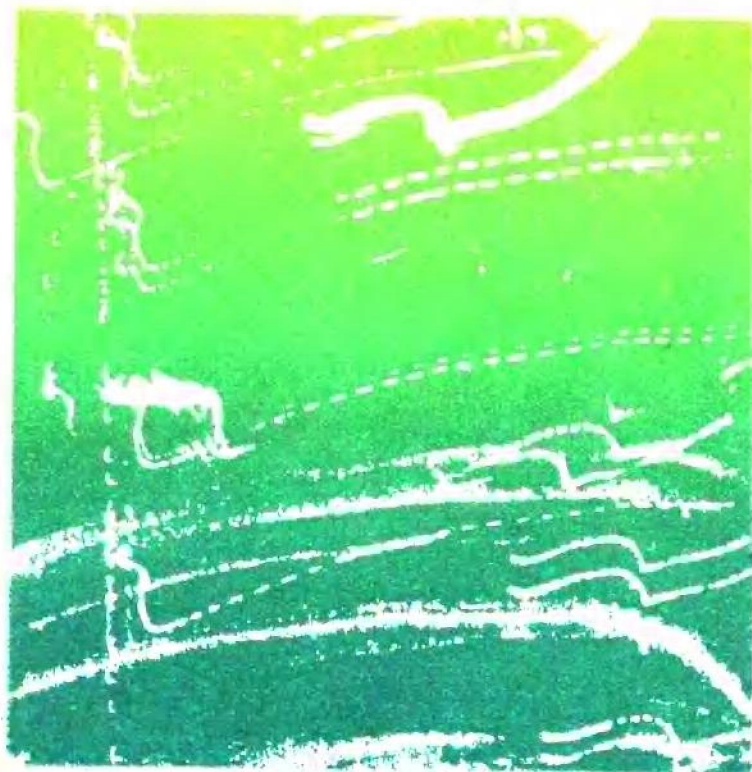




应用光谱学

徐志超 编



华东师范大学出版社



应用光谱学

徐志超 编

57.102.108

华东师范大学出版社

应 用 光 谱 学

徐志超 编

华东师范大学出版社出版发行

(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所经销 吴县光福印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张: 5 字数: 130 千字

1989 年 11 月第一版 1989 年 11 月第一次印刷

印数: 01—2500 本

ISBN7-5617-0373-2/N·010 定价: 2.60 元

前 言

光谱能精确地反映物质内部所进行的各种物理过程以及物质结构方面的各种特征。因此,深入研究原子和分子的光谱,对解决物质结构与化学分析中的各种问题是极为有效的。

在我国,在进行物质结构研究和化学分析研究的部门,如冶金、化学、材料、能源、医药、有机合成和半导体、激光等科研单位,以及相应的测试中心中,从事研究工作的人员绝大部分是学化学专业的。在使用各种越来越先进的有关仪器设备以及在分析各光谱线特征时,都希望能熟悉并掌握仪器设备中的每一个部件的优劣并能分析每一光谱线的真伪。因此,极需有一本专门而又适当的专业参考书作一指引。本书就是以此为目的而撰写的。

本书的特点是简明扼要,通俗易懂。全书共分为三个部分:第一部分阐述辐射的基本规律,各种辐射源包括激光辐射源的性质和特点,几种光谱分解的元件及其性能,光探测器的基本原理、性能和特点等。第二部分主要讨论了原子光谱的基本原理,其中包括玻尔的原子模型和量子力学的原子结构理论等。第三部分着重介绍分子光谱的基本概念以及双原子和多原子分子的振-转光谱等。

讨论原子或分子光谱时一定会用到量子力学,为了适应非物理专业读者的物理及数学基础,书中对一些简单而典型的原子和分子以量子力学为基础作了简单而又仔细的讨论,而对较复杂的问题则采用直观的图像和对比的方法来推广简单状况的结论。这样,避免了过于繁复的数学运算,对读者来说,既容易接受也易于入门,并为进一步深入研究打下基础。

