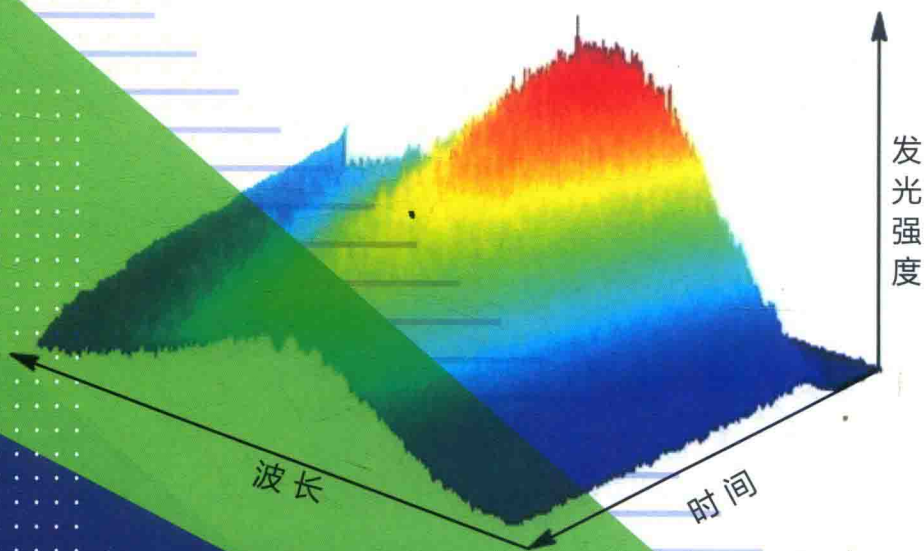




FENZI FASHE GUANGPU FENXI
分子发射光谱分析

晋卫军 编著



化学工业出版社

FENZI FASHE GUANGPU FENXI
分子发射光谱分析

晋卫军 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书集成了分子发射光谱分析光物理基础领域新进展和作者多年的研究成果，是一部具有理论创新、对学科发展和科技人才培养有重要作用的系统性理论著作。主要内容包括：荧光光物理基础，分子结构与发射辐射光物理过程，溶剂效应和溶剂化动力学与发射辐射光物理过程，质子转移、温度和黏度与发射辐射光物理过程，电荷转移跃迁，溶液和异相介质的荧光猝灭，荧光偏振和各向异性，磷光光物理基础，发光纳点化学传感及其机理，光散射现象和共振瑞利散射光谱分析，拉曼光谱分析原理和应用。

本书适合分子光谱分析和光化学领域的研究人员、教师、研究生以及高等院校高年级本科生参考；也适合从事环境分析、药物分析、生物分析、法医检验研究和应用的技术工作者参考。

图书在版编目（CIP）数据

分子发射光谱分析 / 晋卫军编著. —北京：
化学工业出版社，2018.2

ISBN 978-7-122-31037-8

I. ①分… II. ①晋… III. ①分子光谱学-
发射光谱分析 IV. ①O561.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2017）第 285328 号

责任编辑：李晓红
责任校对：宋 夏

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：三河市航远印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 28 $\frac{3}{4}$ 字数 517 千字 2018 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：128.00 元

版权所有 违者必究

播撒光子，收获光子。百余年来，人们观察小到包括原子、分子的微观世界，大到包括宇宙天体在内的宏观世界，主要手段就是观察光、收集光子。当需要引起分子激发时，光子作为入射辐射是绿色的能源；当需要测量发射辐射时，光子作为次级的辐射是期望的产物。荧光光谱、磷光光谱或光散射光谱，其共同点是，光子作为一种特殊的产物被获取，都是辐射吸收或作用后的次级光物理过程，是一种次级光辐射现象。所以，荧光、磷光或光散射光都可以看作发射光谱的范畴。此外，利用分子发射光谱研究分析化学问题的学者，通常较少深入涉及光物理过程，这样光谱分析化学也不可能走得太远。本书以新的视角，较详细地阐述分子发射光谱的光物理过程，试图在分析化学家与光物理学家、光化学家之间架起沟通的桥梁。

