

紫外-可见-近红外光谱仪

周俊

junzhou@ustc.edu.cn

紫外-可见-近红外光谱、原子荧光光谱、电子探针显微分析仪机组

办公电话：0551-63606443（紫外、原子荧光）

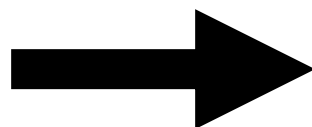
0551-63607757（电子探针）

理化中心主页：<http://pic.ustc.edu.cn/>

前言

- 教材内容陈旧、脱节

1. 有机化学
2. 仪器分析化学
3. 物质成分的光谱分析



- 电子跃迁
- 简单官能团、红移蓝移判断
- 伍德沃德、斯科特规则等
- 朗伯比尔定律

- 仪器以及测试方法发展较快

1. 紫外光谱仪原理
2. 固体光谱学
3. 光谱分析

目录

1. 溶液：透射光谱原理、常见问题
2. 薄膜：透明/不透明薄膜、积分球
3. 反射光谱：漫反射与总反射、粉末样品、相对反射与绝对反射
4. 禁带宽度：禁带宽度计算方式及原理
5. 总结

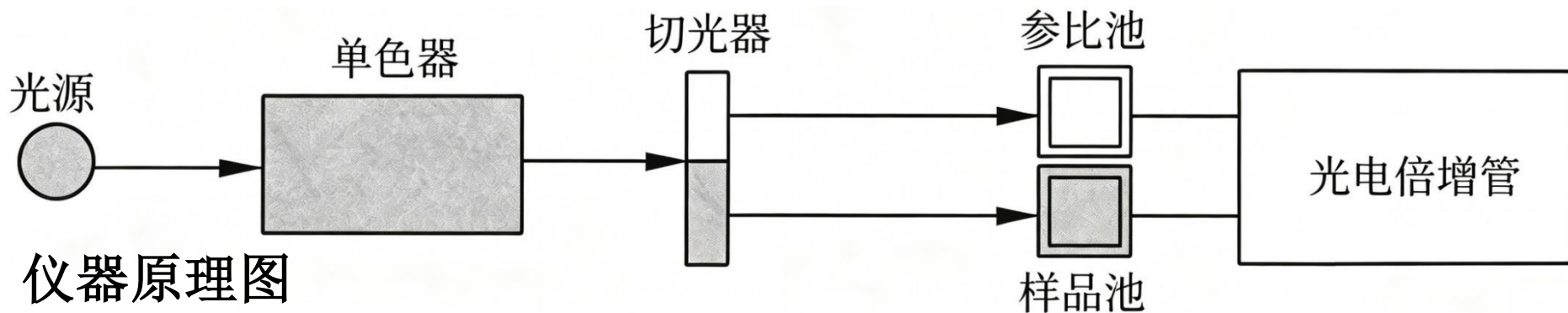
第一章：液体紫外光谱

- 朗伯比尔定律： $-\lg(I/I_0)=\epsilon cb$
- 又因为 $I/I_0=T$ ，也可写为 $-\lg(T)=\epsilon cb$ ，为了直观，引入吸光度概念（俗称吸收、吸收值），定义
 $A=-\lg(T)$
- 吸光度A可以理解为样品吸收光的能力（测溶液时），相同条件下，吸光度越大，样品对光吸收能力越强。

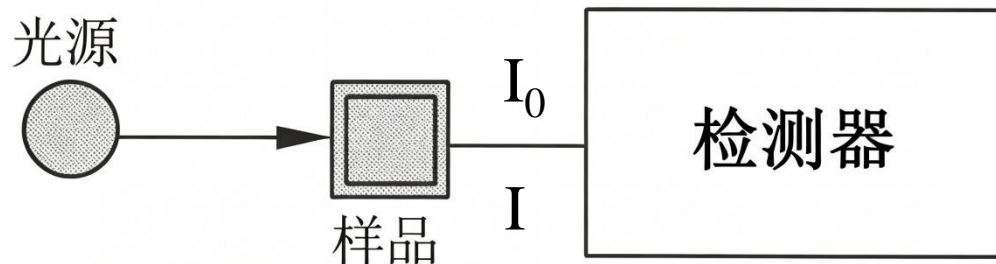
$$T=1\text{时}, A=0; T=0\text{时}, A=+\infty$$

中国科学院化学中心

1.1: 溶质的强吸收



仪器原理图



简化图

测量值: 光强度, 可认为等同于透过率 (T)