限于作者的学识水平,书中遗漏或错误之处在所难免,敬请读者不吝指正,以便及时修正。

徐志超 1988年9月

目 录

第一章 应用光学原理	1
§ 1.1 热辐射及其基本定律	1
1.1.1 热辐射、绝对黑体	1
1.1.2 基尔霍夫定律	3
1.1.3 斯忒藩-玻尔兹曼定律	4
1.1.4 维恩位移定律	5
1.1.5 普朗克辐射的量子定律	5
§ 1.2 辐射源	6
1.2.1 热辐射源	6
1.2.2 火花和电弧	9
1.2.3 气体放电辐射源	11
1.2.4 激光辐射源	13
§ 1.3 光谱的分解	15
1.3.1 棱镜分光	15
1.3.2 光栅分光	21
1.3.3 法布里-珀罗标准具	38
§ 1.4 辐射探测器	44
1.4.1 探测器的特性参数	45
1.4.2 光电效应探测器	48
1.4.3 热电效应探测器	63
1.4.4 光化学效应探测器——照相感光板	71
第二章 原子光谱	75
§ 2.1 量子化能级	75
2.1.1 吸收光谱	75
2.1.2 发射光谱	76

· t ·

2.1.3	玻尔和氢原子	78
2.1.4	玻尔理论的推广	81
2.1.5	玻尔理论的缺陷	82
§ 2.2	波动力学	83
2.2.1	薛定谔波动方程	83
2.2.2	波函数 ψ 的意义和性质	86
2.2.3	薛定谔方程的解	86
§ 2.3	氢原子和周期表	89
2.3.1	氢原子的量子数	90
2.3.2	氢原子的波函数	91
2.3.3	氢原子的能级	94
2.3.4	电子自旋——第四量子数	95
2.3.5	多电子原子和泡利原理	96
2.3.6	周期表	98
§ 2.4	原子能级和原子光谱	100
2.4.1	角动量的耦合	101
2.4.2	罗素-桑德斯(Rusell-Saunders) 耦合	101
2.4.3	项符	103
2.4.4	闭合电子壳层	103
2.4.5	某些简单原子的项符	104
2.4.6	选择定则	107
2.4.7	锂和氮的光谱	110
2.4.8	作为一个光化学模型的 He 光谱	113
2.4.9	自旋-轨道耦合	114
2.4.10	jj 耦合	115
§ 2.5	磁场效应和电场效应	116
2.5.1	正常塞曼效应	116
2.5.2	反常塞曼效应	118
2.5.3	钠 D 线	119
2.5.4	帕邢-拜克(Paschen-Back)效应	121
2.5.5	斯塔克(Stark)效应	121

2.5.6 统计权重	122
2.5.7 超精细结构	122
第三章 分子光谱	123
§ 3.1 分子结构简述	123
3.1.1 离子键	123
3.1.2 共价键(原子键)	123
3.1.3 离子键与共价键的区别	126
§ 3.2 分子的能量	127
3.2.1 分子的能量和分子的能级图	127
3.2.2 分子光谱的外形	129
§ 3.3 双原子分子的转动光谱和振动光谱	130
3.3.1 玻恩-奥本海默近似	130
3.3.2 双原子分子的纯转动光谱	138
3.3.3 双原子分子的振动光谱	140
3.3.4 双原子分子的振-转光谱	145
§ 3.4 多原子分子的振-转光谱	146
3.4.1 多原子分子的振动	146
3.4.2 多原子分子的振-转光谱	149

第一章 应用光学原理

§1.1 热辐射及其基本定律

1.1.1 热辐射、绝对黑体

一、几种不同形式的辐射

物体向外辐射时,将消耗本身的能量。要长期维持这种辐射,就必须不断地从外面补偿能量,否则就会引起物质内部的变化。

在辐射过程中,物质内部发生化学变化(如燃烧)的,叫做化学发光。

用外来的光或任何其他辐射不断地或预先照射物质而使之发光的过程,叫做光致发光(如荧光、磷光等)。

由电场作用引起的辐射过程,叫做场致发光(如电弧放电、火花放电和辉光放电等)。

通过电子轰击也可以引起固体(如某些矿物)产生辐射,这叫做阴极发光。

另一种辐射是由于物体的温度引起的。物体在这种辐射过程中只要通过加热来维持它的温度,辐射就能继续不断地进行下去。这种辐射叫做热辐射。实际上所有物体都向四周发出这种辐射,也从四周吸收这种辐射。

