



# § 6.1 光的吸收 absorption

❖光波在物质中传播时,其一部分能量被转变为物质的内能,这种现象就是物质对光的吸收。任何物质都会对光波有一定程度的吸收,因而光通过物质后其强度会发生不同程度地减弱。



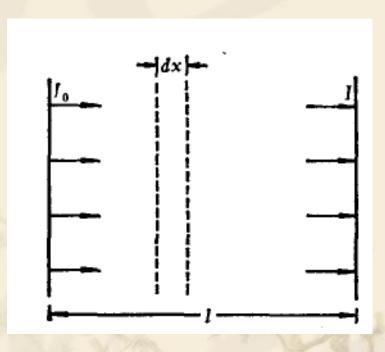
# § 6.1 光的吸收

❖ 让一束单色平行光在某种均匀物质中沿x方向传播, 实验表明,光强度的减小量-dI与光强I成正比,

与通过物质的厚度dx成正比, 比例系数为α,称为该物质 对此单色光的吸收系数。即

$$-dI = \alpha I dx$$

❖ 如果x = 0处的光强为I₀,那么 光通过厚度为x的物质后的 光强I可对上式积分求出:



$$I=I_0exp(-al)$$



# 线性吸收规律——朗伯定律

- \*  $I=I_0exp(-al)$  即为朗伯定律
- 它反映了光与物质的线性相互作用,这是因为在 朗伯定律中,吸收系数是α以比例系数的地位出现 的。
- 既然是比例系数,它必定与光强I无关,故吸收是 线性的。
- 对于一般光源产生的光束, 朗伯定律精确的反映了物质对光的吸收。
- 但对于激光光束,由于光强比一般光束强得多, 吸收是非线性的,朗伯定律不再适用。



### 液体的线性吸收规律——比尔定律

❖ 溶液对光的吸收,与溶液的浓度有关。实验表明,透明溶剂中溶解的物质对光的吸收系数α与溶液的浓度C成正比,于是朗伯定律可以表示为

$$I=I_0exp(-ACl)$$

- ❖ 式中A是与溶液浓度C无关的常量。上式所表示的 规律称为比尔定律。
- ❖ 根据比尔定律,可以由被吸收的光强的测定,求出 溶液的浓度C,这正是吸收光谱分析的原理。



### 液体的线性吸收规律——比尔定律

❖ 应该注意的是,比尔定律只有在溶质分子对光的吸收本领不受周围分子影响的条件下才是正确的。当溶液的浓度过大或当溶剂分子明显地影响着溶质分子对光的吸收本领时,比尔定律不再成立。



### 吸收 v.s. 波长

- ❖ 真空: 对光是完全透明
- ❖ 所有物质: 对光都有不同程度的吸收
  - ☆普遍吸收:物质对光的吸收很少,吸收与光的波长 无关。光束通过时只改变强度,而不改变颜色。
  - 选择吸收:物质对某些波长的光的吸收特别强。并且随着波长的不同而发生剧烈变化,若对可见光选择吸收,自光通过后会变为彩色光。
- ❖ 任何物质的吸收都是选择吸收。如果对可见光表现为普遍吸收,那么往往是红外或紫外吸收。



## 吸收 v.s. 波长

- ❖ 例如,地球的大气层
  - ☆对可见光和波长在300 nm以上的紫外光表现 为普遍吸收。而且吸收较小,可以说是透明
  - ∞而对红外光的某些波段和波长小于300 nm的 紫外光表现为选择吸收。
  - ∞红外波段的主要吸收气体是水蒸气,波长小于300 nm的紫外光的吸收气体是臭氧。



### 吸收光谱

- ❖ 选择吸收体现了光与物质相互作用的特征,这从物质的吸收光谱中清楚地表现出来了。
- ❖ 当具有连续谱的光(白光)通过有选择吸收的物质后,再经光谱仪分析,就可以显示出某些波段的光或某些波长的光被吸收的情况,这就是吸收光谱。

