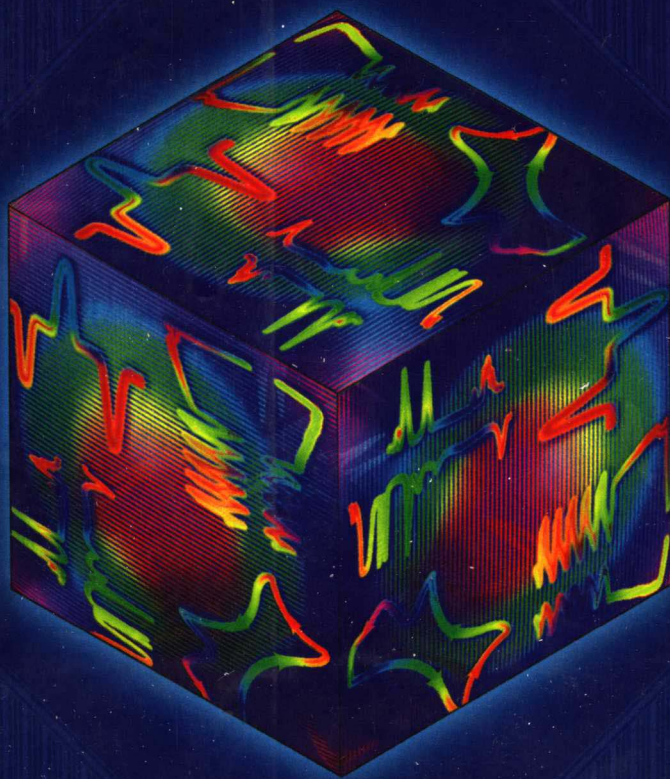


GAODENG WULI HUAXUE SHIYAN

邓希贤 侯恩鉴 王 艳 主编

高等物理化学实验



北京师范大学出版社

高等物理化学实验

主 编:

邓希贤 侯恩鉴 王 艳

编著者:

邓希贤	侯恩鉴	王 艳	
邵振忠	金 虬	汪正浩	吴正龙
李 金	谢 英	李 奇	张绍文
丁燕波	顾江楠	丁维清	马 辉
王力元	李大珍	戚慧心	赵淑芳

北京师范大学出版社

本书简介

本书是编著者在20年来教学研究与科学研究的实践基础上写成的一本高等物理化学实验教材。本书力图体现编著者多年在教改等方面的尝试——将教学过程与研究过程结合起来,以期激发学生的创新精神,培养学生的研究能力。

本书在经典物理化学实验内容的基础上,增加了一批现代物理化学实验内容。包括物质结构(光谱等)、热力学、化学动力学、光化学、电化学、表面催化、酶催化、量子化学与微机处理等物理化学各重要分支领域的36个实验。附录共十个,大多是与实验有关的基本知识与技能,还有一些则是相关研究内容与方法的新进展。

本书的内容涉及光谱(紫外可见、红外、激光拉曼、激光诱导荧光)法、波谱(核磁共振和顺磁共振)法、衍射谱法、质谱法、色谱法、热分析(DTA、TG、DSC)法、表面分析(XPS、AES、SIMS)等法、快速反应研究(连续流动、停止流动、脉冲辐解、核磁共振、顺磁共振)法、光化学与电化学测量技术以及量子化学计算等物理化学实验方法和技术。

本书不仅对高等学校化学专业的学生和教师十分有用,而且对从事化工、生物、物理、医药等许多专业的师生和广大的科技工作人员来说,同样是很好的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高等物理化学实验/邓希贤等主编.-北京:北京师范大学出版社,1999.12
ISBN 7-303-04707-7

I. 高… II. 邓… III. 物理化学-实验-高等学校-教材
IV. 064-33

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第44428号

北京师范大学出版社出版发行
(北京新街口外大街19号 邮政编码:100875)
出版人:常汝吉

北京师范大学印刷厂印刷 全国新华书店经销
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:19 字数:477千字
1999年12月第1版 1999年12月第1次印刷
印数:1~1000 定价:25.00元

前 言

高等物理化学实验曾是我校化学系物理化学专业硕士与博士研究生的一门必修课,是化学系其他专业研究生的一门选修课,是物理化学实验进修教师的一门提高课;也曾选择其中的部分实验为化学系本科生开设中级物理化学实验选修课。现在它已成为化学系全体研究生的必修课,更名为近代化学研究方法与技术。

本书是在十多年前我们所编写的《高等物理化学实验》讲义的基础上经多次修改与补充而完成的。其中近三分之二的內容取自我们多年来在科学研究和教学研究中的成果,故本书具有我校的特色,具有编著的性质。本书在编写形式上不拘一格,多着眼于激发与引导学生对科学研究的兴趣。

本书在内容的选择上力求反映当代化学研究方法与技术发展的两大趋势:一是由于现代物理技术(光、电、磁等方面,特别是激光)、电子技术和计算机技术在化学研究中的大量应用,传统的经典的研究方法日益为现代研究方法所取代;二是由宏观现象的研究逐渐深入到微观本质的探索,由平衡态到非平衡态,由基态到激发态。