如果用实验来观察热辐射现象,可以发现热辐射的光谱是连续光谱,并且辐射的光谱性质与温度有关。在室温下,大多数物体辐射不可见的红外光。但如果把一个物体加热到 500°C 左右时,物体开始发出暗红色的可见光。随着温度的不断上升,辉光逐渐亮起来,而且波长较短的辐射越来越多,大约在 1500°C 时就变成明亮的白炽光。这说明同一物体在一定温度下所辐射的能量,在不同光

谱区域的分布是不均匀的,而且温度越高,光谱中与能量最大的辐射所对应的频率也越高。此外,在实验中,还发现在一定温度下,不同物体所辐射的光谱成份有显著的不同。例如,将钢加热到约 800°C 时,就可观察到明亮的红色光;但在同一温度下,熔化的水晶却不辐射可见光。

二、发射本领和吸收本领

从上述实验结果可知:在单位时间内从物体表面单位面积向各个方向所发射的、频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 范围内的辐射能量 $d\Phi$ 与 ν 和 T 有关;而且 $d\nu$ 范围取得足够小时,可认为与 $d\nu$ 成正比,即

$$d\Phi = E(\nu, T) d\nu, \quad (1.1)$$

式中 $E(\nu, T)$ 是 ν 和 T 的函数,叫做该物体在温度 T 时发射频率为 ν 的辐射能量的发射本领。它的物理意义是从物体表面单位面积发出的频率在 ν 附近的单位频率间隔内的辐射功率。对于不同的物体,不同的表面情况(如光滑程度等),发射本领可大不相同。任何物体的热辐射性质,都可用发射本领来表示。

如果我们在整个 ν 的范围内将 $E(\nu, T)$ 积分,就得出在单位时间内处于温度 T 的物体单位面积向各方向发出和包括所有频率的辐射能量,这个量

$$\Phi_T = \int d\Phi(\nu, T) = \int_0^{\infty} E(\nu, T) d\nu \quad (1.2)$$

叫做辐射通量,单位是瓦/米²。

另一方面,当辐射通量照射在物体表面时,其中一部分被物体散射或反射(对于透明体来说还有一部分透过物体),另一部分则被物体所吸收。如以 $d\Phi(\nu, T)$ 表示频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 范围内照射到温度为 T 的物体的单位面积上的辐射通量, $d\Phi'(\nu, T)$ 表示物体所吸收的辐射通量,那么这两者的比值

$$A(\nu, T) = d\Phi'(\nu, T) / d\Phi(\nu, T) \quad (1.3)$$

叫做该物体的吸收本领。实践告诉我们,所有物体对各种频率的辐射通量的吸收并不一致。因此,对所有物体来说,吸收本领也是

温度与频率的函数。

三、绝对黑体

定义吸收本领 $A(\nu, T) = 1$ 的物体为绝对黑体。在自然界中绝对黑体并不存在。

在实际工作中，绝对黑体往往是用表面涂黑的球形或锥形空腔来人为地实现的。如有一球形空腔（图 1.1），内表面吸收本领 $A = 0.9$ ，以单位辐射通量自小孔射入空腔，则腔壁第一次反射只反射原辐射通量的 10%，第二次反射后，反射原辐射通量的 1%，第三次反射为原辐射通量的 0.1%，如果第四次反射后的辐射通量自小孔中