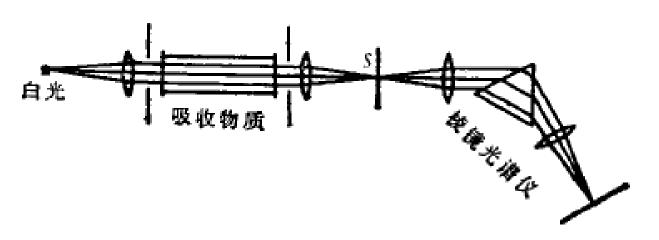
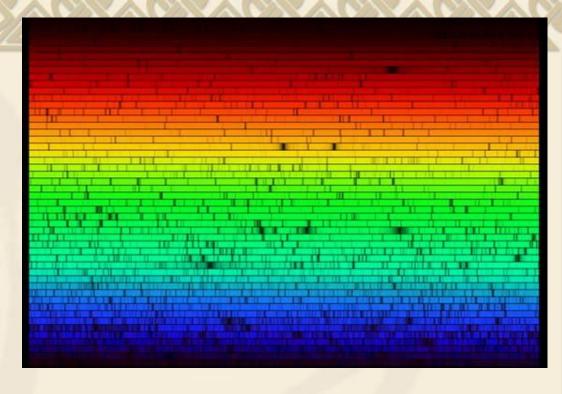


图 1-2 观察吸收光谱的实验装置



## 太阳光谱

❖ 太阳内部发出的光是 连续谱,经过太阳周 围的大气层时,某些 波长的光被吸收,因 而在连续谱的背景上



出现了多条吸收暗线,暗线吸收光谱。

❖ 用不同的字母表示的吸收暗线,分别对应于太阳大气中 含量较多的几种吸收元素,如氢(C线,F线)、氧(A 线, B线)、氦(D3线)、钠(D1线, D2线)、铁(E2 线, G线)和钙(H线)等。所以我们可以根据太阳周围 大气层的吸收光谱,来判断太阳大气中存在何种元素。



表型-2 较强的夫琅和费谱线

	代 号	波 长 (Å)	吸收物质	代号	波 长 (Å)	吸收物质
+	A	7594-7621*	0,	b.	5167.343	Mg
+	В	68676884*	0,	c	4957.609	Fe
$\Rightarrow$	C	6562.816	н	<b>F</b> ∜	4861.327	H
	α	62766287*	Ο,	d	4668.140	Fe
+	$D_{i}$	5895.923	Na	e	4383.547	Fe
+	$D_2$	5889.953	Na	G′	4340.465	Н
	$D_3$	5875.618	He	G	4307.906	Fe
$\Rightarrow$	E,	5269.541	Fe	G∜	4307.741	Ca
•	bı	5183.618	Me	g	4226.728	$C_a$
	b.	5172.699	Mg	h	4101.735	H
	b <sub>s</sub>	5168.901	Fe	н+	3968.468	Ca+
	b.	5167.491	Fe	K	3933.666	Ca+

<sup>\*</sup> 实为地球大气中氧分子的吸收带。



## 其他吸收光谱

#### ❖ 原子吸收光谱

- ○○具有很高的灵敏度,混合物或化合物中原子含量的极小变化,都会在吸收光谱中观测到吸收系数的显著变化。
- 在定量分析中原子吸收光谱得到了越来越广泛的应用。
- ∞不少新元素都是用这种方法发现的。



## 其他吸收光谱

#### \* 红外吸收光谱

- 不同分子有显著不同的红外吸收光谱,所以研究 固体和液体分子的红外吸收光谱,可用于鉴别分 子的种类,测定分子的振动频率,分析分子的结 构等。
- ☆红外吸收光谱在有机化学研究和生产方面有广泛的应用。



# § 6.2 光的色散 dispersion

- \* 色散: 光在物质中的传播速度v随波长λ而改变
- ❖ 因为物质的折射率n可以表示为(c为真空光速): v=c/n。因此色散现象也表现为物质的折射率随波 长的变化。一般地,折射率与波长满足科希公式:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

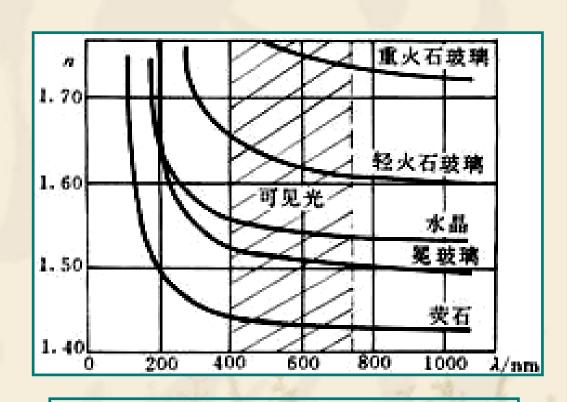
- ❖ 色散曲线: 折射率随波长的变化曲线
- ❖ 色散率dn/dλ: 表征物质的折射率随波长变化的状 况和程度



