

您当前位置： 首页 > 科普园地 > 走近光学 > 光学学科

光谱学

2011-09-29 | 编辑： | 【小 中 大】 【打印】 【关闭】

光谱学是光学的一个分支学科，研究各种物质的光谱的产生及其同物质之间相互作用。光谱是电磁辐射按照波长的有序排列。根据实验条件的不同，各个辐射波长都具有各自的特征强度。通过光谱的研究，人们可以得到原子、分子等的能级结构、能级寿命、电子的组态、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知识。但是，光谱学技术并不仅是一种科学工具，在化学分析中它也提供了重要的定性与定量的分析方法。

学科发展

光谱学的研究已有一百多年的历史了。1666年，牛顿把通过玻璃棱镜的太阳光展成从红光到紫光的各种颜色的光谱，他发现白光是由各种颜色的光组成的。这是最早对光谱的研究。

其后一直到1802年，W.H.渥拉斯顿与1814年 J.von夫琅和费彼此独立地观察到了光谱线。每条谱线只代表一种“颜色”的光。这里颜色一词是广义的。牛顿之所以没有能观察到光谱线，是因为他使太阳光通过了圆孔而不是通过狭缝。在1814~1815年之间，夫琅和费公布了太阳光谱中的许多条暗线，并以字母来命名，其中有些命名沿用至今。此后便把这些线称为夫琅和费暗线。

实用光谱学是由G.R.基尔霍夫与R.W.E.本生在19世纪60年代发展起来的；他们证明光谱学可以用作定性化学分析的新方法，还利用这种方法发现了几种当时还为人所不知的元素，并且证明了在太阳里存在着多种已知的元素。

从19世纪中叶起一直是光谱学研究的重要课题之一。在试图说明氢原子光谱的过程中，所得到的各项成就对量子力学法则的建立起了很大促进作用。这些法则不仅能够应用于氢原子，也能应用于其他原子、分子和凝聚态物质。事实上，它们终于成为近代化学、固体物理乃至应用学科诸如电子学的基础。

氢原子光谱中最强的一条谱线是1853年由瑞典物理学家A.J.埃斯特朗探测出来的（光波波长的单位即以他的姓氏命名，1埃等于10⁻⁸厘米）。此后的20年中，在星体的光谱中观测到了更多的氢原子谱线。1885年，从事天文测量的瑞士科学家J.J.巴耳末找到一个经验公式来说明已知的氢原子谱线的位置。此后便把这一组线称为巴耳末系。继巴耳末的成就之后，1889年，瑞典光谱学家J.R.里德伯发现了许多元素的线状光谱系，其中最为明显的为碱金属原子的光谱系。

尽管氢原子光谱线的波长的表示式十分简单，但对其起因当时却茫然不知。一直到1913年，N.玻尔才对它作出了明确的解释。玻尔计算出里德伯常数的数值。虽然玻尔理论在概念上比以前有了很大进展，但玻尔理论并不能解释所观测到的原子光谱的各种特征，即使对于氢原子光谱的进一步的解释也遇到了困难。例如，早在1892年A.A.迈克耳孙就发现了巴耳末系中的最强线实际上是由紧靠近的两条线组成的，它们之间的间隔约为0.14埃。

能够满意地解释这种光谱线的分裂以及其他复杂原子光谱的是20世纪发展起来的量子力学。电子不仅具有轨道角动量，而且还具有自旋角动量。这两种角动量的结合便成功地解释了光谱线的分裂现象。

电子自旋的概念首先是在1925年由G.E.乌伦贝克和S.A.古兹密特作为假设而引入的，以便解释碱金属原子光谱的测量结果。在P.A.M.狄喇克的相对论性量子力学中，电子自旋（包括质子自旋与中子自旋）的概念有了牢固的理论基础，这乃是基本方程的自然结果而不是作为一种特别的假设了。

1896年，P.塞曼把光源放在磁场中来观察磁场对光谱线的影响。结果发现所研究的光谱线分裂成为密集的三重线，而且这些谱线都是偏振的。现在把这种现象称为塞曼效应。次年，H.A.洛伦兹对于这个效应作了满意的解释，其基本概念是光由各向同性的谐振子发射出来的，这些谐振子的运动在磁场中受到了磁力线的作用，产生了塞曼分裂。但是，1898年，T.普雷斯顿观察到锌线（4722埃）与镉线（4800埃）在磁场中分裂为四重线而非三重线。类似的现象别人也观察到了。后来人们便把谱线的三重线分裂称为正常塞曼效应，而把所有例外情况称为反常塞曼效应。

