

高等学校试用教材

光谱仪器学

浙江大学 林 中
天津大学 范世福 合编

GAO DENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

高等学校试用教材

光谱仪器学

浙江大学 林 中
天津大学 范世福 合编



机械工业出版社

前 言

光谱仪器是用以进行光谱学研究和物质光谱分析的光学仪器。“光谱仪器学”是阐述光谱仪器基本工作原理、分析其基本特性和仪器各部分参数间的关系、讨论其设计方法的一门大学本科专业课程。

这本教材是根据原国家机械工业委员会仪器仪表类教材编审委员会审定的计划编写的。全书共分十二章。第一章光谱学基础和光谱分析原理，是为没有开设应用光谱学课程的学校编写的。第二章到第五章主要阐述光谱仪器的基本组成和基本特性，光谱棱镜和光栅的参数、仪器基本特性的关系，光谱仪器光学系统的象差校正要求和装置类型及参数的选择。第六章到第十章则从种类繁多的光谱仪器中，选择目前应用最广泛的摄谱仪、光电直读光谱仪、单色仪、分光光度计和其它类型的光谱仪器，具体叙述其原理、特性和结构。微型计算机已成为现代光谱仪器整机的重要组成部分，因此本书特辟一章专门简述微型计算机在光谱仪器中的应用。第十二章通过典型仪器概括讲述了光谱仪器的设计方法。通过本课程的教学，学生不仅能综合运用先行课程中学到的基础理论和基本设计方法，并且能掌握光谱仪器的基本理论、设计方法以及一些具体的设计知识，为今后从事光谱仪器或其它光、机、电、算一体化新仪器的开发和研制打下必要的基础。本教材对从事光谱分析测试和光谱仪器生产、销售工作的科学技术和工程技术人员也有一定的参考价值。

本书的第二、三、四、五和第十一章由浙江大学林中同志编写，其余各章均由天津大学范世福同志编写，全书由林中同志统稿，由厦门大学陈捷先同志主审。在本书编写过程中，得到了浙江大学光仪系和天津大学精仪系的大力支持，教材中并引用了国内有关所、校、厂的研究成果和产品资料，我们一并向他们表示感谢。

由于水平有限，教材中难免有错误和不妥之处，希望广大读者批评指正。

编者

1988年9月

目 录

第一章 光谱学基础和光谱分析原理	1
§ 1-1 概述	1
§ 1-2 原子结构和原子能级	2
一、原子结构和原子谱线	2
二、原子的能级	4
§ 1-3 原子光谱	5
一、原子发射光谱	6
二、原子吸收光谱	7
三、原子荧光光谱	7
四、原子光谱的谱线强度	8
五、原子光谱线的轮廓和宽度	9
§ 1-4 分子运动和分子光谱	13
一、分子结构和分子的能级	13
二、分子转动光谱	14
三、分子的纯振动光谱	16
四、分子的振动-转动光谱	17
五、分子的电子光谱	18
六、喇曼 (Raman) 散射光谱	19
七、分子荧光光谱	20
§ 1-5 激光光谱学基础	20
一、线性激光光谱学	21
二、非线性激光光谱学	22
§ 1-6 光谱分析原理	23
一、发射光谱分析	23
二、吸收光谱分析	25
第二章 光谱仪器的基本原理和发展	27
§ 2-1 光谱仪器的基本组成和分类	27
一、光谱仪器的基本组成	27
二、光谱仪器的分类	29
§ 2-2 光谱仪器的基本特性	30
§ 2-3 光谱仪器的仪器函数	33
一、仪器函数的概念	33
二、影响仪器函数的几个主要因素	37
§ 2-4 光谱仪器的发展	41
第三章 光谱棱镜	45
§ 3-1 最小偏向角条件	45
§ 3-2 光谱棱镜的基本特性及其几何尺寸、	
材料的关系	47
一、棱镜的角色散率	47
二、棱镜的分辨率	48
三、光束通过棱镜的光能损失	50
四、棱镜的材料	51
§ 3-3 光谱线的弯曲——棱镜非主截面的	
色散	54
§ 3-4 棱镜组的角色散	55
一、棱镜的横向放大率	55
二、棱镜组的角色散率	55
§ 3-5 常用棱镜和棱镜组的类型	56
一、简单三棱镜	56
二、恒偏向棱镜系统	57
三、阿米西 (Amici) 直视棱镜	58
四、多棱镜色散系统	58
第四章 衍射光栅	59
§ 4-1 平面衍射光栅	59
一、光栅的基本特性和几何参数的关系	59
二、平面定向光栅 (小阶梯光栅)	62
三、光栅的效率 (Efficiency) 和异常	
(Anomaly)	64
四、谱线的弯曲	66
五、光栅的制造和检验	68
§ 4-2 凹面衍射光栅	78
一、光程表示式和衍射极大值条件	78
二、聚焦条件	81
三、凹面光栅的象差	83
四、凹面光栅光谱的基本特性	86
五、新型凹面光栅	89
§ 4-3 红外光栅和中阶梯光栅	95
一、红外光栅 (Echelette grating)	95
二、中阶梯光栅 (Echelle grating)	96
第五章 光谱仪器的光学系统	98
§ 5-1 光谱仪器光学系统的三级象差	98
§ 5-2 准直、成象系统的象差和校正的要	
求	100
一、准直系统的象差	100