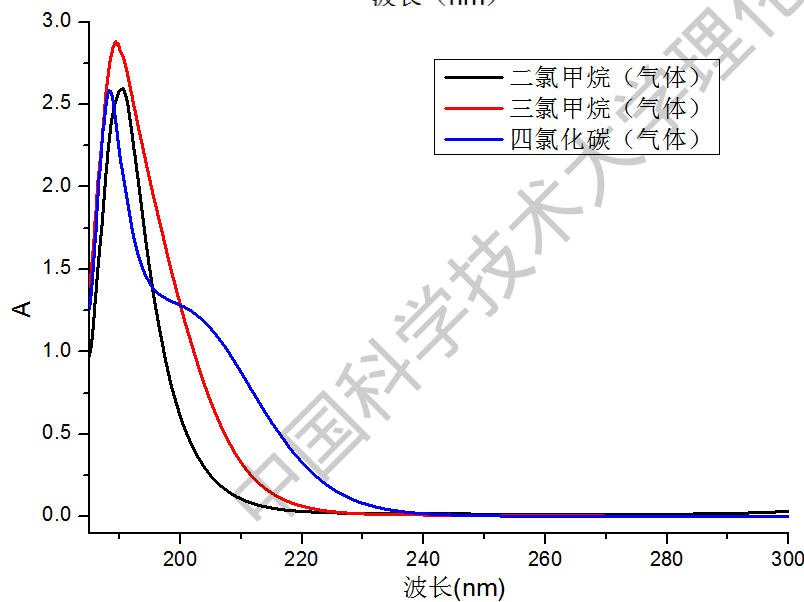
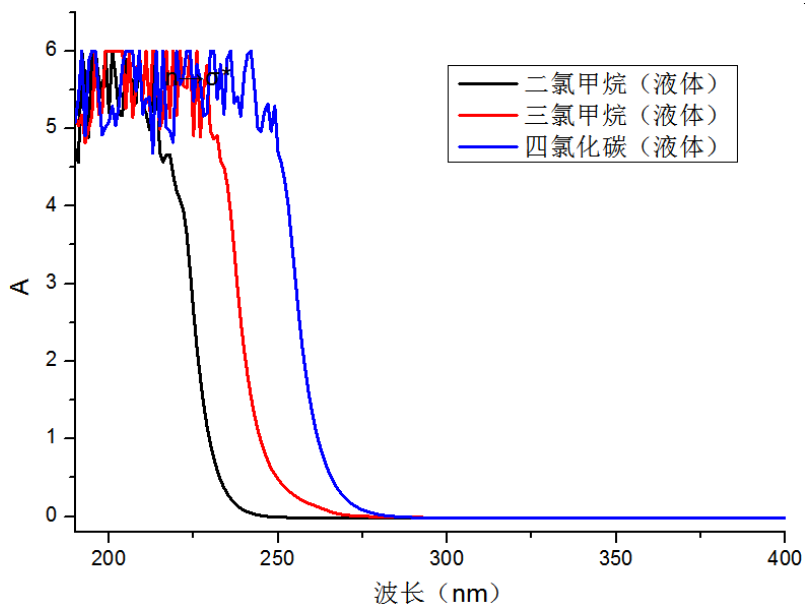
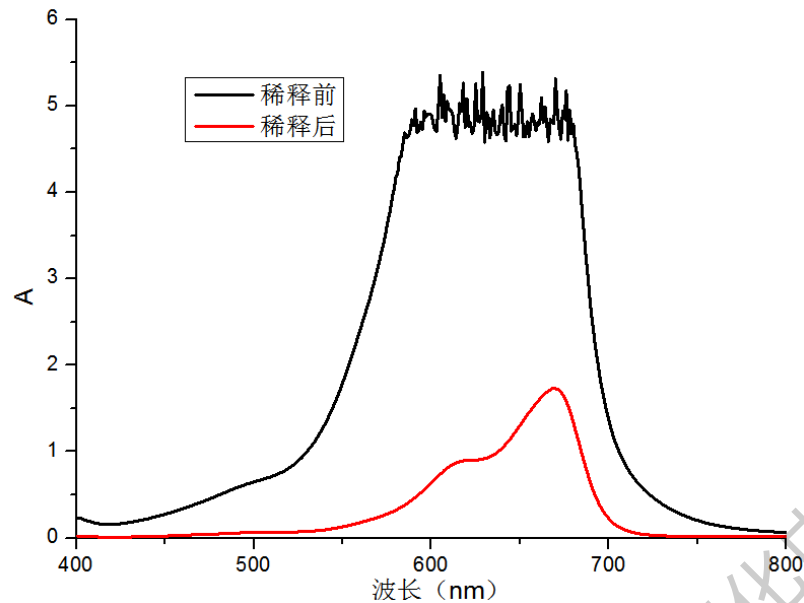
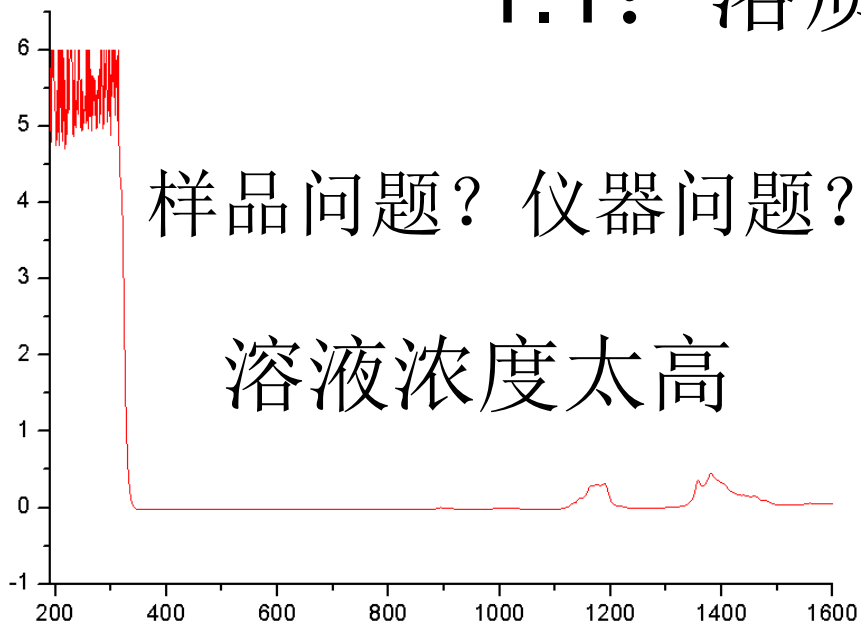
方法: 首先两个池中都放参比 (即空白溶剂), 测量样品池光强度 I_0 , 然后将样品池中空白溶剂换成待测溶液, 测量光强度 I , 所得吸光度为 $A = -\lg(I/I_0)$, 即 $A = -\lg T$ 。

注: 双光束的作用是为了抵消光源出射光强度不稳定的影响

1.1: 溶质的强吸收

样品问题? 仪器问题?

溶液浓度太高



1.1: 溶质的强吸收

- 在背景噪音的存在下

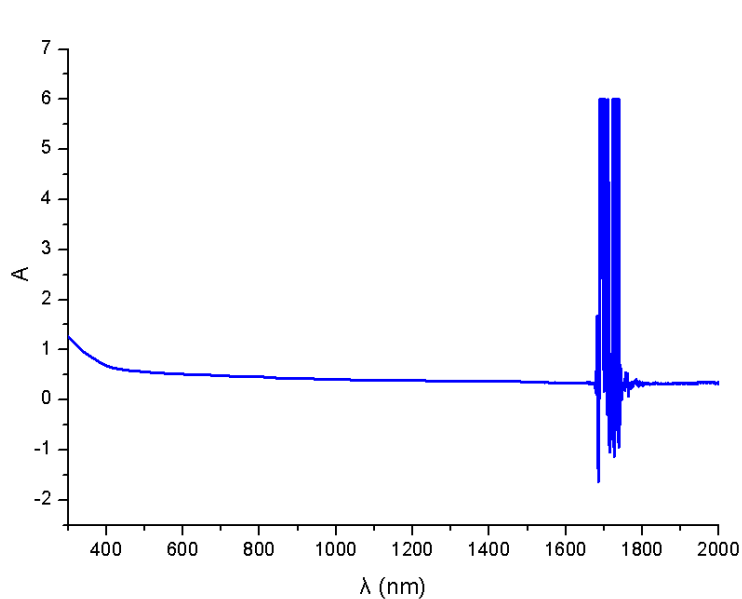
$A = -\lg(I/I_0)$ 变为 $A = -\lg [(I \pm I_\xi) / (I_0 \pm I_{\xi 0})]$ ，因此当 I_0 值正常但 I 值非常小（即溶剂无强吸收但溶质有强吸收）时，背景噪音 I_ξ 的微小影响导致 $(I \pm I_\xi)$ 波动明显，即谱图出现上下波动。