本书集成了分子发射光谱分析光物理基础领域的新进展和笔者的研究成果，是一部具有理论创新、对科学发展和培养科技人才有重要作用的系统性理论著作。本书在许多方面具有与众不同的思考，在分子发射光谱分析方面具有独到的理解。如：利用卤键的观点理解卤代溶剂对扭曲的分子内电荷转移荧光光谱的影响；在溶剂效应中，除了传统的偶极-偶极作用和氢键模型外，引入新的专属性的作用方式—— σ -穴键和 π -穴键，对完善溶剂化作用对光谱行为影响的理论乃至溶液化学平衡基础理论都是有意义的。再如，在荧光猝灭理论中，提出 H^+ - π 作用是荧光猝灭的作用途径以及将光子看作荧光猝灭试剂；在电荷转移光谱中，指出尚需进一步思考的理论问题，对相关领域的研究者具有启发作用；在第9章磷光光谱原理中，引入前沿的 $C-X\cdots\pi/l\epsilon p$ 卤键（ σ -穴键之子集）和 π -穴键键合作用模式，为组装磷光晶体材料和磷光光谱分析提供新的思路。凡此不一一列举。

本书主要内容为：绪论，荧光光物理基础，分子结构与发射辐射光物理过程，溶剂效应和溶剂化动力学与发射辐射光物理过程，质子转移、温度和黏度与发射辐射光物理过程，电荷转移跃迁：吸收光谱和荧光光谱，溶液和异相介质的荧光猝灭，荧光偏振和各向异性，磷光光物理基础，发光纳点化学传感及其机理，光散射现象和共振瑞利散射光谱分析，拉曼光谱分析原理和应用。

本书的准备工作可以追溯到20年前为研究生开设的《分子发射光谱分析》课

程。但真正计划将原来的讲义整理出版的想法始于8年前。笔者曾提议将荧光、磷光、化学发光和生物发光、光散射光谱分析集于一体。后来在拟定写作框架时，考虑到笔者对化学发光和生物发光分析涉猎不够深入，也就没有将其包含在本书中，但愿不是遗憾。

本书的撰写过程充满着艰辛。十几个寒暑假搭进来不提，平时一有空，就琢磨、修改。有时候，忽然半夜醒来有了感悟，立刻记录下来。有时候为了斟酌一个概念，要花费几天时间，重新查阅文献，仔细对照不同文献的叙述，直到认为较为准确、客观为止。本书的撰写过程也颇有收获。通过阅读一些早期的文献，学习到前辈们的探索精神与严谨学风。不恨古人吾不见，但恨吾学力不逮，学风弗重耳。重新阅读那些文献，对笔者的心灵也是一次彻底的洗涤。

书稿即将完成之际，在读研究生们分别阅读了部分内容，并提出许多有价值的修改意见。尤其是博士生胡若欣通读了全部章节，从读者的角度就概念的清晰度、逻辑的缜密性和文字表达的流畅性等方面提出了建设性意见。此外，魏雁声女士、谢剑炜研究员、朱若华教授、王煜教授也提供了诸多帮助。本书所涉及研究内容得到国家自然科学基金的资助(No.21675013, No.90922023, No.20875010)。在此一并表示感谢。

最后，由于笔者才学疏浅，书中错误难免，希望读者不吝赐教，以利校正。再有，近年来国内众多学者在分子发射光谱分析和光化学领域颇有建树，尽管笔者试图尽心尽力予以关注，但也难免挂一漏万，还望读者予以提醒，以利日后补修。

本书适合分子光谱分析、光化学领域的研究人员、教师、研究生，以及高等院校高年级学生；也适合从事环境分析、药物分析、生物分析、法医检验研究和应用的技术工作者。

晋卫军

2017年10月

第 1 章 绪论 / 001

- 1.1 发光现象 / 002
- 1.2 发光的表征 / 004
- 1.3 光或辐射的吸收与发射 / 004
- 1.4 发射光谱分析的特点 / 004
- 1.5 荧光和磷光光度法简史 / 005
- 参考文献 / 012

