的微粒说才能解释。例如在光电效应中,当光照射在硒、氧化亚铜等金属或半导体上而产生电流,此光电流与入射光的强度成正比,但逸出电子的动能都不是与入射光的强度有关而是与光的频率 ν 有关。这和经典的波动说不一致。1905 年,爱因斯坦发表了光子学说,成功地解释了这个实验现象。光子学说可以概括为:

$$1) \text{ 光是粒子,具有能量 } E, E=h\nu \quad (1-1)$$

其中 h 为普朗克常数,数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

$$2) \text{ 光子有一定的质量,把爱因斯坦的相对论所得出的质量和能量的关系 } E=mc^2 \text{ 代入式(1-1),得 } m=\frac{E}{c^2}=\frac{h\nu}{c^2}$$

$$3) \text{ 光子具有动量 } p, p=mc=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

凡是涉及光和物质相互作用的发射、吸收和散射等现象都可用光子学说来解释。

式(1-1)及(1-2)清楚地表明了光的波粒两重性。等式左边的 E 和 p 体现了光的微粒性,等式右边的 ν 和 λ 体现了它的波动性。两者由普朗克常数 h 相关。

(2) 实物的双重性

对于实物,人们通常总是习惯用粒子性理论研究。但是,1924 年德布罗意(L. de Broglie)大胆提出了久已被认为由粒子构成的物质,其实也具有波动性,并且提出了适合光的两

个关系式 $E=h\nu$ 和 $p=h/\lambda$, 也适用于电子等实物微粒。对于一个质量为 m , 运动速度为 v 的物质, 其动量 $p=mv$, 而与此微粒运动相联系的物质波波长为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-3)$$

这就是德布洛意关系式。根据这个式子, 人们可以通过物质微粒的质量及运动速度求得物质波的波长。

由于宏观物体的 mv 很大, 故物质波波长极短, 通常显示不出波的性质, 因此这种观点当时很难被人接受。但后来被电子衍射的实验所证实, 加热灯丝所产生的电子 e 被电场 V 加速后, 照射于晶体时会产生衍射现象, 出现明暗交替的环。这和光的衍射一样, 只有用波动说才能解释。

电子衍射的实验证明了电子的运动具有波动性。1928年后, 进一步实验证明, 分子、原子、质子、中子、 α 粒子等一切微观粒子都具有波动性, 而且都符合德布罗意关系式。将 $E=h\nu$ 和 $P=h/\lambda$ 代入马克斯威尔波动方程的解就得到自由运动粒子与波动性相统一的物质具有双重性的波函数 ψ 。

$$\psi = A \cos \frac{2\pi}{h}(xp - Et) \quad (1-4)$$

式中 P 和 E 为微观粒子的动量与能量, 波函数 ψ 可用于描述微观粒子的运动, 它是空间坐标 x, y, z 和时间 t 的函数, 比单纯设 x 轴传播的平面波要复杂得多。它表示物质微粒运动并不服从牛顿力学的规律, 而是服从量子力学的规律。

1.1.2 波粒两象性的必然结果——测不准关系

在物理实验时总是要对各种物理量进行测量, 在经典力学中认为粒子运动的位置和动量是可以同时确定的。但在微观世界中则完全不同。从关系式 $p=h/\lambda$ 来看, 如果要精确测定粒子的动量 p , 就必须精确测定德布罗意波长 λ , 因此波形就必须象谐振波那样伸展得很长, 这样粒子所在的位置就完全不确定了。可见微观粒子运动的位置和动量是不可能同时精确测定的。为了表达微观粒子的这种特点, 海森堡(W. Heisenberg)提出了测不准关系:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1-5)$$

该式说明, 具有波动性的粒子, 不能同时有确定的坐标和动量, 微粒的坐标位置和动量的偏差是相互依赖的, 微粒位置的偏差 Δx 越小, 则和它相应的动量偏差 Δp_x 就愈大; 若当 Δx 为 0, 则 Δp_x 为 ∞ , 动量就完全不能确定。对于宏观物体, 这种误差的数量级很小。例如: 测定质量为 30g 的子弹的飞行位置, 误差为 $\Delta x = 0.01\text{cm}$, 则速度误差 $\Delta v_x \sim \frac{h}{4\pi \cdot m \cdot \Delta x} \sim 10^{-24}\text{cm/s}$, 这种误差小得无从观察, 所以对于质量 m 很大的物体同时能够测准运动速度和位置。但是由于微观粒子如电子的质量约为 $9.1 \times 10^{-28}\text{g}$, 与 h 差不多在同样数量级, 所以不确定程度很大。