二、成象系统的象差	102	二、谱线位移的校正	148
三、象差校正的要求	104	§ 7-5 典型的光电直读光谱仪	149
§ 5-3 反射式准直和成象系统	106	第八章 单色仪	153
一、反射镜的象差	106	§ 8-1 单色仪的基本特性	153
二、两种“等效”的装置类型	107	一、出射光束的光谱宽度 $\Delta\lambda$	153
三、二次衍射的避免	108	二、出射光束的辐射通量	156
§ 5-4 常用平面光栅装置类型	109	三、出射光束中的能量分布	158
一、艾伯特-法斯梯 (Ebert-Fastie) 装置类型	109	§ 8-2 单色仪的基本类型和性能指标	159
二、切尔尼-特纳 (Czerny-Turner) 装置类型	114	一、棱镜单色仪	159
三、李特洛 (Littrow) 装置类型	118	二、光栅单色仪	161
四、夏帕-格兰茨 (Chupp-Grantz) 装置类型	120	三、单色仪的基本性能指标	163
§ 5-5 凹面光栅装置类型	121	§ 8-3 双联和三联单色仪	164
一、帕邢-琅支 (Paschen-Runge) 装置类型	122	一、双联和三联单色仪的光学系统	164
二、伊格尔 (Eagle) 装置类型	123	二、双联单色仪的光谱特性	165
三、掠入射装置类型	124	三、双联单色仪的设计问题	167
四、瓦茨沃斯 (Wadsworth) 装置类型	125	第九章 分光光度计	169
五、瀬谷-波冈 (Seya-Namioka) 装置类型	125	§ 9-1 分光光度计的工作原理	169
第六章 摄谱仪	128	一、单光束分光光度计的工作原理	176
§ 6-1 棱镜摄谱仪的光学系统及其特性	128	二、双光束分光光度计的工作原理	178
一、棱镜摄谱仪的光学系统	128	§ 9-2 分光光度计的基本结构	182
二、棱镜摄谱仪的光谱学特性	129	一、分光光度计的光学系统	182
§ 6-2 光栅摄谱仪的光学系统及其特性	132	二、分光光度计的机械系统	184
一、光栅摄谱仪的光学系统	132	三、分光光度计的电子系统	185
二、光栅摄谱仪的光谱学特性	135	四、其他类型分光光度计的基本结构	187
§ 6-3 摄谱仪的照明系统	138	§ 9-3 分光光度计的基本性能指标	191
第七章 光电直读光谱仪	141	一、分辨率	191
§ 7-1 光电直读光谱仪的特点和类型	141	二、波长 (波数) 精度及波长 (波数) 重现性	192
一、光电直读光谱仪的特点	141	三、光度精度和光度重现性	193
二、光电直读光谱仪的类型	142	四、光度线性及其检验	194
§ 7-2 光电直读光谱仪的光学系统	143	五、杂散光	195
一、对光电直读光谱仪光学系统的要求	143	六、100% 透射率线的平直性	196
二、光电直读光谱仪的光学系统	144	七、信噪比	196
§ 7-3 光电直读光谱仪的检测系统	145	第十章 其他类型光谱仪器	197
一、光电直读光度测定原理	145	§ 10-1 法布里-珀罗光谱仪	197
二、对光电直读光谱仪检测系统的要求	146	一、法布里-珀罗标准具的光学原理	197
§ 7-4 谱线的位移及校正	147	二、法布里-珀罗标准具的光谱特性	199
一、谱线位移产生的原因	147	三、法布里-珀罗光谱仪	203
		§ 10-2 傅里叶变换光谱仪	205
		一、傅里叶变换光谱仪的基本原理	205
		二、傅里叶变换光谱仪的基本特性	207
		三、傅里叶变换红外分光光度计	212

§ 10-3 激光光谱仪	220	§ 12-2 光谱仪器总体设计方案的确定	255
一、激光喇曼光谱仪	220	§ 12-3 光谱仪器光学系统的设计	257
二、激光光声光谱仪	222	一、光谱仪器光学系统的特点	258
三、激光微区光谱分析仪	225	二、光谱仪器光学系统设计的若干问题	258
第十一章 微型计算机在光谱仪器中的 应用	228	§ 12-4 光谱仪器典型机械结构的设计	262
§ 11-1 微型计算机在光谱仪器中的应用	228	一、光谱狭缝机构	263
一、微型计算机的结构和特点	228	二、色散棱镜转台和光栅转台机构	265
二、微型计算机在光谱仪器中的应用	230	三、波长(波数)扫描机构	266
§ 11-2 微型计算机对仪器的控制	231	四、光束调制器(斩光器)	270
一、自动扫描和光谱数据采集	231	§ 12-5 光谱仪器电学系统设计基本知识	271
二、其它控制功能	235	一、光谱仪器电学系统的任务和设计要 求	271
§ 11-3 光谱数据的运算、处理和显示	236	二、光谱仪器的典型电学系统	273
一、光谱数据的运算	236	三、光谱信号的检测	274
二、光谱数据的后继处理	239	§ 12-6 光谱仪器的精度和误差分析	280
三、光谱数据的显示和记录	246	一、平面光栅单色仪的波长精度	280
四、光谱的存储和检索	247	二、激光喇曼光谱仪波数扫描机构的精度 分析	281
第十二章 光谱仪器设计概论	248	三、分光光度计的仪器误差与光度测定精 度	282
§ 12-1 光谱仪器设计的基本原则和步骤	248	参考文献	285
一、光谱仪器设计的基本原则	248		
二、光谱仪器的设计步骤	250		

第一章 光谱学基础和光谱分析原理

§ 1-1 概 述

光谱仪器是研究、测定光辐射的频率、强度特性及其变化规律的光学仪器。

光谱仪器应用光的色散原理、衍射原理或光学调制原理，将不同频率的光辐射按照一定的规律分解开、形成光谱，配合一系列光学、精密机械、电子和计算机系统，实现对光辐射的频率和强度的精密测定、研究的目的。光谱仪器涉及到的光辐射不仅仅是人眼所能感受到的（即可见光）辐射，而且也包含从远红外区到远紫外区的不可见光辐射。

1666年牛顿用玻璃三棱镜把太阳光分解成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种颜色组成的光带，人类第一次通过实验认识了光的复杂光谱组成。1814年德国物理学家夫朗和费(Fraunhofer)设计制成了包含有色散棱镜、狭缝和观察镜的分光装置，并用它观察太阳光，发现了太阳光谱中的吸收暗线（即后人命名的夫朗和费线），首次认识到吸收光谱的存在。到1859年，克希霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)为研究金属的发射光谱，制成了世界上第一台结构完整的光谱仪器，开创了现代光谱仪器的发展历史。

从1860年开始，各国科学家在大量光谱学研究和光谱分析实践中逐渐积累了丰富的知识。实践和理论都充分证明：物质发射、吸收、散射的光辐射，其频率和强度与物质的成分、含量或结构有确定的关系，如同任何人的指纹都各不相同一样，不同元素或化合物的光谱都有各不相同的特征。因此，观测物质产生的光谱，根据光谱产生的条件、光谱的频率和强度变化等方面的观测数据，可直接获得有关物质的成分、含量、结构、表面状态、运动情况、化学或生化反应过程等方面的有用信息。

从1860年克希霍夫和本生应用光谱仪器在一种矿泉水中发现了前所未有的元素铯(Cs)后，人们利用光谱分析方法发现了以前用其他物理或化学方法没有发现过的共十三种稀土元素和五种惰性气体元素，占自然界存在的天然元素总数的1/5。在现代天文学、物理学、化学、生物学、医学、地理学、环境科学等等基础学科领域，光谱仪器是最基本、应用最广泛的仪器；在人类物质生产领域，地质、冶金、化工、医药、材料等工业部门和农、林、牧、渔业中，光谱仪器和光谱分析已成为不可缺少的检测、分析手段；光谱仪器的高灵敏度是建立原子能、半导体和微电子事业、保证超高纯材料质量的物质基础；在医疗诊断、病理分析、病情监护、药物研制和疗效分析、“三废”检测、环境污染监控、生态平衡研究等领域，光谱仪器和光谱分析也正在受到越来越广泛的重视，逐渐取代经典的化学或生物学分析检测手段。因此，现代科学和技术的很多领域，都离不开光谱仪器和光谱分析。