- 为了便于理解，可以理解成 $A = -\lg(T \pm \xi)$ ，其中 T 和 ξ 满足： T 略大于 ξ 略大于 0。
- 溶质强吸收谱图特征： A 在较大正值附近波动。
- 改进方法：稀释溶液或者换成较薄的石英皿测试（一般控制 $A < 2$ ）。

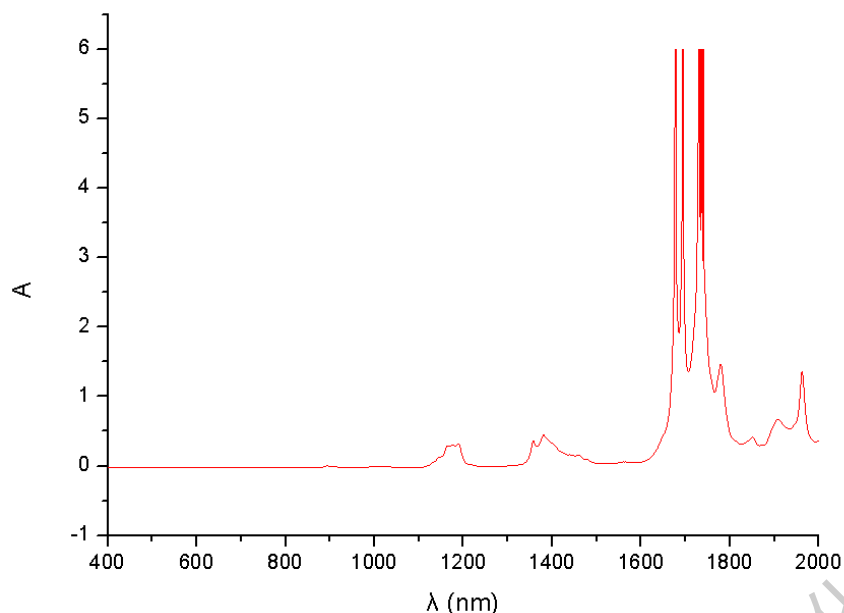
1.2: 溶剂的强吸收

- 当 I_0 值正常但 I 值非常小时，谱图会在较大正值处波动。那么当 I_0 值非常小时，会如何？
- $A = -\lg [(I \pm I_\xi) / (I_0 \pm I_{\xi_0})]$ ，因此当 I_0 值非常小（即溶质无强吸收但溶剂有强吸收）时，背景噪音 I_{ξ_0} 的微小影响导致 $(I_0 \pm I_{\xi_0})$ 波动明显，此时谱图也存在上下波动，但 A 值可正可负。

1.2: 溶剂的强吸收



溶液吸收谱

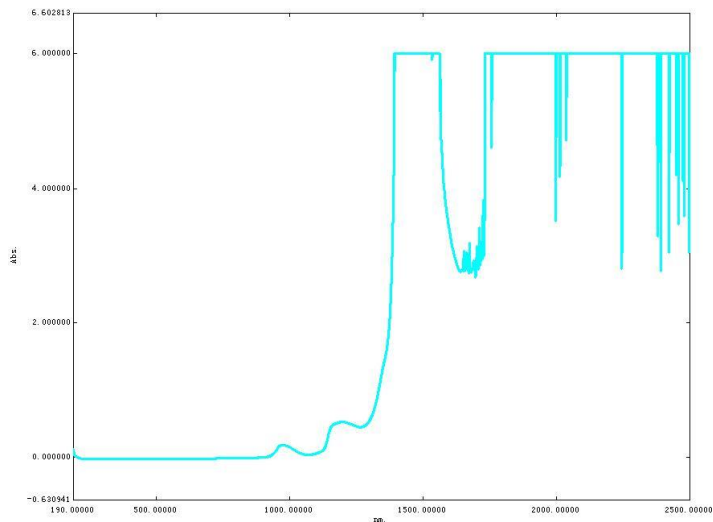


纯溶剂吸收谱（空气为背底）

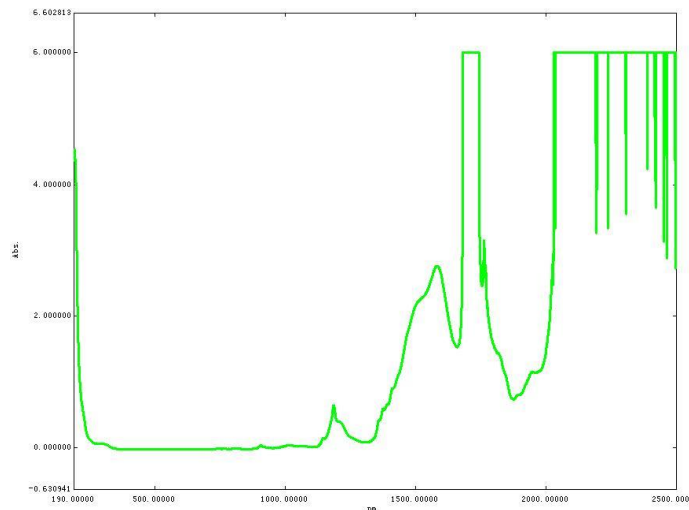
• $A = -\lg [(I \pm I_{\xi}) / (I_0 \pm I_{\xi_0})]$ ，当 I_0 值非常小时，背景噪音 I_{ξ_0} 的微小影响导致 $(I \pm I_{\xi}) / (I_0 \pm I_{\xi_0})$ 可以大于 1，因此 A 值可正可负，但总体正值较多。