能量 E 和时间 t 这一对物理量也有类似的测不准关系。由于速度 $v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$, 将 $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$ 代入后, 有 $\Delta t \geq \frac{h}{4\pi \cdot v \cdot \Delta p_x}$; 另外由能量 $E = \frac{p^2}{2m}$ 微分后又可求出 $\Delta E = v \cdot \Delta p$, 所以:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1-6)$$

这个式子对今后讨论电子所处激发态的寿命 Δt 和波谱实验中谱线的自然宽度具有基本的意义。

1.1.3 薛定谔方程

宏观物体运动的规律是牛顿方程，而微观实物微粒运动的规律是薛定谔方程。对于质量为 m 的粒子，在三维空间运动的定态薛定谔方程为：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = E\psi \quad (1-7)$$

它表示对于一个质量为 m 的粒子，当它处于势能为 $V(x, y, z)$ 的力场中运动时，其每一个定态可以通过解得的波函数 ψ 描述。与每一个 ψ 相对应的常数 E 就是粒子处于该定态时的总能量。薛定谔方程对于电子、原子、分子等不同体系的结构和性质的研究具有重要作用，但它象牛顿方程一样不能被推导。经过几十年实践的考验，证明它确实反映了微观物体运动的统计规律。

为了使薛定谔方程书写方便，再引进两个算符记号

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \quad (\text{拉普拉斯 Laplace 算符})$$

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \quad (\text{哈密顿 Hamilton 算符})$$

这样，薛定谔方程可简写为：

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (1-8)$$

或：

$$H\psi = E\psi \quad (1-9)$$

算符是一种运算符号，如同开平方($\sqrt{\quad}$)，微分($\frac{d}{dx}$)一样，因此，公式(1-9)中两边的 ψ 是不能相约的。通常又把式(1-8)中的 $-\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2$ 称为动能算符， V 称为势能算符。式(1-8)与式(1-7)都表示一个质量为 m 的微粒，在势能为 V 的力场中运动，可以用一个不含时间的波函数 ψ 来描述。薛定谔方程的每一个解，将是微粒在势能 V 作用下的一个可能的稳定运动状态。

1.2 氢原子光谱的实验规律及理论处理

人们发现，原子能发射一定波长(频率)的特征光谱，不同原子发射不同光谱。也就是说，在原子发射光谱中，有反映原子结构的重要信息。因此，人们以极大的注意力去研究原子辐射的光谱，希望通过这些光谱弄清原子内部电子的运动规律。但是各种元素的原子光谱十分复杂，例如 Fe 原子在可见光区域，就有 6 000 多条不同频率的谱线，因此，从这种复杂光谱中整理出基本规律十分困难。问题的突破是玻尔(N·Bohr)1913 年通过研究最简单的原子——氢原子而实现的。

1.2.1 氢原子光谱的实验现象

1885年,巴尔末(Balmer)在放电管中发现了氢原子的四条明亮的光谱线,这些谱线分别称为 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ 。

H_α $\lambda=656.279\text{nm}$ (红色)

H_β $\lambda=486.133\text{nm}$ (绿色)

H_γ $\lambda=434.947\text{nm}$ (蓝色)

H_δ $\lambda=410.474\text{nm}$ (紫色)

Balmer 发现这四条光谱线可以用一个简单的数学公式表示:

$$\lambda = 364.598 \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{nm} \quad (1-10)$$

n 为大于2的正整数,当 $n=3, 4, 5, 6$ 时,分别对应于 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ 。

如果用波数 $\tilde{\nu}$ 表示,巴尔末公式为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= 109710 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{cm}^{-1} \\ &= R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=3, 4, 5, 6, \dots \end{aligned} \quad (1-11)$$