第 2 章 荧光光物理基础 / 013

- 2.1 基本概念 / 013
 - 2.1.1 光致发光涉及的电子跃迁类型 / 013
 - 2.1.2 自旋多重度和单线态、三线态 / 013
 - 2.1.3 Jabłoński 能级图 / 015
 - 2.1.4 分子电子激发态的光物理过程 / 016
 - 2.1.5 吸收和辐射跃迁的选择性规则 (光选律) / 020
 - 2.1.6 非辐射跃迁的影响因素 / 024
 - 2.1.7 光选律和辐射、非辐射跃迁小结 / 025
 - 2.1.8 Kasha 规则的例外情况 / 026
- 2.2 荧光的类型 / 028
 - 2.2.1 瞬时荧光 / 028
 - 2.2.2 延迟或延时荧光 / 041
- 2.3 荧光光谱的基本特征 / 048
 - 2.3.1 荧光激发光谱的形状与吸收光谱极为形似 / 048
 - 2.3.2 荧光发射光谱的形状与激发光的波长无关 / 049
 - 2.3.3 发射光谱的轮廓和镜像关系 / 050
 - 2.3.4 斯托克斯位移 / 051

- 2.4 荧光衰减和荧光寿命 / 052
 - 2.4.1 荧光衰减模型 / 052
 - 2.4.2 荧光寿命的定义 / 053
 - 2.4.3 荧光寿命的测量——时间分辨技术 / 055
 - 2.4.4 分子发光寿命的时域分布特性 / 060
 - 2.4.5 荧光寿命测量的应用 / 061
- 2.5 量子产率 / 061
 - 2.5.1 定义 / 062
 - 2.5.2 荧光量子产率的相对和绝对测定法 / 062
 - 2.5.3 量子产率相对测定注意的几个问题 / 065
- 2.6 稳态荧光强度 / 068
 - 2.6.1 光吸收的 Lambert-Beer 定律 / 068
 - 2.6.2 荧光定量分析的基础 / 069
 - 2.6.3 荧光分析的局限性 / 071
- 参考文献 / 072

第 3 章 分子结构：影响发光光物理过程的内在因素 / 075

- 3.1 电子跃迁类型和轨道类型的改变 / 075
- 3.2 分子结构方面 / 080
 - 3.2.1 分子平面性和刚性的影响 / 081
 - 3.2.2 双键转子和刚性化效应 / 082
 - 3.2.3 单键转子和分子共面性 / 082
 - 3.2.4 螺栓松动效应 / 085
 - 3.2.5 取代基的影响 / 086
- 3.3 基态与激发态分子性质的差别 / 090
- 3.4 几类典型荧光体的结构 / 091
 - 3.4.1 生物类荧光基团举例 / 091
 - 3.4.2 合成荧光染料 / 095
- 3.5 非典型荧光生色团及其发光聚合物 / 102
- 3.6 最低双重激发态自由基的发光 / 103
- 参考文献 / 104

第4章 溶剂效应和溶剂化动力学：影响发光光物理过程的外在因素 / 109

- 4.1 溶剂效应 / 110
- 4.2 一般溶剂效应 / 110
 - 4.2.1 一般溶剂效应对吸收光谱的影响 / 111
 - 4.2.2 一般溶剂效应对荧光光谱的影响 / 116
 - 4.2.3 一般溶剂效应的定量表示 / 118
 - 4.2.4 荧光极性探针——芘/葱探针尺度 / 122
- 4.3 专属性溶剂效应 I：氢键 / 128
 - 4.3.1 基本概念 / 129
 - 4.3.2 对荧光光谱的影响 / 130
 - 4.3.3 对荧光强度的影响 / 131
- 4.4 专属性溶剂效应 II：卤键/ σ -穴键 / 132
- 4.5 专属性溶剂效应 III： π -穴键 / 138
- 4.6 溶剂化动力学的定量处理 / 139
 - 4.6.1 构建时间分辨荧光发射光谱 / 139
 - 4.6.2 探针的溶剂化动力学和溶剂化弛豫时间或旋转弛豫时间 / 140
 - 4.6.3 荧光探针研究离子液体的溶剂化动力学 / 141
 - 4.6.4 磷光探针研究毫秒级溶剂化动力学 / 145
- 4.7 红边效应 / 148
- 附录 / 148
- 参考文献 / 156