由于光谱仪器和光谱分析技术日益受到欢迎，全世界销售额始终以相当大的增长率不断增大，欧美各国和日本等科技先进国家都建立了先进的光谱仪器研究、生产和销售体系，每年都开发和推销多种高性能或新型光谱仪器。经过近30年来全国科技和工程技术人员的不懈努力，我国也已经建立起一个比较完整的光谱仪器研究、设计、生产体系；我们已经能以国

产的各种光谱仪器装备我国科技和国民经济各部门。近年来为适应四化建设的需要,在不断提高国产光谱仪器质量、增加产品品种、研究开发新型光谱仪器等等方面也做出了很大努力,取得了明显的进展。当然,由于我国科技和工业发展水平与世界先进国家相比还存在明显的差距,今后我们还有大量的工作要做,还需作出更大的努力才能使国产光谱仪器全面赶上世界先进水平。

§ 1-2 原子结构和原子能级

一、原子结构和原子谱线

对氢放电管所发射的光或对日全蚀时的太阳日冕进行观测,可以清楚地看到氢原子所发射的许多系列线状光谱。在近紫外区到可见光区见到的一系列氢谱线的波长值如表1-1所示,这一组谱线构成一个线系,通常称之为巴耳末(Balmer)线系。

表1-1 氢的巴耳末线系的波长

谱线	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{δ}	H_{ϵ}	H_{ζ}	H_{η}	H_{θ}	H_{ι}	H_{κ}	H_{λ}	H_{μ}	H_{ν}
波长/nm	656.279	486.133	434.047	410.179	397.017	388.905	383.539	379.790	377.063	375.0	373.4	372.1	371.1

在紫外区,氢原子发射的另一系列谱线构成另一个被称为赖曼(Lyman)线系的谱线组;在近红外区也有一组氢原子谱线,称为帕邢(Paschen)线系;红外区氢原子谱线称为布喇开(Brackett)线系;一直到远红外区,还有一列称为逢德(Pfund)线系的氢原子光谱线。

为了解释氢原子光谱线的规律,丹麦物理学家玻尔(Bohr)以卢瑟福(Rutherford)的原子核模型为基础,把普朗克(Planck)在研究热辐射现象时提出的量子理论推广到原子系统,结合库仑定律和牛顿定律,提出了有名的玻尔氢原子结构模型。玻尔原子模型以下列三个基本假设为出发点:

1) 氢原子中只有一个围绕原子核作圆周运动的轨道电子。当电子与原子核之间的向心库仑静电吸引力 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 与电子作圆周运动时所具有的离心力 $m r \omega^2$ 平衡时,电子就在半径为 r 的圆周轨道上稳定运动。

2) 电子在作轨道运动时,其角动量矩必须是量子化的,只能是 $h/2\pi$ 的整数倍而不能连续变化。即应有

$$L = mvr = m\omega r^2 = n \cdot h/2\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

由上述的两个假设,可推得电子运动的轨道半径应为

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1)$$

式中, h 为普朗克常数,数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; m 为电子质量,数值为 $9.109534 \times 10^{-31} \text{ kg}$; ϵ_0 为真空介电系数,数值为 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; e 为电子电荷,数值为 $1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。

电子在轨道上运动时的总能量为其动能和位能之和,有

$$E = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{me^4}{4n^2h^2} \quad (1-2)$$

由于 n 只能等于 1、2、3... 等非连续的分立整数, 所以原子内的电子的能量也是量子化的, 不可能有连续的或任意的能量状态。

3) 当 $n = 1$ 时, 电子在半径最小的最内层轨道上运动, 这时其能量的代数值最小, 原子处于最稳定状态, 称为处于正常状态或基态。对于 $n = 2, 3, 4, \dots$ 的各高能量状态, 电子处于不稳定状态中, 称为处于激发态或受激态。如果由于某种原因使电子的能量状态发生变化时, 例如由于放电或辐射照射而使电子获得外加能量而跃迁到 n 较大的外层轨道上, 或处于 n 较大的轨道上的电子自发跃迁到更稳定的、 n 较小的内层轨道上时, 原子的能量状态都将发生变化, 这种变化以吸收或发射光子的形式进行。吸收或发射的光子的频率为

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

若以波数 (每厘米中的波数目) $\bar{\nu}$ 表示, 则有

$$\bar{\nu} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2ch^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (1-3)$$

式中, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$; $R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2ch^3} = 1.097373 \times 10^7 \cdot \text{m}^{-1}$, R 为里德堡 (Rydberg) 常数; n_i 为跃迁入轨道的 n 值; n_j 为电子初始轨道的 n 值。

玻尔氢原子模型可如图 1-1 那样描述。 $n = 1$ 的最内层轨道是稳定的基态轨道, 其半径 r_1 为 0.0528 nm, 而 $n = 2, 3, 4, \dots$ 的不稳定激发态轨道半径分别是 r_1 的 4、9、16、... 倍。

当电子由外层轨道 ($n_j = 2, 3, 4, \dots$) 跃迁入最内层基态轨道 ($n_i = 1$) 时, 光子的波数应为

$$\bar{\nu}_1 = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 2, 3, 4, \dots$$

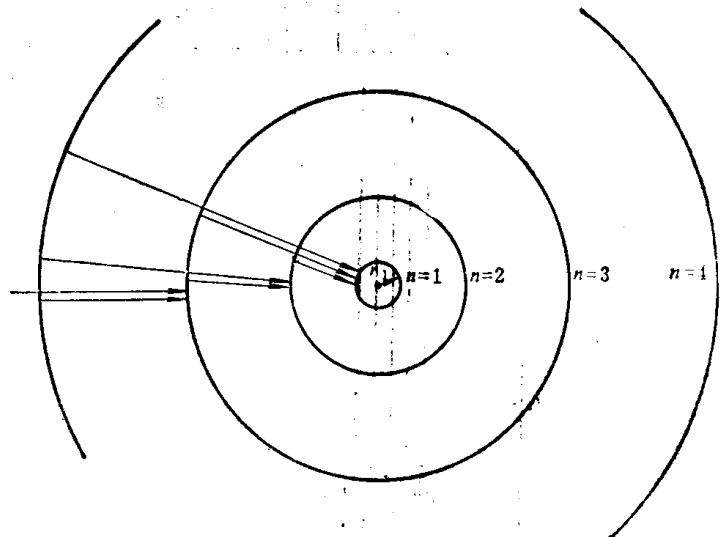


图1-1 玻尔氢原子模型

由此所形成的一系列相应的谱线, 就是位于紫外区的氢原子赖曼线系中的各条谱线; 若电子从外层轨道 ($n_j = 3, 4, 5, \dots$) 跃迁入 $n_i = 2$ 的次内层轨道时, 发生的各条谱线相应的波数为

$$\bar{\nu}_2 = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad n_j = 3, 4, 5, \dots$$