本书包括物质结构(光谱等)、热力学、化学动力学、光化学、电化学、表面催化、酶催化、量子化学计算与微机处理等各重要领域的三十六个实验。附录共十个,都是与实验有关的基本知识与技能。本书的内容涉及光谱法、波谱法、衍射谱法、质谱法、气相色谱法、热分析法、表面分析法、快速反应研究法、光化学与电化学测量技术以及微机的应用等近代化学研究方法和技术,闪光光解、交叉分子束等实验因经费限制暂未列入。有关电子学技术和计算机软件方面的知识应在基础物化实验或大学本科课程中解决。本书中不少有趣的实验用的是很普通的或稍加改装的国产仪器,这将启发学生,自己动手不断改进研究方法与技术。本书中的许多实验可以作为学生进一步开展科学研究的基础,有助于激发学生的创新精神。

高等物理化学实验的开设,目的在于培养学生的研究能力。培养学生的自学能力和动手能力;培养学生的观察能力、分析综合的思维能力;培养和激发学生的探索精神,期望学生成长为二十一世纪的开拓性人才。

高等物理化学实验的开设,目的在于使学生了解与掌握近代物理化学的研究方法和实验技术,开阔研究视野,活跃学术思想,为学生开展研究工作奠定基础,为日后从事高水平的科研工作起到梯子与铺路石的作用。

高等物理化学实验的开设,适应了近年来物理化学实验技术的迅速发展和高校物理化学教师欲提高实验技术水平与教学研究能力的要求。

在高等物理化学实验开设的过程中,应培养学生严谨的科学态度和良好的研究学风,发扬实事求是、热爱科学、勇于探索的精神。

本书由邓希贤、侯恩鉴、王艳主编。参加本书编写的还有邵振忠、金虬、汪正浩、吴正龙、李金、谢英、李奇、张绍文、丁燕波、顾江楠、丁维清、马辉、王力元、李大珍、

戚慧心、赵淑芳等。本书的插图由杜光怡绘制。因教学需要，本书保留了原讲义选自国内兄弟院校讲义中的几个实验，特加以说明，并向有关编者致谢，谢谢他们对出版本书的支持。衷心感谢韩德刚教授、顾惕人教授、吴仲达教授，他们都曾极力推荐本书正式出版，给予了我们热情的鼓励、支持与帮助；衷心感谢北师大教材专著出版基金委员会的评审和北京师范大学出版社的资助，正是由于他们的远见卓识，才使本书得以出版。由于编著者才疏学浅，对书中的错误切望读者不吝指教。

本书的出版是我们在祖国改革开放的 20 年中所取得的一项教改成果，谨以此向国庆 50 周年献礼。

邓希贤于 1999 年 1 月

目 录

实验一	光电器件的光谱特性	(1)
附录一	光谱学实验常识	(8)
实验二	羰基化合物的红外吸收光谱	(17)
实验三	HCl 分子结构参数的测定	(19)
附录二	红外光谱实验的一般技能	(25)
实验四	激光拉曼光谱	(31)
实验五	紫外吸收光谱	(41)
实验六	紫外可见吸收光谱的测定及在量子化学中的应用	(49)
附录三	紫外可见吸收光谱参考资料	(53)
实验七	吡啶酮的紫外吸收光谱与荧光光谱	(58)
实验八	激光诱导荧光光谱	(70)
实验九	激发态体系平衡常数的测定	(77)
实验十	氯代烃光催化降解反应的研究	(83)
实验十一	光化学反应量子产率的测定	(89)
附录四	光化学基本知识与实验技术补充材料	(96)
实验十二	Mn ²⁺ ; CaO 体系的 ESR 谱	(103)
附录五	ESR 基本理论简介	(106)
实验十三	磁共振实验 (ESR 和 NMR)	(121)
实验十四	NMR 法对丙酮酸水解动力学的研究	(126)
附录六	NMR 基本知识介绍	(129)
实验十五	X 射线粉末衍射物相定性定量分析	(143)
附录七	D/max-3AX 光衍射仪与粉末衍射卡片的使用	(149)
实验十六	硫氰化铁络离子生成反应的动力学——连续流动法快速反应研究	(157)
实验十七	科研论文示例与研究式实验	(164)
实验十八	停流法研究 Cu(Ser) ₂ 催化 O ₂ ⁻ 歧化反应的动力学	(171)
实验十九	用微秒级动力学光谱型脉冲辐解装置观察辐解瞬态产物 Br ₂ ⁻ 的衰变	(174)
附录八	快速反应动力学研究方法简介	(178)
实验二十	化学振荡——BZ 反应的学习与研究	(192)
实验二十一	四极质谱法对重氮盐分解动力学的研究	(200)
附录九	质谱法简介	(207)
实验二十二	热重分析(TG)和差热分析(DTA)	(216)
实验二十三	差热分析 (DTA) 和差示扫描量热法 (DSC) 测定碳酸锌的 热分解参数	(227)
实验二十四	流动吸附色谱法测定固体的比表面	(231)
实验二十五	循环伏安法测定亚胺醌水解反应的速度常数	(236)
实验二十六	旋转圆盘电极测定扩散系数	(240)
实验二十七	阶跃电流时间电位法测定铂电极上碘酸根自催化反应的速度常数	(243)

实验二十八	分光光度法测量碘的蒸气压 (统计热力学实验)	(247)
实验二十九	X 光电子能谱 (XPS) 实验	(254)
实验三十	俄歇电子能谱 (AES) 实验	(261)
实验三十一	二次离子质谱 (SIMS) 实验	(268)
实验三十二	酶催化蔗糖转化反应	(272)
实验三十三	牛奶黄嘌呤氧化酶的提取、纯化及活性测定	(275)
实验三十四	超氧阴离子自由基 (O_2^-) 的动力学检测——酶催化法	(278)
附录十	酶催化反应	(281)
实验三十五	利用休克尔分子轨道法计算平面共轭分子的电子结构	(289)
实验三十六	SOD 模拟物——Cu (I) 氨基酸 (或二肽) 络合物研究 (综合化学实验示例)	(294)