1.2: 溶剂的强吸收

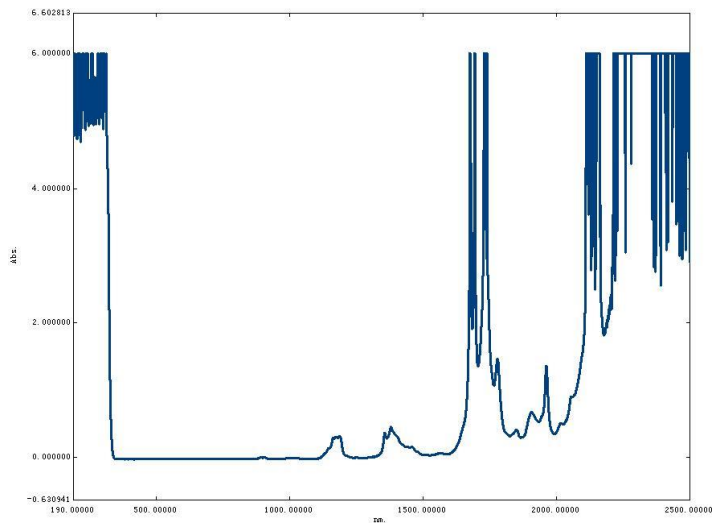
水



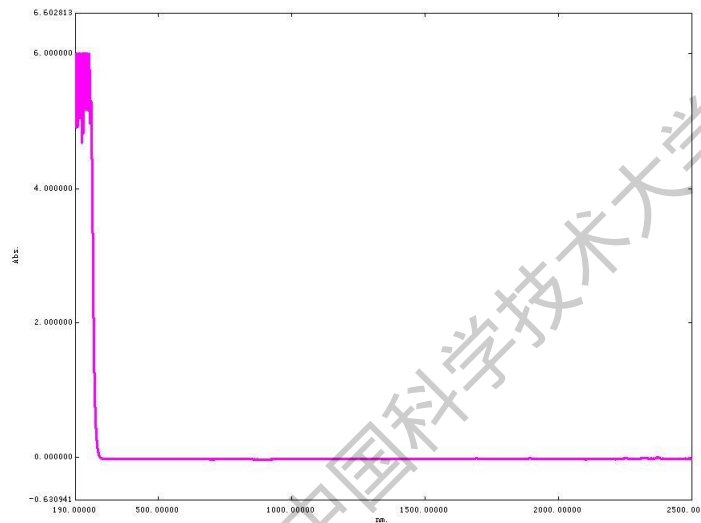
乙醇



丙酮



四氯化碳



中国科学技术大学理化中心

1.2: 溶剂的强吸收

- 常用溶剂的范围

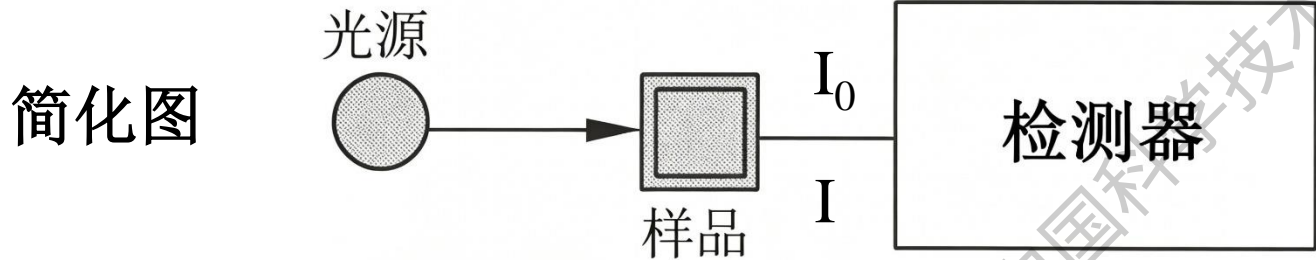
水 (200-1300)	丙酮 (350-1500)
酸、碱 (220-1300)	二氯甲烷 (240-1600)
甲醇 (220-1400)	三氯甲烷 (260-1600)
乙醇 (220-1500)	四氯化碳 (280-2500)
正己烷 (210-1500)	环己烷 (220-1500)

-OH, -CH, -NH这些基团在近红外区均有强吸收（分子的振动吸收带）。因此想测量到近红外范围必须选择不含上述基团的溶剂，如四氯化碳，四氟乙烯、六氯代苯等。

1.3: 胶体及浊液

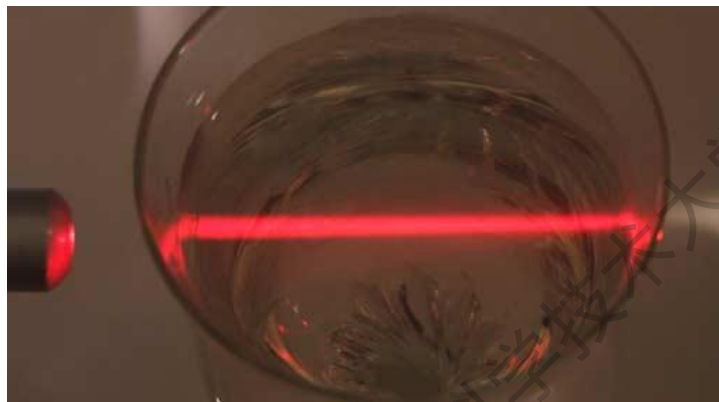
思考：反射光去哪了？是否影响测量？

- 测溶液时，可认为测量的值是透过率，反射光的多少不影响测量。因为定义 $A = -\lg(T) = \epsilon cb$ 。
- 反射现象仅发生在界面处，且不影响光的透过。
- 吸光度不是吸收率，前者 $A = -\lg(T)$ ，只跟透过率有关。后者 $A\% = 1 - T\% - R\%$ ，跟透、反射率都有关，注意区别。