这些谱线就构成了氢原子光谱中的巴耳末线系; 同样, 当 $n_i = 3, 4, 5$ 时, 相应的 $n_j = 4, 5, 6, \dots$; $n_j = 5, 6, 7, \dots$; $n_j = 6, 7, 8, \dots$, 氢原子发出的一系列谱线就构成了近红外区的帕邢线系、红外区的布喇开线系和远红外区的逢德线系。

在任一瞬间, 一个氢原子中的电子只能发生一种跃迁, 因而只能发射 (或吸收) 一个特

定频率的光子，相应地形成一条一定波长（波数）值的谱线。不同激发状态的氢原子发射（或吸收）不同波长的光子。在通常的实验观测中，实验对象氢气中存在无数个处于不同激发状态的氢原子，因此在宏观的实验观测中可以同时观测到氢原子各线系中的各条谱线。

二、原子的能级

如前所述，线状原子光谱起源于价电子在其基态轨道与激发态轨道之间的跃迁。由于原子系统的能量是不连续的，各轨道半径是量子化的、不连续的，因而原子谱线只能是彼此分列的细狭线状结构。对应于一个确定的 n 值，原子具有确定的能量值，这种量子化分布的原子能量状态，叫做原子的能级。

当 n 值相当大时，用轨道圆来表示原子能级相当不便，常如图1-2所示，用平行横线系

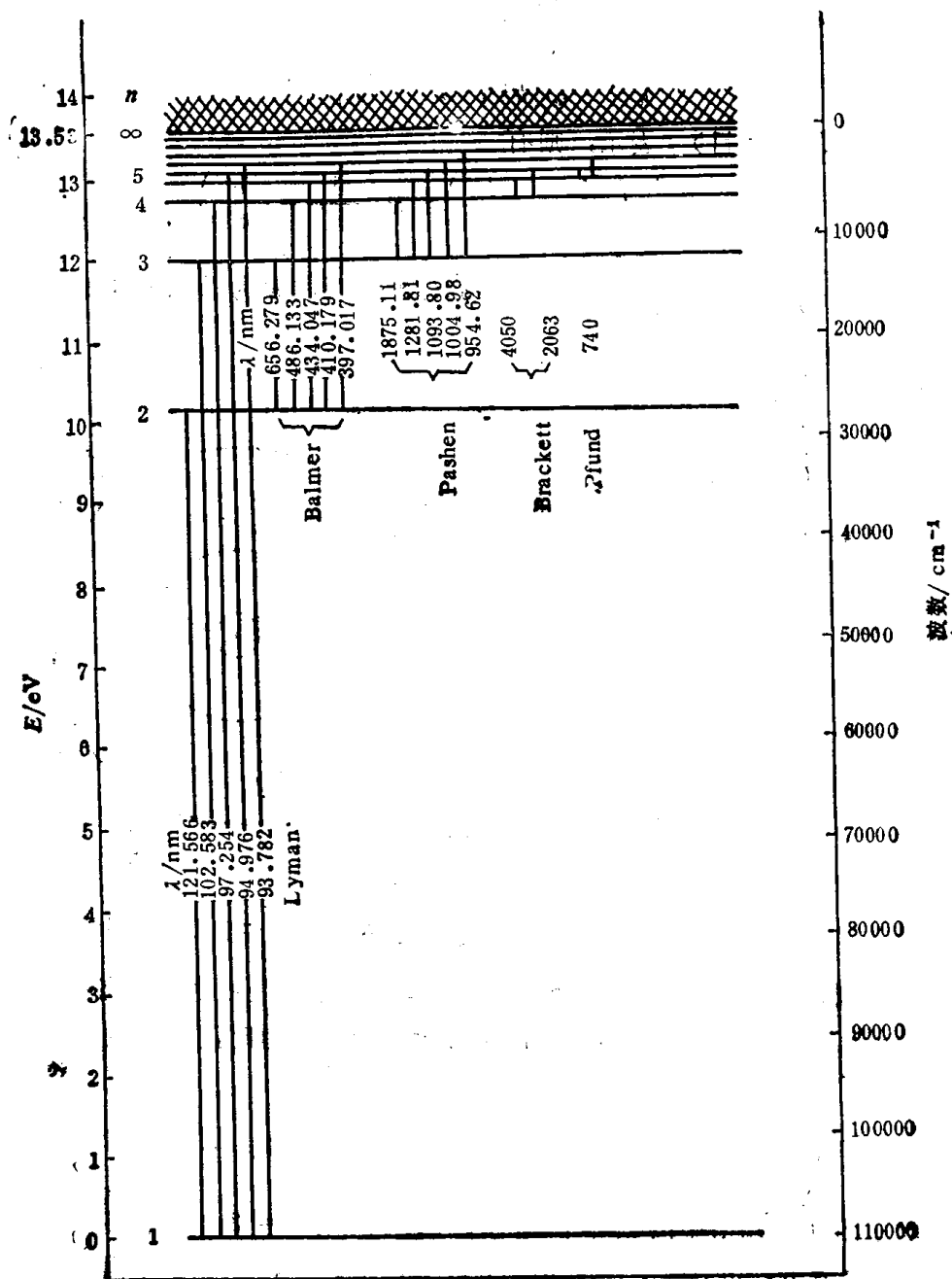


图1-2 氢原子的能级图

列予以表达，通常称之为能级图。图中每一条横线代表一个与确定的 n 值对应的轨道能量值。最低的能级（相应于能量最小的稳定轨道状态）画在最下面；纵坐标为能量（左列）或波数（右列）。电子由一个能级跃迁到另一个能级时，在能级图上用相应两能级之间的垂线表示，垂线的长度与相应谱线的波数成正比。