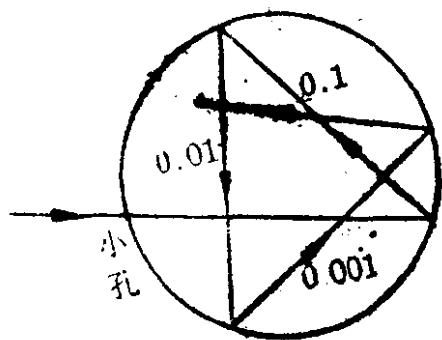


图 1.1 空腔吸收

射出，那么这一空腔的总吸收本领为 0.9999，非常接近于 1。在实用中，小孔要开得有一定的大小，保证有足够的能量射出供测量之用。这样，就使人造黑体与绝对黑体有一定的偏离，而需作若干修正。

1.1.2 基尔霍夫定律

实验指出，物体的发射本领 $E(\nu, T)$ 和吸收本领 $A(\nu, T)$ 之间有一定的关系，这个关系由基尔霍夫定律给出。

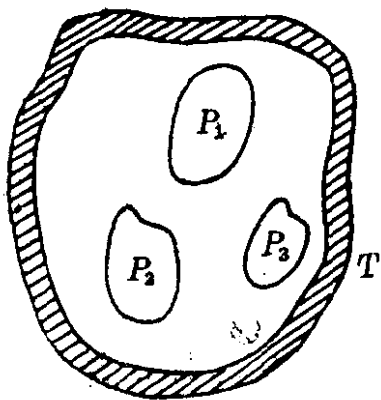


图 1.2 空腔辐射

将温度不同的物体 P_1 、 P_2 、 P_3 放在一个密闭的理想绝热容器里（图 1.2）。如果容器内部是真空的，则物体与容器之间以及物体与物体之间只能通过辐射和吸收来交换能量。当单位时间内辐射体发出的能量比吸收的

较多时，它的温度就下降，这时辐射就会减弱。在相反的情况下，辐射体的温度将升高，辐射也将增强。这样，经过一段时间后，所有物体包括容器在内，都会达到相同的温度，建立热平衡，此时各

物体在单位时间内发出的能量恰等于吸收的能量。由此可见，在热平衡的情况下，辐射本领较大的物体，其吸收本领也一定较大；辐射本领较小的物体，其吸收本领也一定较小。1859年，基尔霍夫根据热平衡原理得出这样一个定律：物体的发射本领 $E(\nu, T)$ 和吸收本领 $A(\nu, T)$ 的比值与物体的性质无关，而只是频率和温度的普适函数，即

$$\frac{E(\nu, T)}{A(\nu, T)} = f(\nu, T)。$$

显然，对于一定的频率和一定的温度，这个比值是与物体性质无关的常数。

根据基尔霍夫定律我们可以有

$$\frac{E_1(\nu, T)}{A_1(\nu, T)} = \frac{E_2(\nu, T)}{A_2(\nu, T)} = \dots = \frac{E_b(\nu, T)}{A_b(\nu, T)} = f(\nu, T), \quad (1.4)$$

因为绝对黑体的吸收本领为 1，即 $A_b(\nu, T) = 1$ ，所以

$$\frac{E(\nu, T)}{A(\nu, T)} = E_b(\nu, T) = f(\nu, T), \quad (1.5)$$

而 $A(\nu, T) < 1$ ，可见 $E_b(\nu, T) > E(\nu, T)$ ，这表明：在同一温度 T ，对任何频率（或波长），物体的辐射本领不会大于黑体的辐射本领。物体的辐射本领与绝对黑体辐射本领之比，称为该物体的发射率 $\varepsilon(\nu, T)$ ，由式(1.5)可得：

$$\varepsilon(\nu, T) = A(\nu, T)。 \quad (1.6)$$

基尔霍夫定律是一个极其普遍的规律，任何具有强吸收的物体必定发出强的辐射。

1.1.3 斯忒藩-玻尔兹曼定律

由(1.5)式可以看出，黑体的发射本领 $E_b(\nu, T)$ 等于普适函数 $f(\nu, T)$ ，因此，研究 $E_b(\nu, T)$ 就成为研究热辐射的关键。找出这个函数的形式，也就是从理论上解释实验所得的黑体辐射能量的分布问题，是热辐射理论的基本问题。1879年到1884年，斯忒藩和玻尔兹曼先后从实验和理论上指出黑体的辐射通量与绝对温度 T 的四次方成正比，即