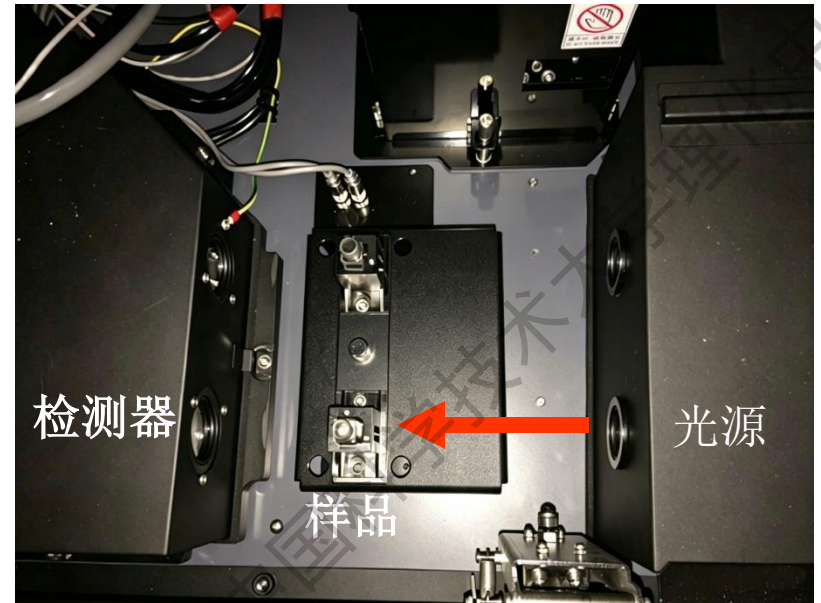
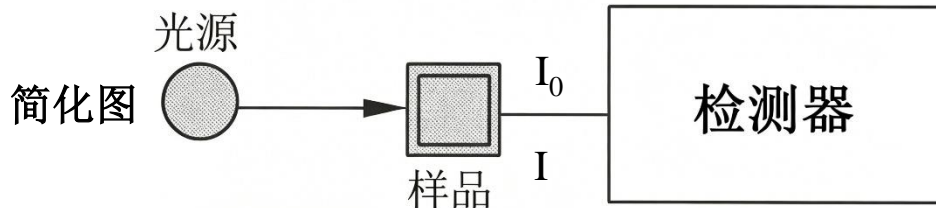
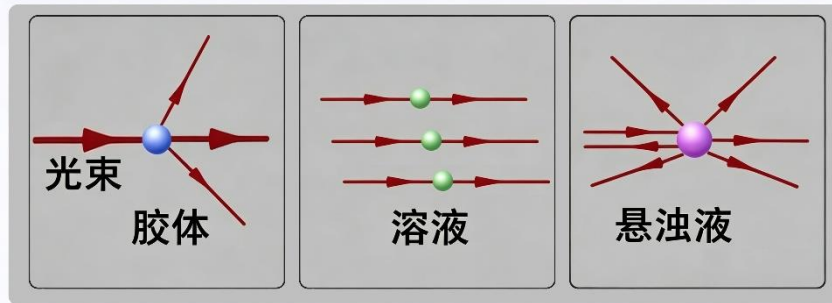
1.3: 胶体及浊液

- 当**测量胶体时**，由于胶体存在散射现象，反射不仅发生在界面处，也发生在溶胶中。一般情况下，胶体溶液可近似等同于溶液进行测量，同样遵从朗伯比尔定律。



1.3: 胶体及浊液

- 悬浊液的区别在于，在测量吸光度时（测透过率时不影响），当悬浊液中颗粒分散性较差、体积较大时光很难透过，出射光散射严重很难被检测器检测到，这意味着悬浊液中的颗粒在仪器“看”来，等同于“黑体”。以硫酸钡悬浊液为例，固体硫酸钡实际对光的吸收是很小的（接近白体），但是如果分散性不好，硫酸钡悬浊液的吸光度会测出较高的值。



1.3: 胶体及浊液

- 误区：固体+溶剂=可测试的悬浊液
- 透过率值永远准确，在测量方法不当时，换算成的吸光度并不能反映真实样品的吸收情况。
- 测试浊液时，浊液必须具备如下性质：
分散性好（较长时间不沉降），浓度较低，颗粒体积小。确保平行光入射时，大致保持平行光出射。简而言之就是，越接近溶液越准确。

中国海洋大学理化中心

第一章小结

了解液体紫外光谱原理

1. 实际测量值可理解为透过率
2. 溶质强吸收干扰及谱图特征
3. 溶剂强吸收干扰及谱图特征
4. 胶体和浊液

第二章：薄膜样品

薄膜样品可分为两种：

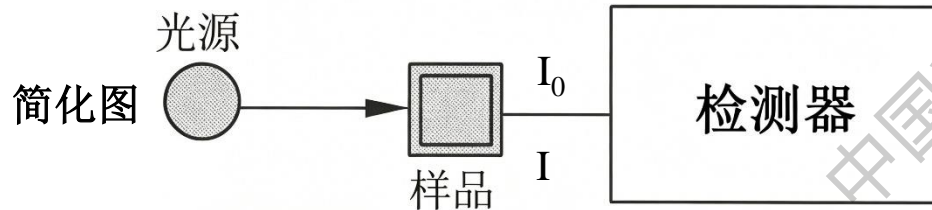
- 透明薄膜：不存在散射现象，平行光入射
平行光出射
- 非透明薄膜：存在散射现象

2.1: 透明薄膜

透明薄膜的测试原理跟溶液样品基本一致



透明薄膜也可放置于溶液样品处进行测量



2.1: 透明薄膜

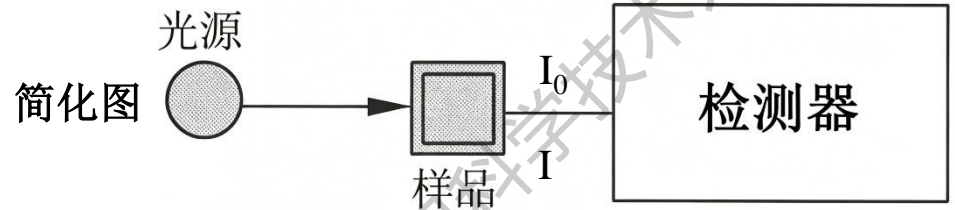
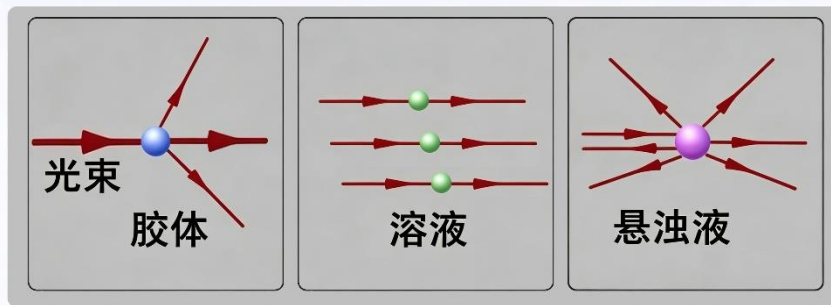
- 与溶液类似，在有衬底的透明薄膜测试中也存在测试范围。例如ITO玻璃、FTO玻璃等衬底在紫外区有强吸收（类比液体测试中的溶剂吸收）。石英衬底在全波段无强吸收。
- 朗伯比尔定律同样适用于透明薄膜，更改为 $A=\epsilon b$ 。