### 正常色散

#### ❖特点

- 折射率和色散率 都随波长的增加 而减小,
- ○※测量表明,所有无色透明的物质在可见光波段为正常色散。



几种物质的色散曲线

∞色散曲线由科希公式给出



### 反常色散

❖ 在吸收波段附近和吸收波段内物质所表现的 色散,称为反常色散。

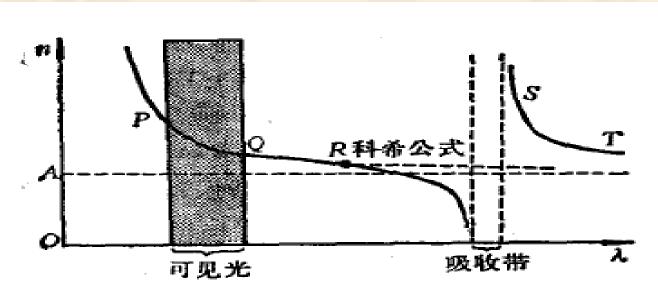
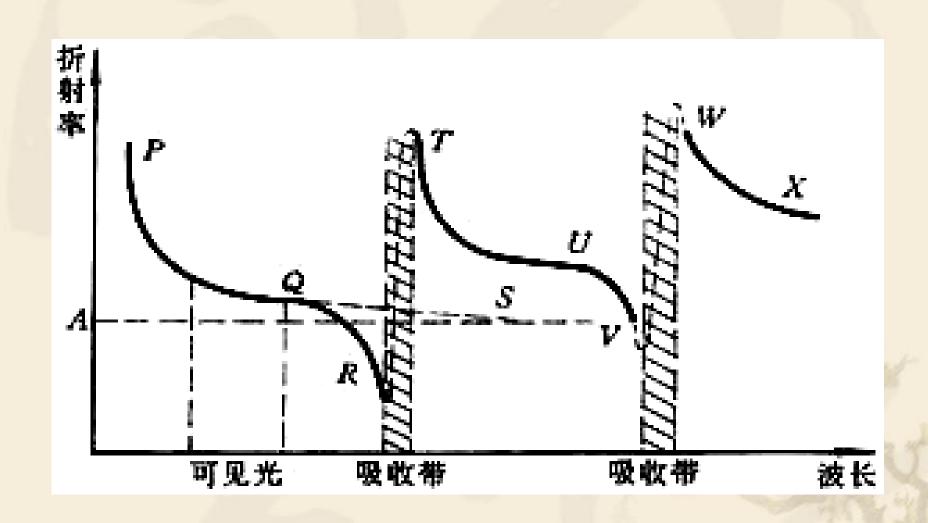


图 2-4 一种透明物质(如石英)在红外 区域中的反常色散



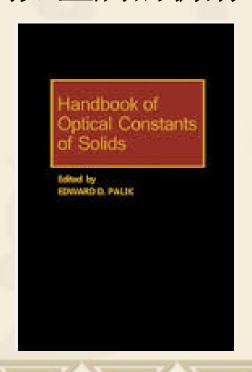
# 一种物体的全部色散曲线

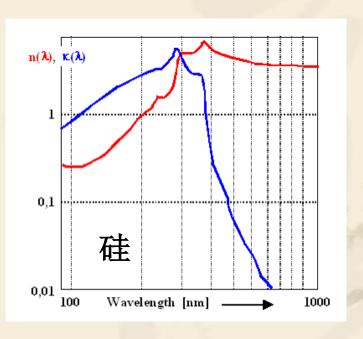




#### 复数折射率——用于描述材料对光的吸收

❖ 数学上,我们用复数折射率(N=n+ik)来表征材料 吸收。例如金属的折射率就是复数折射率。







# § 6.3 光的散射 scattering

- ❖ 光的散射:物质中存在的不均匀团块使进入物质的光偏离入射方向而向四面八方散开
- \* 散射分类:根据团块尺度(看成r=a的球形颗粒) 与波长λ的大小关系,分为:

	散射条件	条件(半定量)	散射光强
瑞利 散射	散射颗粒的线度比 波长小得多	2πa/λ< 0.3	与λ4成反比
米散射	散射颗粒的线度较 大,可与光波长相 比	<b>2πa/</b> λ较大	波长的依赖 关系不明显