实验一 光电器件的光谱特性

光电器件是把光讯号变成电讯号的元件。它是测光仪器和光电自动化设备中的主要控制元件。光电器件主要分两类：1. 光电效应类：这类器件的光敏材料受光照后，材料的电学性质发生变化，对同一波长的光来说其变化大小与照射光的强度成正比，但它对不同波长的光，响应不同。最常见的光电效应器件有光电管、光电倍增管、光导管和光电池等。2. 热电效应类：这类器件的光敏表面受光后，其电学性质的变化与照射光的辐射通量成正比，而且它对照射光的波长是无选择的，也称之为“无选择性器件”。最常用的热电效应器件有热电偶和热电堆等。

在本实验中，我们利用热电偶直接测定光源（钨带灯）的相对能量分布。只有当光源的能量分布为已知的条件下，才能测定光电器件的光谱特性。

一、实验原理

1. 几种光电器件简介

(1) 光电管

光电管由在真空的或充有惰性气体的玻璃泡（或石英泡）内装置的两个电极构成。一个是环状或其他形状的阳极，另一个是涂在玻璃泡上或金属板上的阴极。阴极一般采用逸出功较小的光敏材料作为涂层。当满足一定条件的光照射光阴极后，就会从光阴极表面发射电子。如在两电极间加电压，就会在回路中产生光电流，如图 1 所示。

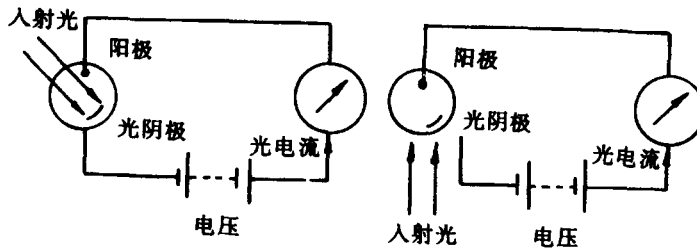


图 1

光电流的大小，除与外加电压、照射光的强度有关外，还与照射光的波长有关。我们用光谱灵敏度 S_λ 来描述与波长有关的这一特性。光电管的光谱灵敏度主要决定于光阴极材料的性质。图 2 给出了几种常用的光阴极材料的光谱特性。图中纵轴用量子效率 η 来表示，它等于光电管产生的光电子数与入射光子数的比值，一般情况下 $\eta < 1$ 。在我们的实验中纵轴是用光谱灵敏度 S_λ 表示，单位为安/流明。

应当指出，光电管光谱响应的长波限（即红限） λ_0 决定于光阴极材料的逸出功 ϕ 。只有当 $\frac{hc}{\lambda_0} \geq \phi$ ，或 $\lambda_0 \leq \frac{hc}{\phi}$ 时，光子的能量才足以使电子克服光阴极表面的束缚。当 $\lambda_0 > hc/\phi$ 时不能产生光电流，这时只有微弱的“暗电流”。

真空光电管的响应时间很短，一般在 10^{-8} 秒以下，因此多用于测量脉冲光。但是光电管的量子效率较低，不适于微弱光的测量。为了得到更大的输出讯号，在近代的测光仪器中，多采用光电倍增管。

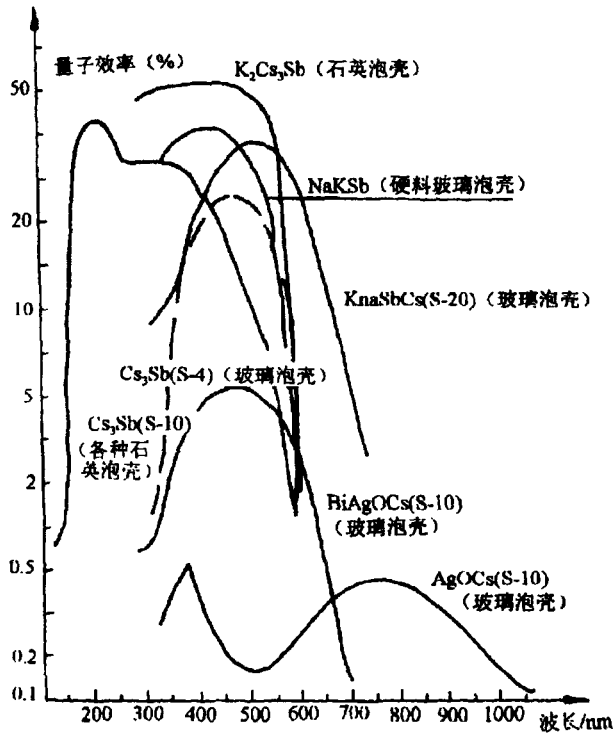


图 2

(2) 光电倍增管

光电倍增管是利用光电阴极与多级“次级发射极”制成的光电探测器，光电阴极 K 受光照后所发射的电子在高真空中被电场加速，使它们射到第一个“次级发射极”（或称打拿极） D_1 上，由于次级发射效应，每一个入射的电子会使次级发射极表面发射几个电子，而次级发射的电子又被加速到第二个次级发射极 D_2 上，电子数目再度被次级发射过程倍增，这样逐级倍增直到极大数量的电子最后聚集到光电倍增管的阳极 A 上，如图 3 所示。