2.2: 非透明薄膜

非透明薄膜测量时存在散射现象，透过的部分散射光无法进入检测器（类比浊液），造成误差。

想法：将半透明薄膜紧贴在检测器前端？

- 好想法，但是实际中无法保证“紧贴”。



2.3: 积分球

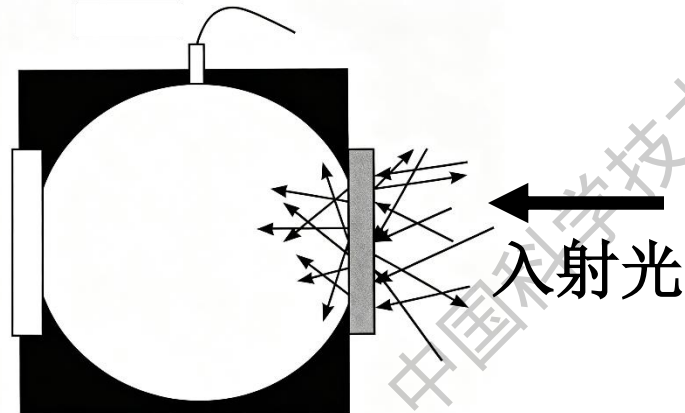
- **积分球**: 是一个内壁涂有白色漫反射材料的空腔球体，球壁上开一个或几个窗孔，用作进光孔或放置样品的接收孔，球内壁上涂以理想的漫反射材料，也就是漫反射系数接近于1（聚四氟乙烯、硫酸钡）的材料。
- **积分球用途**: 能接受从窗孔透过或反射的“所有”光线。



2.3: 积分球

- 有了积分球之后，我们可以测量非透明薄膜的**透射光谱**以及反射光谱（漫反射、总反射）。以下为透射光谱测试步骤：
 1. 首先在积分球**后端窗孔处**放上白板，**前端窗孔**放空，测量基线（即**100%透过率线**）。
 2. 然后在前端窗孔处放上薄膜样品（需完全盖住光孔），既可测得样品的吸光度（或透过率）。

透射谱示意图



第二章小结

- 类溶液样品：透明薄膜、分散性好的胶体、浊液。散射较小时，测试方法与溶液一致（也可以用积分球测试）。
- 散射样品：非透明薄膜，分散性差的胶体、浊液。散射不可忽略时，只能用积分球测试。

第三章：反射光谱

积分球除了可以测薄膜透射光谱以外，也常用来测各类固体（薄膜、块状材料以及粉末）的**相对反射光谱**。

- 透射光谱测量的实际值是透过率（ T ），反射光谱测量的实际值是反射率（ R ）。
- 类似定义透射光谱中吸光度 $A = -\lg(T)$ ，定义反射光谱中吸光度 $A = -\lg(R)$ 。

第三章：反射光谱

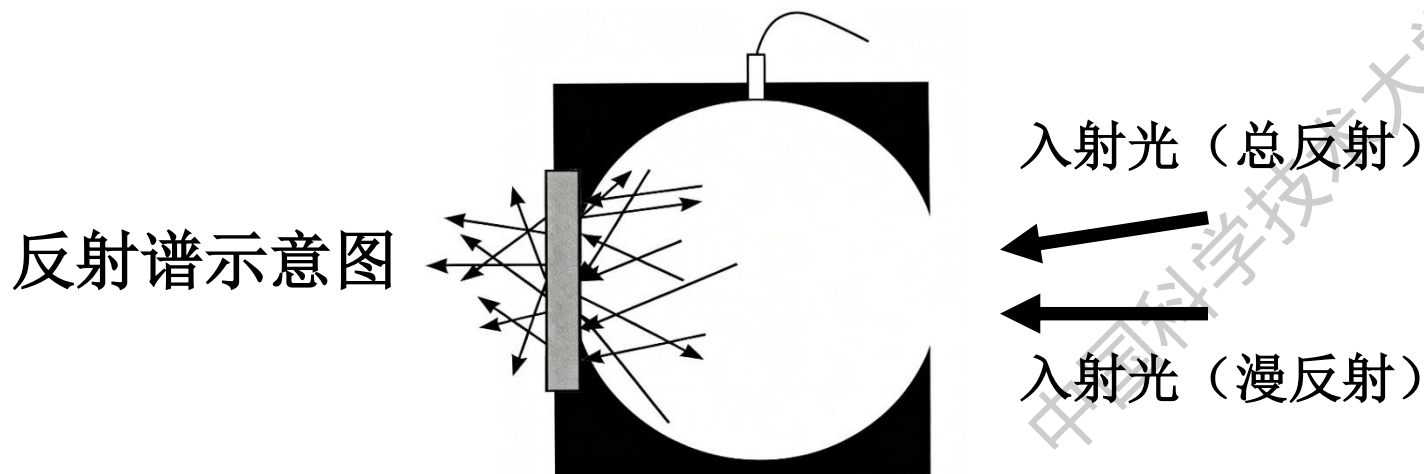
- 样品的透过率和反射率之间无必然联系，同理透过吸光度和反射吸光度之间也无必然联系。
- 务必区分吸收率、透过吸光度、反射吸光度三者区别。
- 牢记：不论什么样品，仪器**只能测试透过率或反射率**，得到的吸光度都是透过率或反射率换算成的。

3.1: 漫反射和总反射

- 漫反射与总反射的区别在于，测量漫反射时，入射光与样品表面垂直，测量总反射时入射光稍微偏转了一个小角度（一般在 $5-10^\circ$ 之间），这样能保证收集到样品镜面反射和漫反射的总反射率。