由能级图可见，各能级之间的距离是不相等的，越向上能级间的距离（相应于各能级之间的能量差值）越小。这说明 n 值越大能级分布越密，因此相应的谱线分布也越密。当 $n \rightarrow \infty$ 时，能级间距趋近于零； $n = \infty$ 时电子运动轨道半径 $r = \infty$ ，这时表明电子已完全脱离原子核的作用而成为电离状态的自由电子。自由电子在外加电磁场作用下运动，其能量 E 将不再受到量子化条件约束而可连续变化，即自由电子可以具有任意值的动能。若一个自由电子由于某种原因跃迁到某个量子轨道上时，它所发射出的光子所具有的能量应为量子化能级的能量差值加上可以连续变化的自由电子动能，因而可形成一条位于 $n = \infty$ 以外某个任意位置的谱线。不同运动速度的自由电子具有不同的动能，跃迁所产生的谱线位于不同的波数位置，彼此间的距离因动能非量子化而可任意变化。因此对于 $n = \infty$ 以外的自由电子跃迁，将形成由任意小间隔谱线密集排列而成的宏观的连续光谱区。由处于 $n = \infty$ 能级的电子跃迁向较小 n 值能级时所形成的一条谱线，具有从其他能级跃迁到该 n 能级所形成的同一谱线系列中的最高频率，或者说这条谱线是该谱线系列中波长最短的一条，通常称之为线系极限。从所有可能能级跃迁入不同 n 值的谱线构成不同的线系，它们各自的极限谱线具有不同的频率（波长）。

按照现代量子力学理论，只有一个价电子的原子可用以下四个量子数确定其能级状态：主量子数 n ($n = 1, 2, 3, \dots$)、副量子数 l ($l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$)、磁量子数 m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$) 和自旋磁量子数 m_s ($m_s = \pm \frac{1}{2}$)。对于具有二个以上价电子的原子，由于这二个或多个电子之间既存在各自的运动能，还存在彼此之间的相互作用（静电作用和内磁作用），原子的能级状态要由合成的总轨道角动量量子数 L 、总自旋角动量量子数 S 和总角动量量子数 J 决定。

在光谱学中，用带有上、下标的大写字母来表示原子的能级，形式为 $n^{2S+1}L_J$ ，其中 L 值还规定分别以大写字母 $S, P, D, F, G, \dots$ 代表 $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ； L 值的左上角 $(2S+1)$ 表明由于 S 值不同而引起的原子光谱线的多重性；不同的 J 值表明原子光谱线分裂而成的精细结构。例如， $4^2P_{3/2}$ 表示主量子数 $n = 4$ 、总轨道角动量量子数 $L = 1$ 的双重谱线中的 $J = \frac{3}{2}$ 的一条精细结构谱线的能级。

钠原子中的电子从 $3^2P_{3/2}$ 能级向 $3^2S_{1/2}$ 能级跃迁的表达式为 $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ ，所产生的相应谱线的波长为 588.996nm ；而另一条由 $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ 跃迁产生的谱线波长为 589.593nm ，这就是著名的钠黄色 D 双线。虽然电子都跃迁到同一能级 $3^2S_{1/2}$ ，但因是从不同的初始能级跃迁的，所以形成波长略有差异的两根谱线，即形成钠谱线的双重线精细结构。

§ 1-3 原子光谱

在光谱学研究和光谱分析工作中，广泛地应用着三种不同类型的原子光谱，其装置如图 1-3 所示。

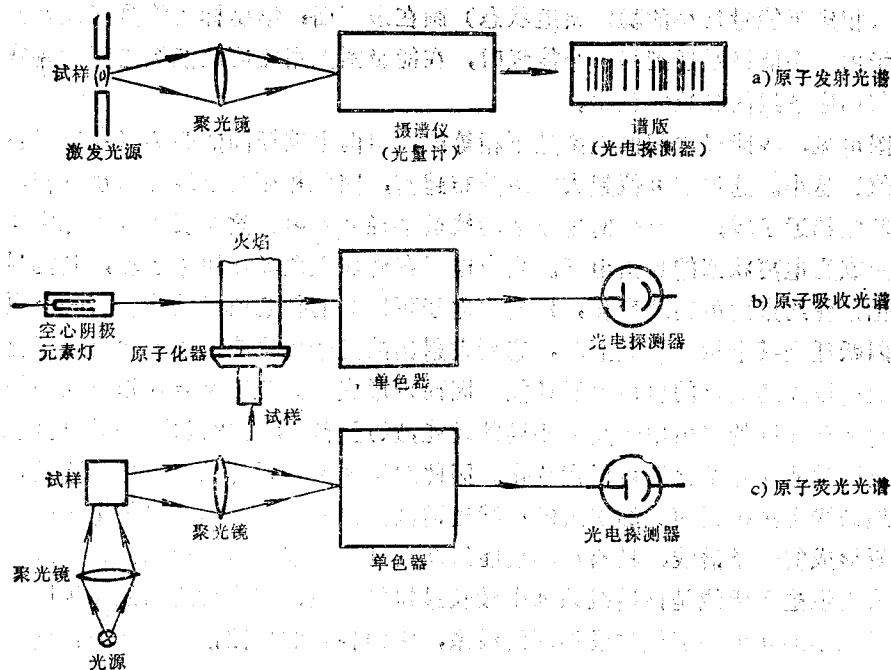


图1-3 三种不同类型原子光谱分析的装置图

一、原子发射光谱

当原子中的电子由较高能级跃迁到较低能级时，两能级间的能量差以光辐射的形式释放出来，从而形成相应的原子发射谱线。

在通常状态下，物质中的原子都处于低能量的稳定状态。要产生原子发射光谱必须首先使原子受到激发，使其电子跃迁到较高的激发能级。为此，必须从外界通过一定方式给原子提供必要的能量，其大小为所希激发能级与原来所处低能级之间的能量差值。供给原子若干能量、使其受到激发让电子跃迁到较高能级的过程称为原子的激发，或称为光谱激发，所需要的能量称为激发能或该激发态的激发电位。

不同元素的原子结构不同，因此不同元素的激发电位不同。使某种元素的原子受到激发所需的最小激发能，称为该元素的共振电位；从最低激发态跃迁回基态时所发射的谱线，称为该元素的共振发射线。由于所需的激发能量最少，原子最容易被激发到共振激发态，或者说，在一定的激发条件下，能被激发到共振激发态的原子数最多。所以，在原子发射光谱中，共振线的强度最大。例如钠原子发射的 589.593nm 和 588.996nm D双线就是共振线，它们的激发电位只有 2.1eV 。由于共振线是元素的最强原子发射谱线，光谱分析时常常都选用共振线作为分析灵敏线——即使试样中该元素的含量很低，仍然能可靠地观测到它的共振线。