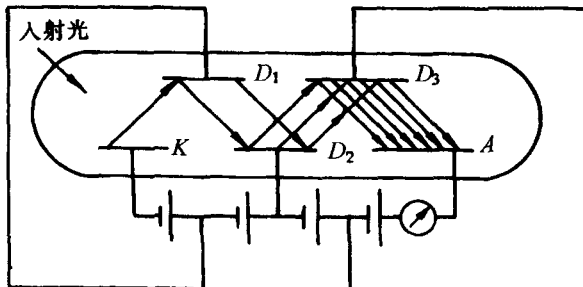


图 3

由图可见，如果次级发射系数为 σ ，共有 n 个次级发射极，则光电倍增管的放大倍数为 σ^n 。如果 $\sigma=4$ ， $n=10$ ，则放大倍数在一百万以上。因此光电倍增管的灵敏度远远超过充气光电管，而又和真空光电管一样有很好的线性响应。光电倍增管的灵敏度可达几十甚至几百安/流明，因而能探测极微弱的光，是目前测量紫外、可见和红外光最灵敏的探测器。但是光电倍增管不能测量太强的光，否则光阴极和次级发射极极易疲乏而使灵敏度下降，而阳极电流太大会使疲乏更为显著以致损坏，因此在测量时阳极的工作电流一般不超过10微安。

光电倍增管各级的电压由一个直流高压电源用电阻分配供给，如图4所示。

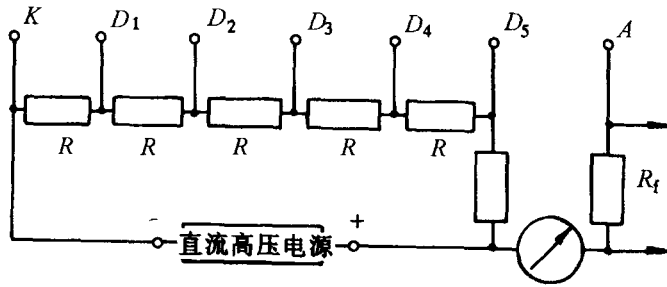


图4

和真空光电管相似，光电倍增管的响应时间很短，在 10^{-8} 秒以下，可以记录脉冲光的快速变化过程。光电倍增管的极限灵敏度同样受到暗电流的限制。暗电流主要由光阴极和次级发射极的热电子发射所产生的热电流和光电倍增管各级间的漏电流所形成。当极间电压较低时，暗电流主要由漏电流决定；在极间电压较高时，暗电流主要来自热电子的发射；降低倍增管的工作温度可以大大减小暗电流。例如将 Cs_3Sb 光阴极的光电倍增管的工作温度从 $20^\circ C$ 降到 $-160^\circ C$ 时，其暗电流可降低几千倍。

光电倍增管是目前最灵敏的光探测器。最灵敏的光电倍增管可以探测每秒只有几个光子的光辐射通量，只有人眼可以和它相比，但人眼不能作定量的测量。光电倍增管的缺点是对长波不灵敏，而且需要稳定的高压电源，不像光电池那样使用方便。

(3) 光导管（光敏电阻）

某些半导体或电介质被光照射时，其电导率明显增加，这种现象叫内光电效应。用这些材料制成的光电元件称为光敏电阻，或称光导管。

产生内光电效应的原因在于某些介质或半导体的禁带宽度较窄，在光量子的作用下，一些束缚态电子吸收能量而变为传导电子，因而使材料导电性增加。特别是由于某些半导体禁带宽度很窄，又有杂质元素能级插于其间，使得束缚态电子变为传导电子所需的能量更小，因此，它对长波光线比光电管敏感。

光敏电阻的光谱灵敏度分布与材料有关。在可见光区和近红外区，最常用的是硫化镉和硒化镉。而在红外区应用的光敏电阻有硫化铅、硒化铅、碲化铋等。其中硫化铅是在 3μ 以内的近红外区最常用的探测器。

图5是光敏电阻的工作电路。

(4) 光电池（光敏二极管）

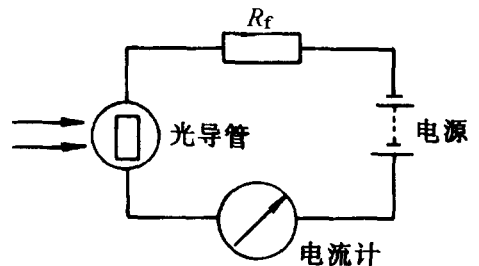


图5

光电池是另一种光电器件。有金属-半导体型和半导体-半导体型两类。

我们以半导体-半导体型的硅光电池为例说明其工作原理。

硅光电池是在P型硅材料表面用扩散法生成一层N型薄层，从而形成PN结。在N型层上制备梳状电极。背面制备另一电极，如图6所示。

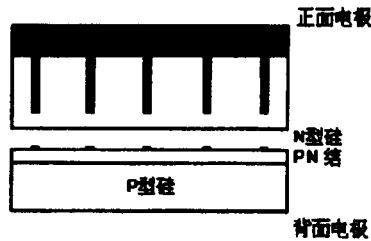


图 6

当光照射在薄的N型层的表面时，在N型层中产生大量电子-空穴对。其中空穴扩散到耗尽层边界，被耗尽层中的电场扫入P型区，而电子则留在N区。在光的照射下这一过程持续进行。结果，在N区及P区之间产生一定的电压——光生电压。若使PN结短路，则N区积聚的电子将通过金属导线流入P区，形成电流。这种现象称为光生伏特效应。