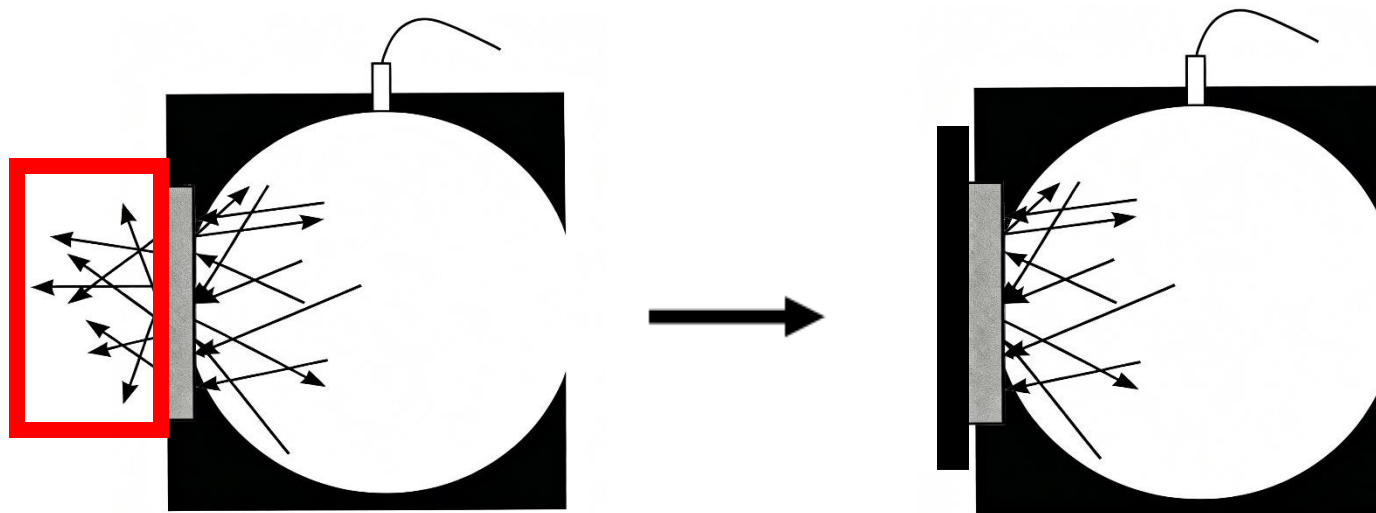
漫反射和总反射

1. 基线校准跟测透过谱一致，首先在积分球后端窗孔处放上白板，前端窗孔放空，测量基线。
2. 然后取下后端窗孔处白板，并放上样品（需完全盖住后端光孔），测量即得样品的反射吸光度（或反射率）。



3.1: 漫反射和总反射

- 与悬浊液测吸光度不准类似（测透射吸光度时散射现象较大），测固体样品的反射吸光度时，透过现象较大的样品也会导致“结果不准”。



如上图所示，测量反射光谱时，样品透过的光未进入检测器，相当于在样品后面放置了一个黑体。

拿石英玻璃为例，石英玻璃透过率很高，反射率很低，但是这样测反射吸光度会测出很高的值，会造成误解。这也是粉末和块材测试反射吸光度时，我们要求样品不透光的原因。

3.1: 漫反射和总反射

- $A = -\lg(T)$, 散射严重时 (此时 T 很小, A 很大), A 值不能反映样品真实吸收情况, 但 T 是准确的。
- $A = -\lg(R)$, 透过严重时 (此时 R 很小, A 很大), A 值不能反映样品真实吸收情况, 但 R 是准确的。
- 对于散射能忽略的样品, 测试透过吸光度才有意义; 对于透过能忽略的样品, 测试反射吸光度才有意义。

记住一点: **透过率和反射率值永远准确**, 只是在测量方法不当时, 换算成的吸光度并不能反映真实样品的吸收情况。

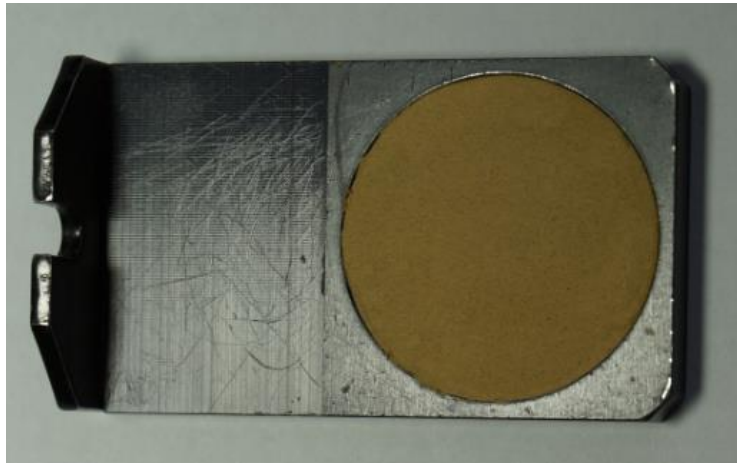
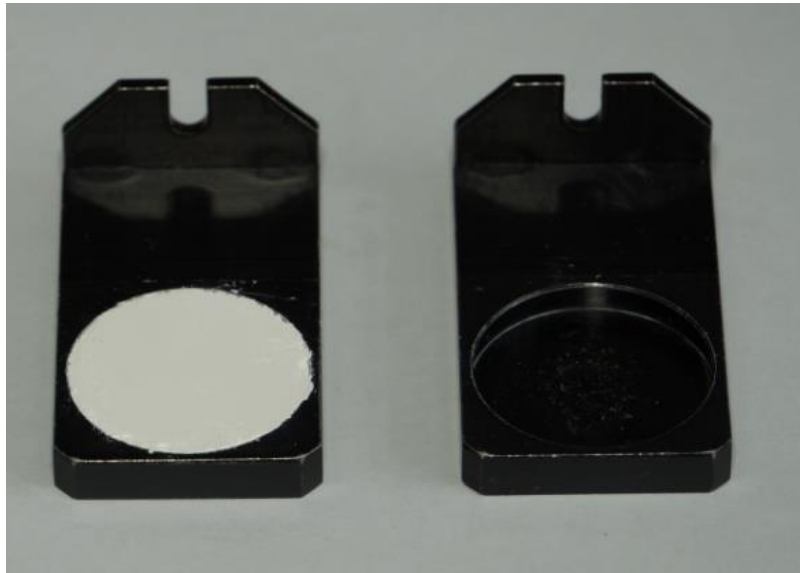
3.2: 粉末样品

- 测反射光谱的样品主要有薄膜、块材以及粉末，浊液的反射光谱测试与块材类似。
- 粉末样品是反射光谱中最常见样品，我们以粉末样品为例，展示实际测试反射光谱的过程。