第5章 质子转移、温度和黏度对发光光物理过程的影响 / 161

- 5.1 质子转移对荧光的影响 / 161
 - 5.1.1 基态和激发态质子解离 / 161
 - 5.1.2 激发态分子内或分子间的质子转移 / 166
- 5.2 温度和黏度对荧光强度及荧光光谱的影响 / 169
 - 5.2.1 温度的影响 / 169
 - 5.2.2 黏度的影响 / 171
- 参考文献 / 176

第 6 章 电荷转移跃迁：吸收光谱和荧光光谱 / 178

- 6.1 基本现象 / 179
- 6.2 基本概念和电荷转移的分子轨道理论 / 182
- 6.3 电荷转移的热力学和动力学基础 / 183
- 6.4 常见电子/电荷供体和受体类型 / 187
- 6.5 电荷向溶剂转移 (CTTS) 跃迁 / 187
- 6.6 分子内的跨环共轭和/或跨环电荷转移 / 192
- 6.7 电荷转移荧光的两种机理 / 194
- 6.8 分子内和扭转的分子内电荷转移荧光 / 195
- 6.9 电荷转移荧光的应用 / 198
- 参考文献 / 207

第 7 章 溶液和异相介质的荧光猝灭 / 212

- 7.1 荧光猝灭概述 / 213
 - 7.1.1 荧光猝灭现象 / 213
 - 7.1.2 常见荧光猝灭剂及其猝灭机理 / 213
- 7.2 碰撞猝灭和静态猝灭理论 / 222
 - 7.2.1 溶液中的碰撞作用 / 222
 - 7.2.2 碰撞猝灭方程：Stern-Volmer 方程 / 223
 - 7.2.3 静态猝灭理论 / 225
 - 7.2.4 动态和静态猝灭的偏差 / 227
 - 7.2.5 动态猝灭和静态猝灭比较 / 229
 - 7.2.6 非均相介质的发光猝灭 / 229
- 7.3 电子转移及光诱导电子转移 (PET) 猝灭 / 231
 - 7.3.1 电子能量转移 (ET) 和电子转移 (ELT) 的比较 / 231
 - 7.3.2 电子转移的 Rehm-Weller 理论 / 232
 - 7.3.3 电子转移的 Marcus 理论 / 233
 - 7.3.4 价带间的电子转移 / 235
 - 7.3.5 电子的跳跃转移 / 236
 - 7.3.6 光诱导的电子转移和传感器设计 / 237
- 7.4 电子能量转移猝灭 / 239
 - 7.4.1 能量辐射转移 / 239

- 7.4.2 荧光猝灭的 Förster 共振能量转移 / 240
- 7.4.3 交换能量转移 / 246
- 7.4.4. 电子能量转移途径的比较: 局限性和模型的扩展 / 248
- 7.4.5 分子内的借键非辐射能量转移: Förster 和 Dexter 型之外的电子能量转移形式 / 251
- 7.5 荧光猝灭的典型应用 / 256
 - 7.5.1 光谱尺的应用 / 256
 - 7.5.2 胶束平均聚集数的测定 / 257
 - 7.5.3 分子信标设计两例 / 261
 - 7.5.4 借键能量转移的应用 / 262
- 参考文献 / 265

第 8 章 荧光偏振和各向异性 / 270

- 8.1 荧光偏振和各向异性的物理基础 / 270
- 8.2 稳态荧光偏振和各向异性的实验测量 / 271
- 8.3 荧光偏振和各向异性的理论处理 / 274
- 8.4 偏振和各向异性光谱测量用于确定跃迁矩或辨别电子状态 / 278
- 8.5 退偏振化 / 281
- 8.6 荧光各向异性测量在化学和生物分析中的应用 / 282
 - 8.6.1 蛋白质旋转动力学 / 282
 - 8.6.2 荧光偏振应用于免疫分析 / 284
 - 8.6.3 结合棒形纳米粒子偏振特性的焦磷酸根检测 / 286
 - 8.6.4 荧光各向异性黏度探针 / 287
- 参考文献 / 290