硒光电池是金属-半导体型光电池。是在铁衬底上涂一层黑色无定形的硒构成。黑色无定形硒是空穴型半导体。在硒与铁界面形成肖特基势垒。当光照射硒表面时，亦有光生电压产生。

光电池的响应时间一般在 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ 秒。不同材料的响应时间差别很大。

光电池没有暗电流，不必加外电压。

(5) 辐射热电偶

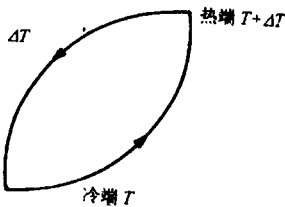


图 7

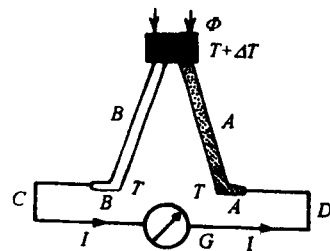


图 8

两种不同的金属组成一回路，如图7。若两个连结点之间存在温度差，回路中就有温差电动势。这就是温差电效应。工业生产和科学实验中广泛使用的热电偶就是利用温差电效应来测量温度。

测量辐射能的热电偶称为辐射热电偶。它与一般测量温度的热电偶原理相同。辐射热电偶热端装有一块涂黑的金箔作为黑体来接收光辐射的能量。辐射热电偶热端受光照射后，光能转化为热能。因此温度将升高，产生温差电动势，如图8所示，称为热电效应，也可以认为是一种光电效应。

辐射热电偶对波长无选择性，亦即它的光谱灵敏度为一常数。辐射热电偶响应时间较大，这是因为其冷、热端形成温差需要较长的时间。

单个辐射热电偶产生的温差电动势较小，有时把多个热电偶串联起来使用，这就是热电堆。

2. 光电器件的光谱特性

当光照射光电器件时，产生的光电流的强度与入射光的辐射通量的大小有关，也与光的波长

有关。当波长一定时，光电流的强度与辐射通量成正比 ($I \propto \phi$)。当入射光为单色光，且单色辐射通量 ϕ^*_λ 为一定时，光电流的强度 I_λ 还会随波长的变化而变化。这种现象称为光电器件的光谱特性。为了定量地研究光谱特性，我们引入光谱灵敏度 S_λ 这个物理量。我们定义它的数值等于单位单色辐射通量产生的光电流强度值，它是波长的函数，即

$$S_\lambda = I_\lambda (\phi_\lambda = 1) = f(\lambda)$$

S_λ - λ 曲线就叫做光谱特性曲线，如图 9 所示。

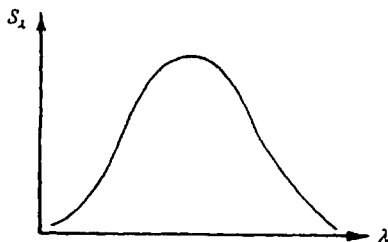


图 9

当波长一定时，光电流强度与辐射通量成正比。因此，当单色辐射通量为 ϕ_λ 产生的光电流强度为 I_λ 时，根据定义

$$S_\lambda = \frac{I_\lambda}{\phi_\lambda} \tag{1}$$

实际使用的光源对于不同的波长， ϕ_λ 是不同的。直接测得的单色光产生的光电流随着波长变化而变化。这一变化一方面是由于光电器件的光谱特性的影响，另一方面也是由于入射的单色辐射通量的变化。因此为了求得光谱特性，必须首先测出不同波长的 ϕ_λ 和 I_λ 值，然后按 (1) 式计算出 S_λ 来。或者做出 I_λ - λ 曲线和 ϕ_λ - λ 曲线（光源的能量分布曲线）用图解法求出 S_λ - λ 曲线，见图 10。

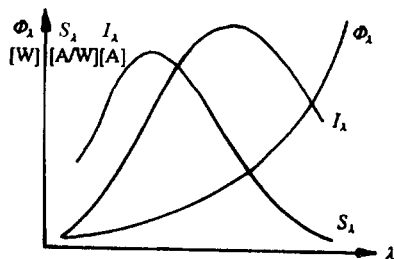


图 10

我们通常只需要了解不同波长时光电流的相对大小，即相对光谱灵敏度 S'_λ 。相对光谱灵敏度与光谱灵敏度仅差一常数乘数。通常令最大相对光谱灵敏度 $S'_{\lambda_{max}}$ 等于 1 (或 100)。因此相对光谱灵敏度

$$S'_\lambda = \frac{S_\lambda}{S_{\lambda_{max}}} \tag{2}$$

式中 $S_{\lambda_{max}}$ 为最大光谱灵敏度。

由 (2) 式可以看出，为了测定相对光谱灵敏度，只需要测定光电流的相对大小和单色辐射通量的相对大小，而不必确定它们的绝对值。

为了得到单色光，我们可以利用单色仪将白光分开。为了确定光源辐射的能量分布，我们用

* 单色辐射通量 ϕ_λ 是在光的传播空间内，单位时间内通过某一面积的一定波长 λ 附近单位波长间隔内的辐射通量。也就是通过某一面积的、波长 λ 附近单位波长间隔内的光辐射的功率。