$$\Phi_0(T) = \int_0^\infty E(\nu, T) d\nu = \sigma T^4, \quad (1.7)$$

这就是斯忒藩-玻尔兹曼定律, 其中

$$\sigma = 5.67032 \times 10^{-8} \text{瓦/米}^2 \cdot \text{开}^4$$

是一个普适常数, 叫斯忒藩-玻尔兹曼常数。

这定律仅涉及黑体所发射的包括一切频率在内的辐射总能量, 实际上没有接触到 $E_b(\nu, T)$ 这个重要函数的形式。

1.1.4 维恩位移定律

1893 年维恩在找寻 $f(\nu, T)$ 这个函数的具体形式方面, 取得了重大的进展, 但也没有能完全确定这个函数的形式。他预示了函数的某些性质。从维恩获得的黑体辐射公式中可以看出对于每一给定的温度, $E_b(\nu, T)$ 都有一个最大值; 这最大值在光谱中的位置由 $\lambda_{\max}$ 决定, 结果是:

$$T \lambda_{\max} = b. \quad (1.8)$$

式中 $b = 2.8978 \times 10^{-3} \text{米} \cdot \text{开}$, 是一个和温度无关的量。这种形式的维恩定律叫做位移定律, 因为它指出: 当绝对温度增高时, 最大的发射本领向短波方向移动。炽热的物体温度不够高时, 辐射量主要集中在长波区域, 此时发出红外线和红赭色的光; 温度较高时, 辐射能量的主要部分在短波区域, 发出白光和紫外线。

1.1.5 普朗克辐射的量子定律

1900 年普朗克提出了能量子假设, 推导出完全与实验相符合的理论结果。在普朗克的分析中, 首先将黑体看成是由极多的带电的线谐振子所组成, 每个振子发出一种单色波, 整个黑体就发出连续的辐射。在处于热平衡时, 它们的辐射场就相当于驻波。

其次, 他假设每一个频率为 ν 的振子的能量不能连续变化, 而只能处于某些特殊的状态。在这些状态中, 它们的能量是最小能量 ε_0 的整数倍。

$$\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, \dots, n\varepsilon_0, (n \text{ 是整数})$$

这些可以允许的能量值称为能级, 而能量的不连续变化就叫做能

量子化。在发射能量的时候, 振子只能从这些状态之一飞跃地过渡到其他的一个, 而不能停留在不符合这些能量的任何中间状态, 因而发射的能量也只能是 ϵ_0 的整数倍。这个允许变化的最小能量单位 ϵ_0 称为能量子, 或简称量子, 频率为 ν 的振子的量子为

$$\epsilon_0 = h\nu, \quad (1.9)$$

h 是一个与频率无关, 也与辐射性质无关的普适常数, 叫做普朗克常数。现在精确测定的 h 值为

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}。$$

普朗克所推导的黑体辐射公式如下:

$$E_\nu(\nu, T) = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (1.10)$$

以波长分布来表示

$$E_\lambda(\lambda, T) = 2\pi h c^2 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}。 \quad (1.11)$$

普朗克公式与实验结果的完全符合, 不仅解决了黑体辐射理论的基本问题, 而且发现了有关辐射能量的量子性。

斯忒藩-玻尔兹曼定律(1.7)式和维恩定律(1.8)式都是根据热力学定律推得的, 都是黑体辐射的基本定律。不难看出, 普朗克公式也包含了这两个定律, 而且不但可以推导出这两个定律的形式, 还可以从普适恒量 h 、 k 和 c 算出这两个定律中的恒量 σ 和 b 的值; 或者反过来, 从辐射实验中测得 σ 和 b 的值, 再计算出 h 和 k 的值。其结果都和以不同的物理现象为根据的其他实验所测得的这些值一致。