第 9 章 磷光光谱原理 / 291

- 9.1 磷光物理基础 / 291
 - 9.1.1 分子单线态和三线态 / 291
 - 9.1.2 三线态布居的机制 / 293
 - 9.1.3 磷光物理过程 / 294
- 9.2 磷光量子产率和磷光寿命 / 295
 - 9.2.1 磷光量子产率和磷光寿命的定义 / 295
 - 9.2.2 磷光量子产率和磷光寿命的测量 / 296

- 9.3 磷光与分子结构和电子跃迁类型 / 299
 - 9.3.1 电子跃迁类型对磷光的影响: 埃尔-萨耶德选择性规则 / 299
 - 9.3.2 分子结构 / 301
 - 9.3.3 能隙律 / 302
- 9.4 增强室温磷光的途径 / 305
 - 9.4.1 自旋-轨道耦合作用 / 305
 - 9.4.2 电子自旋-核自旋超精细耦合 / 319
 - 9.4.3 氘代作用 / 325
 - 9.4.4 刚性化效应 / 326
 - 9.4.5 聚集或晶化限制分子内旋转弛豫作用 / 328
 - 9.4.6 轨道限域效应 / 329
 - 9.4.7 金属纳米粒子/溶胶局域表面等离子体波耦合定向磷光 / 332
- 9.5 三线态研究方法 / 336
 - 9.5.1 系间窜越速率常数的测定或估计 / 336
 - 9.5.2 测定富勒烯三线态 / 338
- 9.6 稀土离子和其他金属离子的发光 / 340
 - 9.6.1 稀土螯合物的能量转移及其发光现象 / 340
 - 9.6.2 其他金属离子的发光机理及发光寿命 / 345
- 9.7 磷光测量实践中的若干问题 / 346
 - 9.7.1 磷光和荧光之间竞争关系 / 346
 - 9.7.2 荧光和磷光的识别以及同时检测 / 347
 - 9.7.3 重原子微扰剂的量 / 349
- 参考文献 / 349

第 10 章 发光纳点及化学传感机理 / 355

- 10.1 纳点的荧光/磷光的起源 / 355
 - 10.1.1 无机半导体量子点 / 355
 - 10.1.2 金属离子掺杂的无机半导体量子点 / 357
 - 10.1.3 金属纳米粒子和金属团簇 / 360
 - 10.1.4 碳点和石墨烯点 / 362
 - 10.1.5 硅点和金刚石纳米粒子 / 368
- 10.2 量子点和其他纳点发光猝灭或增强的一般途径 / 371
 - 10.2.1 电子或空穴的俘获 / 371

- 10.2.2 量子点表面组成及形态的变化对其发光的猝灭或增强 / 371
- 10.2.3 顺磁效应或电子自旋交换猝灭 / 372
- 10.2.4 化学传感机理举例 / 372
- 10.2.5 偶极-偶极相互作用引起的荧光猝灭 / 378
- 10.2.6 亲金/亲金属作用 / 378