中性原子如获得足够大的外加能量，其外层价电子会脱离原子核的作用变成自由电子，而失去电子的原子变成带正电的离子。离子也有可能被再次激发，激发态离子从激发态跃迁返回低能态时也能以光辐射形式释放出多余的能量，从而形成离子发射谱线。由于原子与离子的能级结构不同，所以同一元素的原子发射谱线与其离子发射谱线是不一致的。为了予以区别，通常在谱线的元素符号后加注罗马数码 I、II、III、……，分别表明原子谱线、一次电

离子谱线、二次电离离子谱线、……。例如，Na I 589.593nm 线是中性钠原子谱线，Mg II、Al III、Si IV 则分别表示一次电离镁离子谱线、二次电离铝离子谱线、三次电离硅离子谱线。

由于中性原子失去一个电子后的一次电离离子的结构与元素周期表上位于它前面的元素的原子结构相似——核外电子数相同，只是核电荷和核质量数不同，因此，某种元素的一次电离离子光谱与其前面一位元素的原子光谱相似，该元素的二次电离离子（失去二个电子的离子）光谱将与其前面第二位（原子序数小2）的元素的原子光谱相似。所以，Na I、Mg II、Al III、Si IV 的光谱都较相似。

二、原子吸收光谱

元素的基态中性原子能吸收入射到其上的特定频率的光辐射能量，上升到较高的能级，因此光入射到原子蒸气中时，某些频率光的强度将由于原子吸收而降低，在宏观上可在透射光中观测到与每种元素的原子吸收特性相应的、确定的吸收光谱，这就是原子吸收光谱。

基态中性原子只能吸收与其能级结构相应的若干确定频率的入射光辐射，并使基态原子跃迁到它的不同激发态。所形成的每条吸收谱线的频带范围都很窄，一般在 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{nm}$ 左右。同样，原子发射光谱中的共振线也是原子吸收光谱中最灵敏的谱线，可作为原子吸收光谱分析工作中优先选用的分析灵敏线。

在单色入射光条件下，通过原子蒸气后的透射光强度 I_t 与原子蒸气中参与吸收的原子浓度的关系为

$$I_t = I_0 \exp(-kcl) \quad (1-4)$$

式中， k 为在该单色光波长下原子的吸收系数[$k = k(\lambda)$]，即吸收系数与波长有关； l 为吸收光程长度（在光线行进方向上原子蒸气层的厚度）； c 为原子浓度； I_0 为未被吸收前的光强度。

在原子吸收光谱仪器和原子吸收光谱分析实际工作中，使用能产生窄频带元素发射谱线的空心阴极灯作为单色光源，照射由火焰或非火焰（石墨炉）原子化器产生的待分析元素的原子蒸气。如待分析试样中含有与空心阴极灯发射谱线相对应的元素，则该波长光将在穿越原子蒸气过程中被吸收，根据光强减弱程度即可获得待测元素的浓度信息。

由于原子吸收光谱的检测灵敏度比原子发射光谱的高得多，所以目前原子吸收光谱分析技术获得了极广泛的应用，尤其适宜于作超纯物质分析或稀土元素痕量分析。与原子发射光谱分析相比，原子吸收光谱分析的严重缺点是不能进行多元素同时分析，必须针对待分析元素逐一换用与其元素相同的空心阴极灯，一个个元素依次地进行分析。

三、原子荧光光谱

自由原子受到适当光源的特定波长光辐照并吸收能量发生能级跃迁后，受激原子能以发射光辐射形式释放多余能量跃迁回较低能级，这一过程即原子荧光发射。原子发射的荧光光谱也直接与原子结构有关。

原子荧光有两种基本类型：共振荧光和非共振荧光。

锌、镍和铅原子能分别吸收并再发射出波长为213.86nm、232.00nm和283.31nm的光辐射，是典型的共振原子荧光实例，图1-4a所表示的就是共振原子荧光的能级跃迁情况。非共振原子荧光的特点是受激原子发出的荧光波长与激发辐射的波长不同。根据能级跃迁情况不同，非共振原子荧光可分成两种不同情况：

(1) 直跃荧光 受激原子直接跃迁回较低的亚稳态能级, 但不返回受激前的更低能级, 如图1-4b所示, 因而直跃非共振原子荧光的波长比入射激发光的波长稍长(荧光释放的能量小于受激时吸收的能量)。例如, 处于基态的铅原子吸收283.31nm的激发光能量后发射出的405.78nm和722.90nm荧光就是直跃荧光的典型例子。

(2) 阶跃荧光 原子受激到高能级后, 首先由于热碰撞等原因无辐射地跃迁到较低的激发态, 然后再从此低激发态以荧光发射方式返回更低能级或基态。也有相反的情况: 原子吸收光能量受激后, 还由于热碰撞等原因再一次受到激发而跃迁到更高的激发态, 然后再从这更高能级以荧光发射方式释放能量向低能级跃迁。这类受激高能态与荧光发射高能态不同的荧光都称为阶跃荧光, 如图1-4c所示。例如, 钠原子吸收波长为330.30nm的入射激发光能量后, 先经过一个无辐射向较低激发态跃迁的过程, 然后再发射出波长为589.00nm的荧光而跃迁回基态, 称为正常阶跃荧光; 铅原子吸收283.31nm波长的辐射而激发、无辐射跃迁到亚稳态能级后再发射出368.35nm荧光而返回到更低能级(还未返回基态能级), 也是一例。

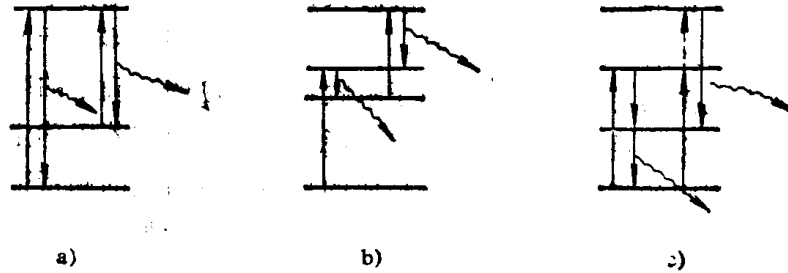


图1-4 几种不同的原子荧光能级跃迁

在一些特殊情况下, 还存在波长比激发光波长更短的荧光, 称为反斯托克司(Anti-Stokes)荧光。例如铷原子受热碰撞而激发至高能态, 又吸收451.13nm光辐射的能量而跃迁至更高能级并随后跃迁回基态能级, 发出的荧光波长为410.18nm; 基态铬原子受到359.35nm光激发后, 在热碰撞下再次受激而至更高能级, 并从这比光激发能级更高的激发态直接跃迁回基态而发射出波长为357.89nm的短波长荧光, 是先光激发后热激发而发射出比激发光波长更短的原子荧光的例子。