无选择性元件——辐射热电偶（或热电堆）来测定。各种波长的辐射引起的热电流的大小就直接表明了各种波长的单色辐射通量的相对大小。

二、实验装置

图 11 给出我们测定光电器件光谱特性的实验装置。

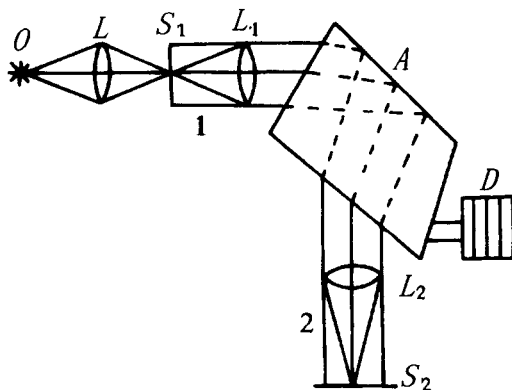


图 11

光源 O （通常是钨丝灯或钨带灯，其电源须配置稳压稳流装置）发出的光经透镜 L 汇聚于单色仪狭缝 S_1 。单色仪的准直管 1 将通过 S_1 的白光变为平行光，经阿贝（Abbe）棱镜 A 色散，透镜 L_2 将不同波长的平行单色光汇聚在 S_2 平面上。其中仅有某一波长的单色光透过狭缝 S_2 出射。旋转波长鼓轮 D 将阿贝棱镜转动，出射光的波长就随之变化。我们可以根据波长鼓轮的读数知道出射单色光的波长值。（在附录一中有关于单色仪的介绍。）

被研究的光电器件如光电池、光电倍增管等，放在出射狭缝 S_2 后方，接上必要的外电路就可进行测量。

三、实验方法

1. 光源之能量对波长分布曲线的测定

测定光源能量对波长的分布曲线，使用辐射热电偶，将热电偶对准出射狭缝 S_2 。热电流用光点检流计测量。

因为温差电动势一般比较小，为了增加热电流，在调节光路时，应特别注意使各元件在同一光轴上，并且尽可能地将光能汇聚起来，而且使汇聚点尽量小，以便使其全部射入狭缝 S_1 中。调节光路时，可由单色仪的上盖，检查由准直管 1 出来的光为强大无瑕之圆形平行光为止。热电偶应尽可能接近 S_2 ，调节其位置使热电流为最大。

调好后，即可测量。从短波开始，依次测量不同波长时热电流的大小。在直角坐标系中作出 $\varphi_\lambda \sim \lambda$ 曲线，即光源能量对波长的分布曲线。

2. 光电倍增管等光电器件光谱特性的测定

将待测定的光电倍增管窗口对准出射狭缝 S_2 。连好光电倍增管高压电源线路和光电检流计。光电倍增管各级电压分配电路已经焊在管座上。通常倍增管阳极是接地的，因此在倍增管上是负高压。按图 12 接入电流表时，电表正极应接地。

调好光路，接好电路，征得指导教师同意后方可进行实验。

由于光电倍增管灵敏度很高，入射狭缝 S_1 、出射狭缝 S_2 须适当减小。倍增管之高压电源应逐渐升高，且不得超过极限值。应避免强光照射光阴极，尤其是在倍增管加有高压的情况下更要注

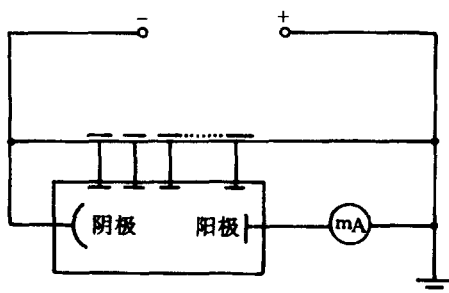


图 12

意。

同 1, 从短波开始, 依次测量不同波长时光电流的大小。在直角坐标系中作出 $I_{\lambda} \sim \lambda$ 曲线, 而后作出 $S_{\lambda} \sim \lambda$ 曲线, 即光电倍增管的光谱特性。

应当指出, 由于光电倍增管有暗电流存在, 必须从测得值中减去暗电流。这对于光电流与暗电流相比, 暗电流已不能忽略不计的情况下尤为必要。

光敏电阻、光电池测定方法与光电倍增管基本相同。光敏电阻的电路如图 5, 电源电压为 5V。光电池则不需要外电源。

四、实验要求

1. 测定光源能量对波长的分布曲线

波长由 $4000 \text{ \AA} \sim 7500 \text{ \AA}$, 每隔 200 \AA 测一值。每一值至少测三次, 取其平均值作 $\varphi_{\lambda} \sim \lambda$ 曲线。

2. 光电倍增管、光敏电阻、光电池光谱特性的测定。(三种器件都做)

测暗电流 (光电池不测);

测光电流, 波长由 $4000 \text{ \AA} \sim 7500 \text{ \AA}$, 每隔 200 \AA 测一值, 在极大值附近每隔 50 \AA 测一值。每一值测三次。取其平均值做 $I_{\lambda} \sim \lambda$ 曲线。

用公式 (1) 计算, 或用图解法求得各波长下之 S_{λ} 值, 并作 $S_{\lambda} \sim \lambda$ 曲线。

参考文献

- 1 徐志超. 应用光谱学. 上海: 华东师范大学出版社, 1989.
- 2 蔡祖泉等. 电光源原理引论. 复旦大学出版社, 1988.
- 3 美国无线电公司编. 电光源手册. 史斯, 伍琐译校. 北京: 国防工业出版社, 1978.
- 4 薛君敖等编著. 光辐射测量原理和方法. 北京: 计量出版社, 1981.
- 5 魏继中编著. 光谱化学分析. 内蒙古人民出版社, 1979.
- 6 《光谱学与光谱分析》编委会编. 光谱学与光谱分析. 北京: 北京大学出版社, 1982.
- 7 史玖德编著. 光电管与光电倍增管. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- 8 罗先和等编著. 光电检测技术. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1995.