10.3 问题与策略 / 380

参考文献 / 380

第 11 章 光散射现象和共振瑞利散射光谱分析 / 389

11.1 光散射和共振光散射 / 389

11.2 共振瑞利光散射的条件和共振瑞利光散射光谱的获得 / 391

11.3 瑞利和拉曼散射光对荧光测量的影响 / 392

11.4 共振瑞利光散射光谱在分析化学中的应用 / 394

11.4.1 核酸-卟啉相互作用的共振瑞利光散射现象 / 394

11.4.2 定量共振瑞利散射光谱分析 / 396

11.4.3 基于量子点和其他纳米材料共振光散射的分析应用 / 397

11.4.4 离子缔合物散射光谱及其应用 / 402

11.4.5 共振瑞利散射光谱用于碳纳米管的结构表征 / 405

参考文献 / 408

第 12 章 拉曼光谱分析原理和应用 / 410

12.1 拉曼光谱基本原理 / 410

12.1.1 拉曼光谱产生的条件：拉曼活性 / 410

12.1.2 拉曼光谱和红外光谱选律的比较 / 414

12.1.3 拉曼光谱中的同位素效应 / 415

12.1.4 拉曼光谱的特征参量：拉曼频移 / 416

12.1.5 拉曼散射与红外吸收的互补性 / 416

12.1.6 拉曼光谱的识谱 / 418

12.2 拉曼光谱的偏振和退偏 / 419

12.3 拉曼光谱新技术与新方法 / 419

12.3.1 激光共振拉曼效应 / 419

12.3.2 表面增强拉曼光谱 / 420

12.3.3 显微共焦拉曼光谱 / 421

- 12.3.4 受激拉曼散射和相干反斯托克斯拉曼散射显微技术 / 422
- 12.3.5 时间分辨振动光谱 / 423
- 12.4 拉曼光谱的典型应用 / 423
 - 12.4.1 化学结构鉴定 / 423
 - 12.4.2 几种炭材料的表征 / 424
 - 12.4.3 生物医学分析 / 428
 - 12.4.4 文物鉴定和保护 / 431
 - 12.4.5 宝石鉴定和鉴别 / 434
 - 12.4.6 卤键非共价相互作用的辅助表征 / 434
- 12.5 拉曼光谱的定量分析 / 440
- 参考文献 / 444

第1章

绪论

Chapter

播撒光子，收获光子。当需要引起分子激发时，光子作为入射辐射是绿色的能源；当需要引起光化学反应以实现光化学剪裁时，光子又是绿色的化学试剂；当需要测量发射辐射时，光子作为次级的辐射是期望的产物。百余年来，人们观察小到包括原子、分子的微观世界，大到包括宇宙天体在内的宏观世界，主要手段就是观察光，收集光子（人们认识外部自然界，获取对客观世界的知识，其中有 83% 的信息是通过“光”获得的，即靠人的眼睛认识世界获得的信息更多）。

光谱（spectrum）是电磁辐射按照波长或频率的有序排列，各个辐射波长都具有相应的辐射强度。光谱学（spectroscopy）是光学的一个分支学科，它主要研究各种物质光谱产生的原理及其同其他物质之间的相互作用。

光谱测量法（spectrometry 或 spectrometric methods）是基于光的吸收、发射和散射等作用而建立的光学分析方法，即以电磁辐射作用于待测物质后所引起的物质特征能级跃迁与物质的结构或物质的某种物理量定性或定量相关为基础的分析方法。“炉火纯青”恐怕算得上最早或较早的实用波谱学了。通过光谱测量法可以洞悉微观世界（原子、分子结构：通过不同类型的光谱学的研究，可以从不同侧面得到原子、分子等的电子组态、能级结构、能级寿命、分子的几何形状、化学键的性质、反应动力学等多方面物质结构的信息；获取纳米材料相关的时空信息也同样需要光谱测量学），可以观察遥远的（时空）星际空间。此外，通过检测光谱的波长和光强度或它们的变化可以完成分析化学测量，即光谱学分析法（spectral analysis 或 analytical spectroscopy）——分为物质的定性分析方法和定量分析方法。荀子《劝学》中讲：“……登高而招，臂非加长也，而见者远；顺风而呼，声非加疾也，而闻者彰。假舆马者，非利足也，而致千里；假舟楫者，非能水也，而绝江河。君子生非异也，善假于物也。”所以，无论要看得更小或更大，更近或更远，也无论定性、定量测量，都摆脱不了有关光子的科学研究，都离不