# 瑞利散射 Rayleigh scattering



晴朗的天空:中午较薄的大气层,短波成分(蓝)比长波 成分(红)更多地被大气散射

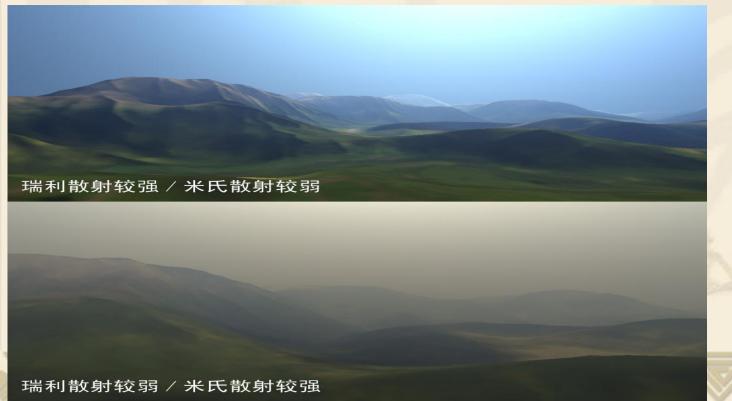
红色的晨昏:早晚较厚的大气层,更多的短波成分被散射掉,剩下的长波穿越





# 米散射 Mie scattering

❖ 白云对阳光的散射则属于颗粒尺度较大的不均匀团块的散射,不满足瑞利散射的条件。各波长的光都大致均等地散射。所以晴空的云是白色的。



Q: 为什么 大城市的天 空通常是白 色的?

A: 污染, 大颗粒的悬 浮颗粒太多



### 散射光的偏振性

- \*实验发现,当自然光被散射后,
  - 1) 垂直于入射方向的散射光是线偏振光,
  - 2) 原入射方向及其逆方向的散射光仍是自然 光,
  - 3) 其他方向的散射光是部分偏振光。
- ❖同时,1)强度等于2)强度的一半。这些结果都可以用光的电磁理论加以解释。



### 散射应用

❖可以利用光的散射来研究胶体溶液、浑浊 介质和高分子物质的物理化学性质,测定 散射微粒的大小和运动速度;可以通过激 光的散射来测量大气中悬浮微粒密度和特 性,以确定大气的污染状况。



# 拉曼散射 Raman scattering

- ❖ 拉曼散射: 在散射光中出现与入射光频率不同的散射光。它是拉曼(Raman)和曼杰利什塔姆于1928年在研究液体和晶体内的散射时分别发现的。
- ❖ 拉曼散射中各伴线的频率可以用经典理论得出,但 是对拉曼散射的全面解释需根据量子力学作出。

❖ 拉曼散射光谱具有以下特征:



## 拉曼散射 Raman scattering

1. 在与入射光角频率 $\omega_0$ 相同的散射谱线(瑞利散射线)两侧,对称地分布了强度很弱的 $\omega_0 \pm \omega_1$ 、 $\omega_0 \pm \omega_2$ 、... 的散射谱线。其中,长波一侧( $\omega_0 - \omega_1$ 、 $\omega_0 - \omega_2$ 、...) 的谱线称为斯托克斯(Stokes)线;

短波一侧( $\omega_0$ +  $\omega_1$ 、 $\omega_0$ +  $\omega_2$ 、...) 的谱线称为反斯托克斯(Anti-Stokes)线

2. 角频率差 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、…与散射物质的红外吸收角频率相对应,表征散射物质的分 子振动角频率,而与入射光的角频率 $\omega_0$ 无关。



# 拉曼散射 Raman scattering

❖ 根据拉曼散射光谱中各伴线的位置,可以很 容易地得出分子振动频率,而分子振动频率 是与分子内部的状况和结构密切相关的,所 以拉曼散射为研究分子结构、分子的对称性 和分子内部的作用力等提供了重要的分析手 段。它已成为分子光谱学中红外吸收方法的 重要补充。



# 布里渊散射 Brillouin scattering

- ❖ 1922年, 布里渊(Brillouin)指出,光通过由热激发产生声波的介质时,在散射光中出现与入射光频率不同的散射光。
- \*与拉曼散射类似,长波一侧( $\omega_0$   $\omega_1$ 、 $\omega_0$   $\omega_2$ 、…) 的谱线称为斯托克斯(Stokes)线;短波一侧( $\omega_0$ +  $\omega_1$ 、 $\omega_0$ +  $\omega_2$ 、…) 的谱线称为反斯托克斯(Anti-Stokes) 线。
- ❖ 同时,这种由声波引起散射光频移的现象,实际上 是一种声光效应。

# Chap 6 Outlines

- ・光的吸收
- ・光的色散
- 光的散射