附录一 光谱学实验常识

一、用哈特曼光栏拍摄比较光谱

为了并排地得到几个待测物质的光谱和标准铁谱，可以在照完一排光谱之后上下移动一下光谱底片盒的位置，再照下一排光谱。这种方法不适用我们拍摄比较光谱，因为上下移动光谱底片盒时，不可避免地会引起光谱底片盒的横向位移。由于在波长测量中要求的精度很高，两排谱线之间的微小位错都会造成很大的误差。为此，可利用“哈特曼光栏”拍摄一组比较光谱。所谓哈特曼光栏就是一片金属片上开有几个不同高度的窗口，可以使光栏在狭缝前转动（或平移），当不同高度的窗口位于狭缝前时，就可以在光谱底片上得到几排光谱。只要注意在拍摄这一组比较光谱时不碰动光谱底片盒，就能保证各排光谱之间不发生位错。

二、用光谱投影仪和标准铁光谱进行对比以辨认所拍摄的铁光谱的谱线波长

为了辨认光谱，可将拍出的光谱照片放在光谱投影仪上面把光谱投影出来。一般的投影仪都是把光谱放大 20 倍。还有和投影仪配套使用的标准铁光谱照片，它是利用同样光谱仪拍出并经放大 20 倍的照片。照片上的每条铁谱线都标明它的波长值。只要把你所拍摄的铁光谱投影出来，并与标准铁光谱照片进行对比，则很容易从待测光谱中找出和标准光谱完全相同的光谱区域。对照标准铁光谱照片上所标出的铁谱线波长值，就能标定所拍摄的铁光谱谱线的波长。

三、使用阿贝（Abbe）比长仪用内插法精确测定未知谱线的波长值

为了测定谱线的波长，在底片上并排地拍摄两排光谱：一排是待测波长的光谱；另一排是已知波长的光谱（通常都用铁光谱做为标准波长的光谱）。在光谱照片上的很小间隔内，摄谱仪的色散可以看做是一个常数。这就是说，谱线的间隔与谱线的波长差成正比，这就是“内插法”的依据。设图 1 中 λ_x 为待测谱线的波长， λ_1 和 λ_2 为待测谱线附近两侧的两条标准谱线的波长。 λ_1 和 λ_2 之间的距离为 d ， λ_x 和 λ_1 之间的距离为 dx 。当摄谱仪的色散被认为是一常数时，应存在下面的比例关系：

$$\frac{\lambda_x - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{dx}{d}$$

$$\text{或 } \lambda_x = \lambda_1 + \frac{dx}{d} (\lambda_2 - \lambda_1)$$

式中 λ_1 和 λ_2 是标准铁谱线的波长值，它们可以通过投影对比确定； d 和 dx 值可利用比长仪精确测量。利用这种方法测定谱线的波长称之为“内插法”。当被测谱线不在两条谱线之间，而位于两条标准谱线的同一侧时，也有类似的比例关系，可自己推出有关公式。这种方法称之为“外推法”。阿贝比长仪的构造及光谱线间距的测定步骤详见仪器说明书。

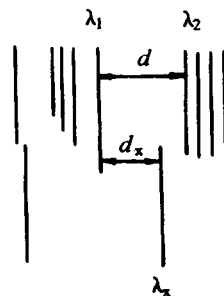


图 1

四、用测微光度计测定底片的密度

底片的密度可以用光度计测定。一般光度计的基本结构可由图 2 来说明。由光源 S 发出的光被透镜 L_1 汇聚到被测底片上，因此 S 和 L_1 组成底片的照明系统，使底片 P 上的某一部分被均匀地照亮。底片被照明的这部分又被成象透镜 L_2 把它的象成于屏 C 上。屏上有一可调节的开口，使通过底片某一部分的光入射到光电池 F 上。由检流计 G 可读出光电流的强弱来，光电流的强弱则与底片这部分透射光的强弱成正比。根据光密度 D 的定义

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I}$$

很容易确定底片的密度值。

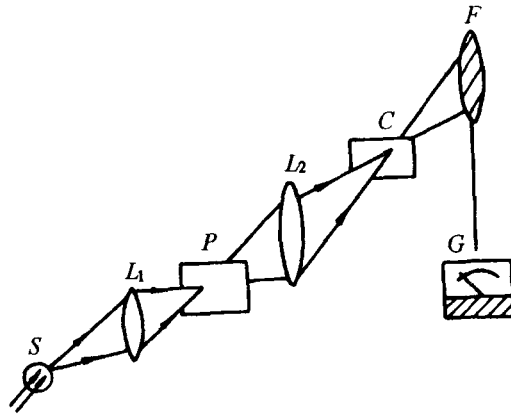


图 2 光度计结构示意图

实验室中最常用的光度计就是“测微光度计”。它的光学系统如图 3 所示。1-5 组成底片的照明系统。7-11 组成光度计的投影系统。12-24 是光度计的光电测量系统。仪器的详细描述和操作方法可参考仪器说明书。