§ 1.2 辐射源

1.2.1 热辐射源

一、标准辐射源——绝对黑体

绝对黑体辐射能量按波长的分布曲线服从普朗克公式(图1.3)。其辐射能量只与温度及波长有关, 而与构成黑体的材料

无关。在不同的温度下，绝对黑体总辐射能量以及能量按波长的分布，有许多作者已作了计算并列于不同的手册中。因之，绝对黑体被用作量度辐射能量的绝对标准。

一个不透明的空腔，在温度达到平衡时，从腔壁小孔出射的辐射可以近似地看成黑体辐射。但在使用黑体作实际工作时，由于接收器灵敏度的限止，要求腔壁小孔有一定大小的面积，因之使人造黑体的辐射小于理想黑体。

其辐射能量按波长的分布曲线亦受较多因素的影响。例如，空腔的形状、构成壁的材料性质、出射小孔的面积与腔壁面积之比、空腔内壁反射辐射的类型(漫反射或定向反射)以及黑体的工作温度等。总之，使人造黑体接近于理想黑体，必须对上述因素作深入的考虑，使它尽可能地接近理想黑体。

实际黑体按用途的不同，可分为低温、中温和高温三类，它们的结构不同，但基本的组成部分是球状或筒状的空腔以及保证该空腔达到一定温度的致冷装置或加热装置。

二、白炽灯

白炽灯是一个由高熔点的纯金属及其化合物(碳化物、硼化物)制成灯丝，然后通电加热成一个炽热的辐射体。在纯金属中，使用得最多的是钨，常绕成圆杆螺旋状，如平常使用的照明光源。在化合物中，主要是碳化钽。