由于在共振态与基态之间的共振跃迁几率比其他跃迁几率高得多, 所以共振荧光最易发生、最易观测到。但在实际应用中, 由于非共振荧光的波长不同于激发光波长, 所以非共振荧光, 往往更便于观测, 这样还可避免入射强激发光及其引起的瑞利(Rayleigh)散射光(与激发光波长相同)的干扰影响; 在观测向较低激发态而不是向基态跃迁的非共振荧光时, 还可以克服因谱线自吸效应造成的影响。

四、原子光谱的谱线强度

原子从激发态向低能态跃迁时发射出的光谱线的强度与受激原子浓度(数目)和受激程度有关。

在热力学平衡的条件下, 单位体积内某种元素的未激发原子数目 N_0 与处于激发态 i 的原子数目 N_i 的关系, 满足玻尔兹曼(Boltzmann)分布定律

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1-5)$$

式中, g_i 和 g_0 分别为激发态和基态的统计权重, 是与能级简并度有关的常数; E_i 为激发态 i 的能量(激发电位); k 为玻尔兹曼常数, $k = 1.380622 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 。

例如, 可以计算出在2500 K时镁的第一激发态原子数与基态原子数之比 ($E_1 = 4.35\text{eV}$, $g_1 = 1$, $g_0 = 3$) 约为 $\frac{N_1}{N_0} = 5.2 \times 10^{-9}$ 。可以想到, 更高激发态上的原子所占的比例将更微小。

从激发态能级 i 向低能级 j 跃迁时释放出来的能量为 $\Delta E = E_i - E_j = h\nu_{ij}$, N_i 个激发态原子同样的跃迁放出的能量构成了频率为 ν_{ij} 的谱线强度

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h\nu_{ij}$$

式中, A_{ij} 是激发态 i 向低能态 j 跃迁的几率 (称为爱因斯坦跃迁几率)。因从 i 向 j 跃迁只是向所有可能低能态跃迁中的一部分, 故 $A_{ij} < 1$ 。将式(1-5)代入到 $I_{ij} = N_i A_{ij} h\nu_{ij}$ 中

$$I_{ij} = N_0 \frac{g_i}{g_0} A_{ij} h\nu_{ij} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1-6)$$

很明显, 光谱线强度直接与温度有关。例如, 假设 $E_i = 2.5\text{eV}$, 则在温度 $T = 1500\text{K}$ 时 $\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ 约为 2×10^{-9} , 而当温度增高一倍即 $T = 3000\text{K}$ 时 $\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ 约为 2×10^{-8} , 即谱线强度将增强 3 个数量级。

激发能级越高, 在该能级上的原子数越少, 因而产生的谱线强度也越低。例如, 波长为 330.22nm 的钠谱线强度比波长为 588.99nm 和 589.59nm 的钠双线强度小得多, 只有它们的强度值的 $\frac{1}{22}$ 左右。

共振线的跃迁几率最高, 所以原子共振线的强度最高。不同元素原子共振线的跃迁几率有明显不同, 碱金属和碱土金属具有最大的共振跃迁几率, 因而它们的共振线强度最大。

在原子吸收光谱中, 对吸收谱线强度可作如下分析: 入射光频率为 ν , 单位时间内有 dN_{ij} 个原子吸收了入射光能而从 i 能级跃迁到 j 能级。显然, dN_{ij} 与单位体积中原有的基态原子总数 N_i 成正比, 也与激发光的光子密度 $\rho(\nu)$ 成正比

$$dN_{ij} = B_{ij} \rho(\nu) N_i$$

式中, 比例常数 B_{ij} 称为吸收跃迁几率。光源在单位时间内投射到单位体积原子蒸气中的光子数应为 $n = c\rho(\nu)/h\nu$, (c 为光速)。因此可写出微分吸收光强度

$$\frac{dI}{I} = \frac{dN_{ij} h\nu}{nh\nu} = \frac{B_{ij} N_i \rho(\nu)}{c\rho(\nu)/h\nu} = B_{ij} N_i \frac{h\nu}{c}$$

但是, 应该考虑到在能态 j 的受激原子中会有一部分在入射光的感应下自动返回 i 能级 (同时产生感应发射), 所以原子蒸气吸收的能量应减去这部分感应发射能量。感应发射原子数 dN_{ji} 显然与受激态原子数 N_j 及入射光能量密度 $\rho(\nu)$ 成正比

$$dN_{ji} = B_{ji} \rho(\nu) N_j$$

式中, 比例常数 B_{ji} 称为感应跃迁几率。因此, 真正的微分吸收光强度应为

$$\frac{dI}{I} = \frac{N_i B_{ij} \rho(\nu) - N_j B_{ji} \rho(\nu)}{c\rho(\nu)/h\nu} = \frac{h\nu}{c} (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) \quad (1-7)$$

此外, 在实际原子吸收光谱分析工作中, 由于入射激发光不是严格的单色光, 而总是包含一定频宽的准单色光 $\nu' = \nu \pm \Delta\nu$ 。因此, 真正的吸收光强度应是式(1-7)在一定光谱范围 ($\pm \Delta\nu$) 内的积分值, 称为积分吸收光强度。对具体元素计算出其发射和吸收跃迁几率后, 可计算出吸收光谱线强度的理论值。

五、原子光谱线的轮廓和宽度

(一) 谱线的轮廓

受激发原子从 j 能级向较低的 i 能级跃迁时释放出的能量 $\Delta E = E_j - E_i$, 因此原子谱线的频率 $\nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h}$ 应是一个确定的数值。所以, 原子光谱线在理论上应是频率严格等于 ν_{ji} 、宽度等于零的几何线。但是, 实际原子光谱线都是宽度不为零、在一定频率范围内强度逐渐变化而具有一定轮廓形状的分布曲线, 频率值 ν_{ji} 只是这强度分布曲线的强度最大值对应的频率。在光谱学中为描述真实谱线的宽度, 常用“半宽度”概念——在强度分布曲线两侧, 强度正好为最大强度值一半的两点间的频宽值。

按照经典振子理论, 激发态原子中被核力束缚的电子可以看成是在平衡位置附近作阻尼振荡的振子, 其阻尼系数为 γ , 谱线的强度可用下式予以表达

$$I(\nu) = A \frac{1}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2/4} \quad (1-8)$$

式中, A 是一个常数, 它表明辐射强度与振动电荷振幅之间的关系。

式(1-8)表达的光强度分布曲线是属于洛伦兹(Lorentz)函数类型的钟形曲线, 如图1-5所示。因此, 按振子理论认为光谱线应具有洛伦兹钟形轮廓, 在 $\nu = \nu_0$ 处曲线有最大值 $4A/\gamma^2$; 相应于最大值一半处的频率为 $\nu_{\pm} = \nu_0 \pm \frac{\gamma}{4\pi}$, 即谱线的半宽度为

$$HW = 2 |(\nu_{\pm} - \nu_0)| = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (1-9)$$