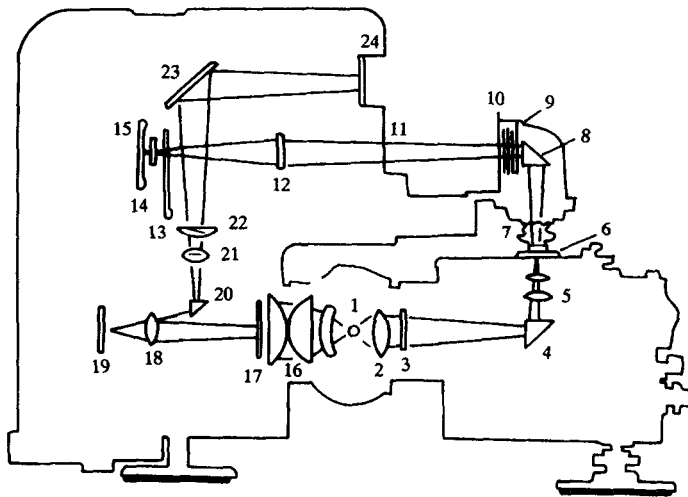


图 3 测微光度计的光学系统和光路示意图

1. 光源 2. 聚光镜 3. 照明狭缝 4. 直角棱镜 5. 照明物镜 6. 载片台 7. 显微物镜 8. 直角棱镜 9. 10. 附加透镜 11. 带狭缝的光谱投影屏 12. 透镜 13. 灰色圆劈 14. 滤光片 15. 光电池 16. 聚光镜 17. 读数标尺 18. 物镜 19. 检流计悬镜 20. 直角棱镜 21. 物镜 22. 透镜 23. 平面反射镜 24. 读数标尺屏幕

五、各种摄谱仪的结构原理

为了研究光谱，需要用光谱仪。它是把多色光分解为单色光的仪器。在我们的实验中最常用的有两种光谱仪：一种是可以把一定波长范围的光谱用照相的方法一次记录下来的仪器，叫做摄谱仪；还有一种是每次只能记录狭窄光谱线的仪器，叫做单色仪，为了记录一定波长范围的光谱，单色仪必须进行扫描。

尽管光谱仪有多种类型。但它们的结构原则大同小异。

1. 棱镜摄谱仪

(1) 棱镜摄谱仪的结构

摄谱仪主要由三部分组成：准直系统，色散系统和照相系统。图 4 是棱镜摄谱仪的光路图。狭缝 S 和准直透镜 L_1 组成准直系统。 S 位于 L_1 的焦面上。因此，被分析的光通过狭缝 S 后再经准直透镜 L_1 就变成平行光。这里的色散系统就是一个棱镜 P （有的棱镜摄谱仪的色散系统具有两个或三个棱镜）。如果从准直系统出射的平行光是单色光，则通过棱镜后平行光只是被偏折了一定的角度。照相物镜 L_2 和位于 L_2 焦面上的屏 FF' 组成照相系统。被棱镜偏折的单色的平行光被物镜 L_2 成象于它的焦面 FF' 上。这个象就是光谱线，实际上它就是狭缝 S 的单色象。透镜 L_1 和 L_2 构成一个成像系统，被分析的单色光照亮了狭缝 S ，成像系统 L_1 和 L_2 把照亮的狭缝成像于 FF' 上。棱镜 P 的作用是使单色光偏折一定的方向。如果照亮狭缝的是多色光，则由于棱镜的色散作用，不同波长的单色光偏折的方向也不同，于是在 FF' 上得到一排被狭缝分开的单色像，我们就得到一排不同波长的谱线，这就是被分析的光谱。如果用光谱底片代替屏 FF' ，就得到光谱照片。

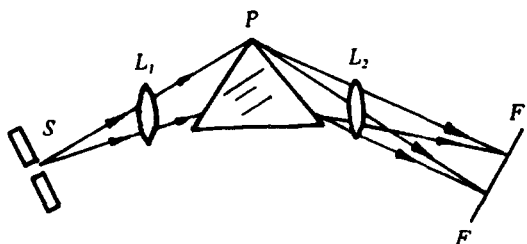


图 4

(2) 棱镜摄谱仪的色散率和分辨本领

色散率是光谱按波长能被分开的尺度，它可以用角度表示，称为角色散率；也可用线度表示，称为线色散率。

角色散率是用两条光谱线 λ_1 和 λ_2 ($\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$) 分开的角度表示。角色散率 $\frac{d\theta}{d\lambda}$ 在数值上表示波长差为 1 单位的二单色光在空间所分开的角度。线色散率 $\frac{dl}{d\lambda}$ 则表示波长差为 1 单位的二单色光在光谱成像面上分开的间隔。

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d\lambda} \cdot f_2$$

式中 σ 是光谱成像与光轴的夹角， f_2 是照相物镜的焦距。因此，对于同样角色散率的摄谱仪，照相物镜的焦距越长，它的线色散率也越大。

棱镜摄谱仪的棱镜一般使其中心波长处于最小偏向角 (θ_{\min}) 的位置，因为这时三棱镜的角放大率为 1，它的象差最小。这时

$$\frac{d\theta_{\min}}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

式中 n 是棱镜的折射率， α 是棱镜的顶角， $\frac{dn}{d\lambda}$ 是棱镜材料的色散率。由此可见，棱镜的角色散率与它的顶角大小有关，也与棱镜的材料有关。应该注意，棱镜材料的色散率 $\frac{dn}{d\lambda}$ 对不同波长不是一个