R 称为 Rydberg(里德伯)常数, $R=109710 \text{cm}^{-1}$

随着实验技术的改进,发现氢原子在这个区域的光谱线远不止上述四条。事实上,在 Balmer 公式中, n 可取更大的正整数,与每一个 n 值对应都存在一条光谱线。

当 $n=30$ 时,相应的波长和计算所得的极限波长已非常接近,因此后面的谱线已密集到难以区分,接近连续了。

进一步研究发现 Balmer 系中的所有谱线还不是氢原子的全部光谱线,例如在紫外区,赖曼(Lyman)发现了一个谱系,可由下列公式表示:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=2, 3, 4, \dots \quad (1-12)$$

这一谱线系称为赖曼系。

在红外区,也存在其他谱线系。如:

帕邢(Paschen)系 $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=4, 5, 6, \dots$

布喇开(Brackett)系 $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=5, 6, 7, \dots$

普芳德(Pfund)系 $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=6, 7, 8, \dots$

从这一系列谱系中可总结出一个普遍公式:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=m+1, m+2, \dots \quad (1-13)$$

其中 m 可取 1, 2, 3, ... 等正整数,每一个 m 值与一个谱线系对应。 n 可取 $m+1, m+2, \dots$ 等正整数,每一个 n 与一条谱线相对应。

光谱线的波数可以用两项之差来表示:

$$\tilde{\nu} = T_{(m)} - T_{(n)} \quad n > m$$

$T_{(m)}$ 、 $T_{(n)}$ 分别是 m 、 n 的函数。对氢原子:

$$T_{(m)} = -\frac{R}{m^2} \quad T_{(n)} = -\frac{R}{n^2}$$

光谱实验表明,和氢一样,其他元素的原子光谱也可用两项之差来表示。

1.2.2 氢原子结构的玻尔理论

由于经典理论无法解释原子光谱,因此人们一直在寻求一个能够说明这些现象的理论。1913年玻尔(Bohr)在这方面成功地迈出了第一步。

玻尔在普朗克的旧量子论的启发下,把量子论推广到原子系统,他首先提出了原子结构的三项基本假定。

(1) 玻尔注意到原子发射的光谱是不连续的线光谱,因此他假设原子只能存在一些不连续的能量状态 E_1 、 E_2 、 E_3 ……处在这些状态的原子是稳定的,电子只作绕核运动但不辐射电磁波,所以这些状态称为定态。原子的能量不论通过什么方式,都只能在原子从一个定态跃迁到另一个定态才能发生改变。

(2) 当原子从某一个能量状态过渡到另一个能量状态时,原子将发出光子或吸收光子。设能量 $E_n > E_m$,如果原子从能量状态 E_n 过渡到 E_m ,则原子减少能量,发出一个光子。如果原子从 E_m 过渡到 E_n ,则原子吸收一个光子,能量增加。光子的频率满足下公式:

$$\nu = \frac{1}{h} (E_n - E_m) \quad (1-14)$$

(3) 玻尔建立了氢原子的定量模型。如果氢原子的电子质量为 m ,其运动速度为 v ,电子在半径为 r 的圆形轨道上绕着带正电荷的质子转动。前者作圆周运动所需的向心力为 $\frac{mv^2}{r}$,后者是正负电荷间的库仑吸引力 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 。在稳定状态时这两种力必须相等,因而,

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1-15)$$

ϵ_0 为真空电容率, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

玻尔假设电子的角动量 mvr 只能是 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍。 h 为普朗克常数。这样,

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3 \quad (1-16)$$

将上面两式联立,得出氢原子的轨道半径:

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} \quad (1-17)$$

当 $n=1$ 时,氢原子基态的最小轨道半径 $r=0.052917 \text{ nm}$, r 的这个值称为玻尔半径。当 $n \neq 1$ 时,氢原子的轨道半径 $r=0.0529n^2 \text{ nm}$ 。玻尔半径和从气体分子运动计算出的大小一致,这说明玻尔的理论是正确的。

玻尔进一步计算了氢原子在各定态的能量。氢原子的能量为:

$$E = \text{动能} + \text{势能}$$