开光谱学或光谱学测量；也绕不开光谱学。

根据研究光谱方法的不同，习惯上把光谱学区分为吸收光谱学、发射光谱学与散射光谱学。荧光光谱和磷光光谱是典型的发射光谱，而瑞利光谱和拉曼光谱是典型的光散射光谱。但是，荧光光谱、磷光光谱和瑞利/拉曼光谱具有一些关键的特征：光子作为一种特殊的产物被获取，其现象都是与所“播撒”辐射相互作用后的次级光物理过程，可以认为都是一种次级光辐射现象。此外，共振散射光谱与荧光现象一样，都涉及本征态的电子能级。再有，荧光光谱和共振瑞利散射光谱利用相同的仪器——荧光光谱仪——测量。而原则上，一般的拉曼光谱仪和荧光光谱仪是可以互用的，激光拉曼光谱仪也可以测量荧光信号。

荧光、磷光和光散射光谱的主要区别是，光致发光（荧光和磷光）指分子吸收入射辐射后，使分子处于电子激发态，一定时间后，从激发态电子能级释放光子而辐射失活跃迁到基态或较低的激发态。发射光子的频率可以与入射光子的频率相同或不同。而一般散射光是分子与辐射相互作用到达非本征的虚拟态（较高振动态或转动态），并由此“释放”光辐射的过程。原则上，散射效应可以由任何频率的入射辐射产生。有学者认为，荧光过程涉及光子的完全吸收，而散射效应并没有真正吸收光子。但这种讲法是不完全妥当的，如共振散射效应其实也是真正吸收了光子的。此外，荧光过程涉及分子偶极矩的变化，拉曼过程仅由于光辐射的作用导致分子极化率发生改变，并由此产生诱导偶极矩，而瑞利散射并不需要分子极化率的变化。

基于上述讨论，将荧光、磷光和光散射光谱都看作发射光谱的范畴，并将它们集成在一起予以考虑是合理的。本书将突出分子发射光谱分析的基础性和前沿性、理论性和应用性、学术性和通俗性、确定性和开放性。作为分子发射光谱学的重要方面，本书将涵盖：荧光和磷光物理基础；分子结构与发光光物理过程；溶剂效应和溶剂化动力学与发光光物理过程；质子转移、温度和黏度与发光光物理过程；电荷转移跃迁吸收和荧光光谱；溶液和异相介质的荧光猝灭；荧光偏振和各向异性；光散射现象和共振瑞利散射光谱、拉曼光谱分析原理和应用等。此外，由于纳米材料的重要性，也将专门介绍发光纳点的化学传感及其机理。

本章主要介绍荧光和磷光光谱的特点和发展简史，散射光谱的发展和特点将在第 11、12 章再介绍。

1.1 发光现象

日常生活中可以观察到各种发光现象，从日焰月辉、电闪燧火，到煤气燃烧产生的蓝色火苗和炽热铁丝产生的黄色火焰、白炽灯泡发光、荧光灯管的电激发

发光、娱乐活动中的光棒等。它们的本质是什么？

为了理解上述现象，需要首先介绍一些基本概念。激发：以某种方式把能量交给物质，使电子上升到一定高能态的过程叫激发过程（excitation），此时物质处于激发态。发光：物质（分子、原子、离子或其聚集体等）吸收一定的能量后，其电子从基态跃迁到激发态，如果在返回基态的过程中伴随有光辐射，这种光辐射现象就称为发光（luminescence），即发光就是物体把所吸收的激发能转化为光辐射的过程。发光也被定义为被激发的复杂粒子（指化学尺度的粒子）或由这些粒子组成的物质本征的非平衡辐射。由于处于高能态的粒子服从 Boltzmann 分布，所以发光只是在少数中心进行，不会影响物体的温度，因此也称为冷光（cold light）。以此建立起来的分析方法，即利用物质分子具有激发发光特性所建立的分析技术，称为分子发光光谱分析法。

发光都有哪些类型？发光的分类有各种各样的原则，比如，根据激发的方式分类，根据发光过程的动力学性质分类，根据发光物质的化学组成分类，根据发光物质的用途分类，等等。与本章密切相关的包括光致发光（photoluminescence）、化学发光（chemiluminescence）、生物发光（bioluminescence）和电致发光（electroluminescence）等。其中，光致发光包括荧光（fluorescence/fluorimetry）和磷光（phosphorescence/phosphorimetry）。根据所吸收光子和发射光子的能量之间的关系，荧光有各种说法：当用一种波长的光照射某种物质时，这个物质能在极短的时间内发射出比照射波长更长的光；物质吸收紫外光后所发出的光；物质吸收波长较短的可见光后发出波长较长的可见光；等等。