为了减少灯丝在高温下的气化，通常在功率较大的灯泡内充以惰性气体(氩和氮的混合气)。充气钨丝灯，辐射能量大部分在近红外线区(图 1.4)。

三、能斯特(Nernst)灯丝

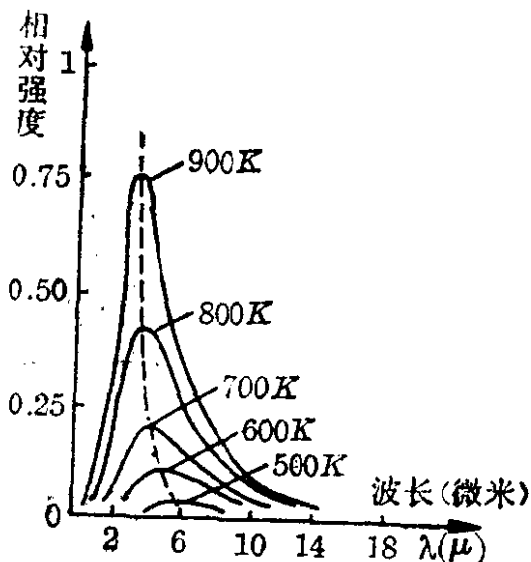


图 1.3 黑体辐射的光谱曲线

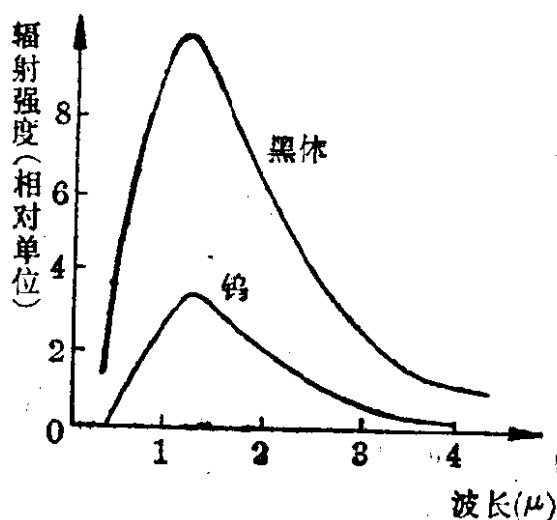


图 1.4 钨丝灯光谱曲线

能斯特灯丝是一种白色的细圆柱棒，通常直径为 2 毫米左右，

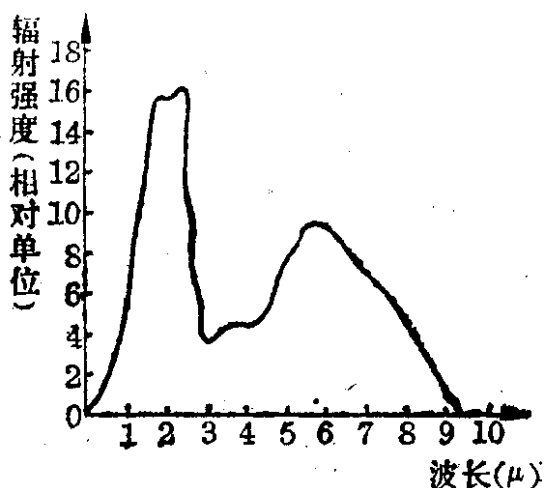


图 1.5 能斯特灯光谱曲线

长约 30 毫米。它是由 85% 的氧化锆与 15% 的氧化钇或其他金属氧化物压制而成，两端绕有白金丝作为电极。在室温下，它是非导体(具有负电阻效应)。因此，一定要先加热，使其电阻减小成为导体，并通电发热后，才能辐射红外线。其光谱特性如图 1.5 所示，当灯丝温度为

1700K 时，在波长为 $1.6 \sim 2.4 \mu$ 及 $5.5 \sim 6 \mu$ 处有选择性辐射，它是一种很好的近、中红外光源。

四、硅碳棒(Globar)

它是一种圆柱状的硅碳化合物，由于用途不同可制成各种大小，长度可由 25 厘米到 1 米，直径由 8 毫米到 5 厘米，两端用铅制成电极，用交、直流加热均可。其正常工作温度为 1000°C 到 1100°C 。

它的发射率随波长的分布如图 1.6。在 1.5 到 15μ ，其发射

率达 80%，辐射范围可超过 20μ 。硅碳棒是一个很好的中红外光源。在 1 到 6μ 范围内，能斯特灯丝的发射率比硅碳棒大。在 6 到 11μ 附近，两者接近。超过 15μ ，则后者比前者辐射强。这两种辐射源也都是实验室中常用的红外光源。

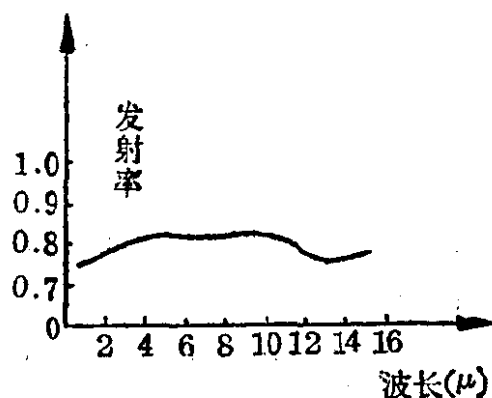


图 1.6 硅碳棒光谱曲线

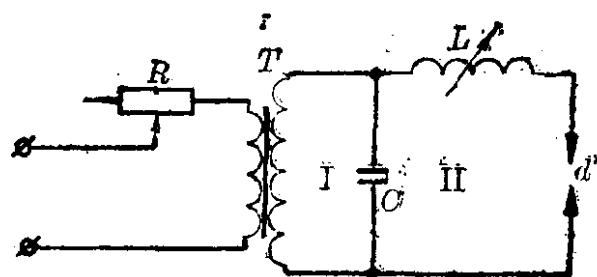


图 1.7 最简单的火花发生线路

1.2.2 火花和电弧

一、火花

火花是光谱技术工作中常用的光源，它的温度约为 10000°C 左右。

产生火花的最简单线路如图 1.7 所示。图中 T 是升压变压器 ($10\sim 25$ 千伏)； R 是可变电阻，用于调节变压器的初级线路的电流； C 是电容器； L 是可调感应线圈； d 是放电间隙。回路 I 为电容器充电线路，回路 II 为电容器放电线路。电容器充电至间隙 d 击穿电压时，它的电压降至零，间隙开始产生火花。由于回路 II 的振荡作用，电容器再开始充电。就这样在半周中电容器充电和放电若干次。充电的时间约 10^{-8} 秒，放电时间约 10^{-4} 秒。回路 II 振荡的周期为