塞曼效应不仅在理论上具有重要意义，而且在实用上也是重要的，在复杂光谱的分类中，塞曼效应是一种很有用的方法，有效地帮助了人们对于复杂光谱的理解。另一方面，被称为斯塔克效应的光谱线在电场中的分裂(1913)则仅具有理论意义，而对于光谱线的分析却无实际用途。

学科分类

根据研究光谱方法的不同，习惯上把光谱学区分为发射光谱学、吸收光谱学与散射光谱学。这些不同种类的光谱学从不同方面提供物质微观结构知识及不同的化学分析方法。

1、发射光谱学

发射光谱可以区分为三种不同类别的光谱：线状光谱、带状光谱和连续光谱。线状光谱主要产生于原子，带状光谱主要产生于分子，连续光谱则主要产生于白炽的固体或气体放电。

现在观测到的原子发射的光谱线已有百万条了。每种原子都有其独特的光谱，犹如人的指纹一样是各不相同的。根据光谱学的理论，每种原子都有其自身的一系列分立的能态，每一能态都有一定的能量。

从发射光谱的研究中可以得到原子与分子的能级结构的知识，包括有关重要常数的测量。并且原子发射光谱广泛地应用于化学分析中。

2、吸收光谱学

当一束具有连续波长的光通过一种物质时，光束中的某些成分便会有所减弱，当经过物质而被吸收的光束由光谱仪展成光谱时，就得到该物质的吸收光谱。几乎所有物质都有其独特的吸收光谱。原子的吸收光谱所给出的有关能级结构的知识同发射光谱所给出的是互为补充的。

一般来说，吸收光谱学所研究的是物质吸收了那些波长的光，吸收的程度如何，为什么会有吸收等问题。研究的对象基本上为分子。

吸收光谱的光谱范围是很广阔的，大约从10纳米到1000微米。在200纳米到800纳米的光谱范围内，可以观测到固体、液体和溶液的吸收，这些吸收有的是连续的，称为一般吸收光谱；有的显示出一个或多个吸收带，称为选择吸收光谱。所有这些光谱都是由于分子的电子态的变化而产生的。

选择吸收光谱在有机化学中有广泛的应用，包括对化合物的鉴定、化学过程的控制、分子结构的确定、定性和定量化学分析等。

分子的红外吸收光谱一般是研究分子的振动光谱与转动光谱的，其中分子振动光谱一直是主要的研究课题。

分子振动光谱的研究表明，许多振动频率基本上是分子内部的某些很小的原子团的振动频率，并且这些频率就是这些原子团的特征，而不管分子的其余的成分如何。这很像可见光区域色基的吸收光谱，这一事实在分子红外吸收光谱的应用中是很重要的。多年来都用来研究多原子分子结构、分子的定量及定性分析等。

3、散射光谱学

在散射光谱学中，喇曼光谱学是最为普遍的光谱学技术。当光通过物质时，除了光的透射和光的吸收外，还观测到光的散射。在散射光中除了包括原来的入射光的频率外(瑞利散射和廷德耳散射)，还包括一些新的频率。这种产生新频率的散射称为喇曼散射，其光谱称为喇曼光谱。

喇曼散射的强度是极小的，大约为瑞利散射的千分之一。喇曼频率及强度、偏振等标志着散射物质的性质。从这些资料可以导出物质结构及物质组成成分的知识。这就是喇曼光谱具有广泛应用的原因。

由于喇曼散射非常弱，所以一直到1928年才被印度物理学家喇曼等所发现。他们在用汞灯的单色光来照射某些液体时，在液体的散射光中观测到了频率低于入射光频率的新谱线。在喇曼等人宣布了他们的发现的几个月后，苏联物理学家兰茨见格等也独立地报道了晶体中的这种效应的存在。

喇曼效应起源于分子振动(和点阵振动)与转动，因此从喇曼光谱中可以得到分子振动能级(点阵振动能级)与转动能级结构的知识。

喇曼散射强度是十分微弱的，在激光器出现之前，为了得到一幅完善的光谱，往往很费时间。自从激光器得到发展以后，利用激光器作为激发光源，喇曼光谱学技术发生了很大的变革。激光器输出的激光具有很好的单色性、方向性，且强度很大，因而它们成为获得喇曼光谱的近乎理想的光源，特别是连续波氦离子激光器与氦离子激光器。

于是喇曼光谱学的研究又变得非常活跃了，其研究范围也有了很大的扩展。除扩大了所研究的物质的品种以外，在研究燃烧过程、探测环境污染、分析各种材料等方面喇曼光谱技术也已成为很有用的工具。