式中, HW 即半宽度 (Half Width), $\tau = \frac{1}{\gamma}$ 是振子能量消耗到起始值的 $\frac{1}{e}$ 时所需的时间, 实际上就是激发态原子的平均寿命值, 其数值约在 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ s 之间。

从现代量子力学观点也可解释原子光谱线的宽度: 处在激发态 j 的原子很不稳定, 总要通过发射光子而释放出多余能量跃迁回低能态 i 去。从统计角度来说, 激发态的平均寿命 τ 是与跃迁几率 A_{ji} 成反比的, 即 $\tau = \frac{1}{A_{ji}}$ 。量子力学的测不准原理指出: 具有平均寿命为 τ

的激发态原子的能量是测不准的, 存在一个测不准能量值 ΔE , 且有关系 $\tau \Delta E = \frac{h}{2\pi}$; 考虑到测不准问题, 原子跃迁时谱线的频率应为

$$\nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h} \pm \frac{\Delta E_j - \Delta E_i}{h} = \nu_0 \pm \Delta\nu$$

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_j - \Delta E_i}{h} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{A_{ji}}{2\pi} \quad (1-10)$$

这个结论与经典振子理论的结论一致。因此, 激发态原子在没有任何外界影响下, 也不可能发射出无限窄的谱线, 而只能产生具有一定半宽度的洛伦兹钟形轮廓的谱线。这种宽度称为谱线的自然宽度, 计算表明约为 10^{-5} nm 左右, 这是一个极小的数值。因此, 在大多数光谱学研究和分析实用工作中往往可以忽略谱线自然宽度的影响。此外, 所有元素的谱线自

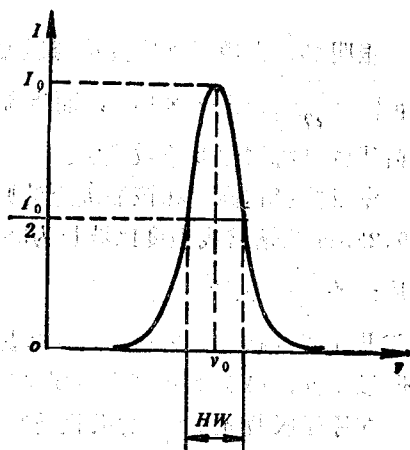


图1-5 谱线的洛伦兹轮廓

然宽度差别不大，都在 10^{-5}nm 数量级。

(二) 谱线的增宽

在实际光谱观测中，由于种种原因，观测到的原子光谱线的宽度都比其自然宽度大，有时甚至相差很大，这种现象称为谱线的增宽。引起谱线增宽的原因很多，归结起来有以下各种谱线增宽效应：

(1) 同位素效应 一种元素的各种同位素的原子结构相差极微小，因此各种同位素各自产生的原子谱线的波长十分接近，彼此以极小的波长差互相错位重叠。虽然每根谱线的自然宽度都不大，但多根同位素谱线彼此重叠的宏观效果就使观测到的谱线是它们的包络总合，形成谱线增宽。例如，波长为 424.44nm 的铀谱线，实际上就是由波长为 424.413nm 的 U^{235} 和波长为 424.437nm 的 U^{238} 两条同位素谱线紧凑叠合而形成的。

谱线的同位素增宽是由于原子本身固有特性造成的，很难采取一般措施予以消除。好在同位素增宽值都较小，所以在大多数实际应用场合其影响并不大。

(2) 多普勒 (Doppler) 增宽 (热增宽) 原子始终处于不停的运动中，相对于观测者都存在某个相对运动速度 v 。因此观测到的光谱线的频率将由于多普勒效应而变成 $\nu = \frac{c\nu_0}{(c \pm v)}$ (原子背离观测者运动时，分母中取+号)。这就是原子光谱线的多普勒增宽效应。

虽然原子的运动速度是各不相同的，但服从麦克斯韦 (Maxwell) 分布定律。因此可以推导出因热运动而造成的谱线多普勒增宽值应为

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2\ln RT}{A_r}} \approx 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{A_r}} \nu_0 \quad (1-11)$$

此式说明：谱线的多普勒增宽与温度 T 的平方根成正比，而与元素的相对原子质量 A_r 的平方根成反比。使用波长尺度时，对大多数元素多普勒增宽值 $\Delta\lambda_D$ 大约在 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{nm}$ 数量级。例如 $T = 5000\text{K}$ 、 $A_r = 55.85$ 的铁谱线，在 $\lambda = 500\text{nm}$ 处的多普勒增宽值 $\Delta\lambda_D = 0.003\text{nm}$ 。可见原子谱线的多普勒增宽值比自然宽度值大 $10^2 \sim 10^3$ 倍。因而，对于需要进行高分辨测定的工作，多普勒增宽效应往往造成相当大的麻烦。

此外，由于多普勒增宽还会造成谱线轮廓的变化

$$I_\nu = I_0 \exp \left[-\frac{Ac^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right] \quad (1-12)$$

因此这时的谱线轮廓已是按 $\exp[-\alpha(\nu - \nu_0)^2]$ 的高斯 (Gauss) 钟形函数变化了。比起具有自然宽度的洛伦兹轮廓 (图1-6中的曲线1)，有 Gaussian 轮廓的谱线 (图1-6中的曲线2) 在中心 ν_0 附近其强度下降速度较慢 (因此谱线轮廓曲线在中心附近的头部显得比洛伦兹轮廓更“胖”些)，而在远离 ν_0 的两翼区则比洛伦兹轮廓强度下降快得多 (因而在尾部曲线“瘦”、截止区窄)。两种不同的谱线轮廓比较见图1-6。

(3) 压力增宽 激发态原子在运动过程中会频繁地与其他粒子发生碰撞。若与其他不同种类的原子、分子发生碰撞，激发态原子的平均寿命将缩短，相当于振子理论中的阻尼增大，其结果就是使谱线轮廓增宽。这种由于碰撞所致的增宽也是洛伦兹曲线形的，增宽的数值则与其他粒子的密度 (在气态情况下相应为气体的压力) 有关：气体压力越大，粒子的自由程越短、激发态原子受碰撞的次数越多、平均寿命越短，最终导致谱线的增宽值越大。计算表明，在一个大气压 (101325Pa)、 $2000 \sim 3000\text{K}$ 的外界条件下，因压力而增宽的数值大