发光的另一分类体系是根据发光动力学特点：自发光（luminescence）也是一种冷光，可以在正常温度和低温下发出这种光。当已经被激发的粒子受粒子内部电场的作用而回到基态的过程所伴随的发光，即自发光。上述的光致发光都是自发光。另一种是光学激励的自发光或受迫发光（optically stimulated luminescence），指可见光或红外光促发的发光，即在外界因素的影响下才会产生辐射发射的现象。如半导体材料中，以一定形式产生俘获态的电子-空穴对（处于一种亚稳态能级），光可以使得导带中的电子脱离俘获态，进而与价带中的空穴复合（所谓的激子重组，exciton recombination）而产生发光。可见，光仅是释放先前所储备能量的促发剂。这也是光致发光的另一种含义。

其他的发光类型：白热光（incandescence）是指光从热能中来。当一个物体加热到足够高的温度时，它就开始发出光辉。如炼炉中的金属或钨丝灯泡中发出的光、太阳或其他类似星体发出的光。辐射发光（radioluminescence）是指由核辐射引起的发光。一些老式的钟表晚上可以看见发亮的表针，就是在其表面涂了

一层放射性发光材料。但辐射发光也可指由 X 射线引起的发光，也可叫“光”致发光。摩擦发光 (triboluminescence) 是指由机械运动或由机械运动产生的电流激发的电致发光。一些矿石撞击或摩擦，如两颗钻石在黑暗中撞击、火镰与火石 (燧石或河滩石英质鹅卵石等) 快速打击等产生的发光便属于这一类。热致发光 (thermoluminescence) 是指处于较高温度的物体，当温度达到某个临界点时辐射出可见光。这也许会与热辐射相混淆，但是热辐射需要很高的温度，且随着温度的升高，辐射的总功率增大，辐射的光谱分布向短波长方向移动；在热致发光中，热不是能量的基本来源，仅是其他来源的能量释放的促发剂。如固态发光材料在发光停止后，对其加热，则深俘获态的电子会被释放出来而发光。也就是说，热不是用来激发电子的，而是促进陷阱中的电子释放的。此外，还有热发光 (hot glow)、声致发光 (sonoluminescence) 等。

1.2 发光的表征

如何描述一种发光现象？或者说从哪些方面认识或理解发光现象？就光致发光，或者就与本书相关性而言，包括：发光光谱 (spectrum) —— 中心波长或频率、形状和精细结构、半宽度、光谱的积分面积等；发光强度 (intensity) 或光子计数、单光子计数 (single photon counting)、时间相关单光子计数 (time-correlated single photon counting, TCSPC) 或量子产率、光的衰减 (decay) 或发光寿命；光的偏振 (polarization) 和各向异性 (anisotropy)；光的散射——瑞利 (Rayleigh) 或拉曼 (Raman) 散射；光的相干性 (coherence)；等等。

1.3 光或辐射的吸收与发射

吸收：在光的作用下，电子从基态 $S_0(\nu_0)$ 到各电子激发态 $S_j(\nu_i)$ 的跃迁，可表示为 $S_j(\nu_i) \leftarrow S_0(\nu_0)$ 。式中， ν_i 表示分子振动能级， $i = 0, 1, 2, 3, \dots$

发射：激发态电子回到基态 (或较低能态) 的辐射跃迁，可表示为 $S_{j=1}(\nu_0) \rightarrow S_0(\nu_i)$ 。

吸收和发射现象分别携带被观察物体的激发态和基态信息，可以从不同侧面了解物质的内部结构。

吸收和发射的其他光物理特征将在后续各章节中进一步介绍。

1.4 发射光谱分析的特点

与吸收相比，发射灵敏度更高。假定，在吸光测量方式中，吸光度值 A 的测量极限为 0.10 或 0.010，典型的有机化合物摩尔吸光系数为 $10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，那