$$T = 2\pi\sqrt{LC}。 \quad (1.12)$$

由于功率的消耗，它应该是一个阻尼振荡。为了使振荡能不断地维持下去，回路 I 必须不断地补充能量。因此，构成了一个受迫振荡。

二、电弧

电弧能使大量的试样蒸发，从而增加放电间隙中试样粒子的数量。火花是办不到这一点的。电弧的温度较低(4000~7000℃)。因此，电弧只能激发那些激发电位较低的物质光谱。

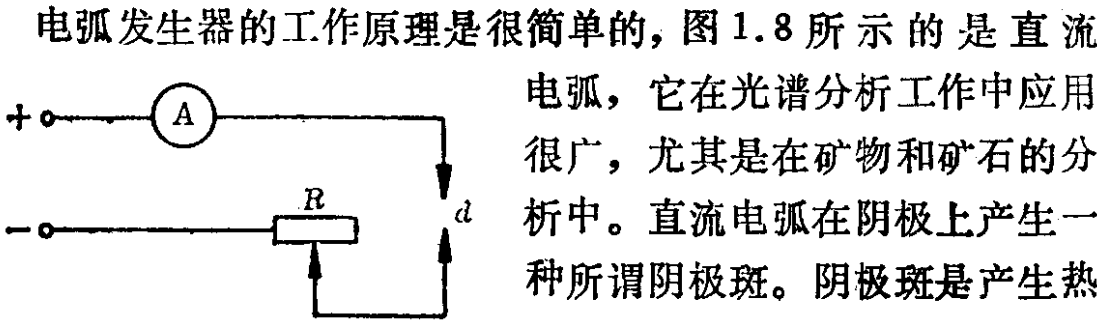


图 1.8 直流电弧

电弧发生器的工作原理是很简单的，图 1.8 所示的是直流电弧，它在光谱分析工作中应用很广，尤其是在矿物和矿石的分析中。直流电弧在阴极上产生一种所谓阴极斑。阴极斑是产生热电发射和维持放电的基本因素。电极间在放电时的电压与许多因素有关，如电极材料、电弧电流、电极间距和大气压等。一般情况下，电压为 50~90 伏，电流从 1 安培到几十安培。

若与电弧串联一个平衡电阻 R ，则通过电弧的电流 i 将稳定得多，即

$$i = \frac{U}{R + R'} \quad (1.13)$$

其中 R' 为电弧的内电阻。当电弧内阻变化 dR' 时，电流 i 的变化是

$$\frac{di}{i} = \frac{dR'}{R + R'} \quad (1.14)$$

从上式可见，当增大平衡电阻 R 时，通过电弧的电流变化 di 就小。因此，电弧更加稳定。

用于光谱辐射亮度标准的直流碳弧成直角，作为阳极的石墨碳棒放在水平方向，阴极也用石墨做成，置于垂直方向，如图 1.9 所示。放电时电压降为 60~70 伏，电流 10~12 安培，用作发光标准的是电弧阴极斑，此处温度

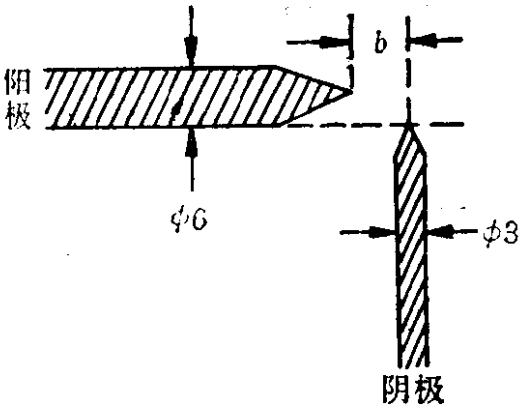


图 1.9 直流碳弧

近于碳的蒸发温度，因之光强很稳定，放电电流的起伏对它的影