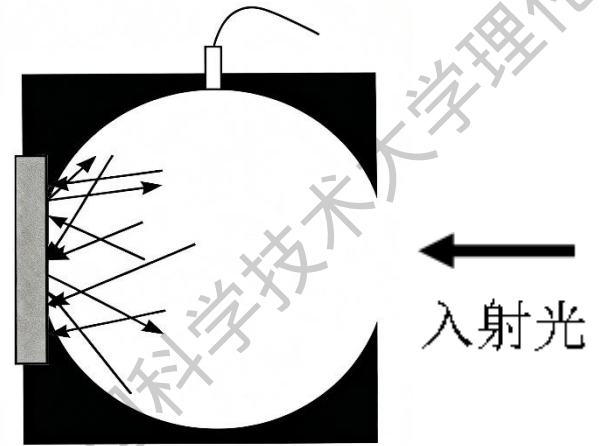
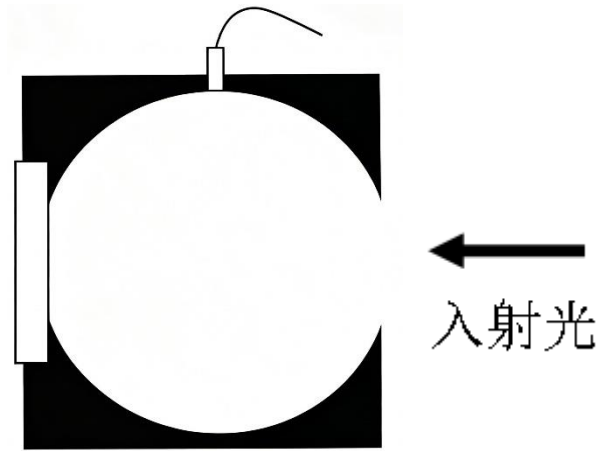
粉末样品测试时的制样方法：

1. 压片法，将粉末压制成型当块材来测试。
2. 涂抹法，将粉末涂抹在石英衬底上测试。
3. 装填法，将粉末装在容器里测试（类似石英皿测溶液）

3.2: 粉末样品



压片法



中国科学技术大学理化中心

3.2: 粉末样品

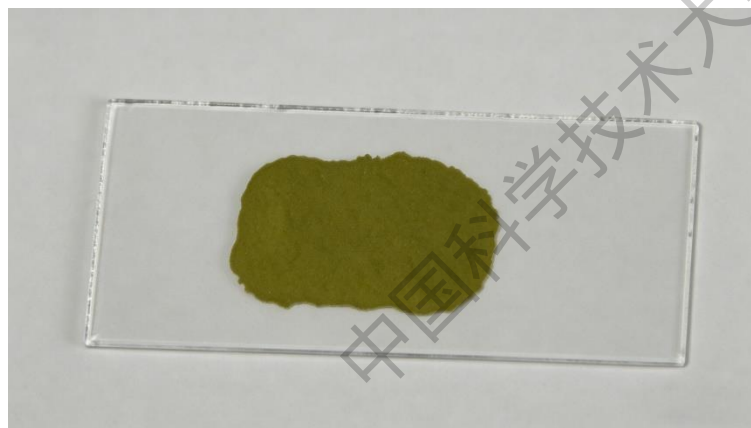
- 压片法测试时，白板和样品压片要与槽口平齐，否则光程差会造成误差。
- 缺点：用量多（>10克），样品易污染，不易于回收，压片紧密度影响（相当于样品多了或者少了），光程差影响（很难保证完全平齐于槽口），易污染积分球（样品会掉落到积分球里）。

3.2: 粉末样品

- 压片法是粉末样品的传统测试方法，缺点很多。实际测试时，入射光所照射到的样品只占总样品中的很小部分（照射面积大约 $0.5-3\text{ cm}^2$ ，照射深度不超过 1 mm ）
- 针对这些缺点进行改进，开发出了涂抹法，其中最简单、最准确的就是石英片涂抹法。



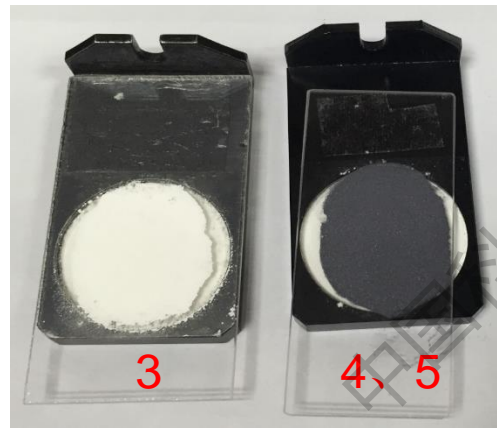
石英片涂抹法



3.2: 粉末样品

石英片涂抹法测试步骤:

1. 将光谱纯 BaSO_4 粉末装填在样品槽中，压片至半满。
2. 取少量 BaSO_4 粉末（大约0.2g）放置在干净的光谱纯石英片上，用乙醇（也可用其他挥发性溶剂替代）浸润，涂抹成形（比积分球窗孔略大且不透光即可），放置干燥。干燥后如竖直放置样品不掉落即可进行测试。
3. 将2中涂有 BaSO_4 粉末的石英片反扣粘在1中样品槽上，校准基线。
4. 用2中同样方法来制备待测粉末样品。
5. 再将3中沾有样品粉末的石英片反扣粘在1中样品槽上，测试反射吸光度或反射率。



3.2: 粉末样品

粉末样品压片法与石英片涂抹法差异

方法	传统压片法	石英片涂抹法
光程差	~0.5mm	~0
样品用量	定性~1g (且不准), 定量>5g	定性~10mg, 定量 ~50mg
样品回收	测试即污染, 无法回收	无污染, 可回收
仪器损耗	极易污染积分球, 仪器 损耗快	积分球无污染
重复性	压片力度不一致导致重 复性差	样品致密度几乎无差别, 重复性好
操作	非常复杂	简单、快速、高效

3.2: 粉末样品

涂抹法不适用的情况（极少见）：

1. 样品无法粘在石英片上。
 2. 样品为混合物且有类似层析现象。
- 涂抹法不适用的情况下可以用装填法来测试。装填法一般是将粉末样品装在容器中然后测试，容器的其中一个平面由光谱纯石英构成。

3.2: 粉末样品



装填法所用容器举例，3个圆形容器为仪器厂家生产粉末样品配件，具体方法为：将粉末样品薄薄铺满一层后再将后盖轻轻旋上，使粉末样品轻轻压实，然后测试。

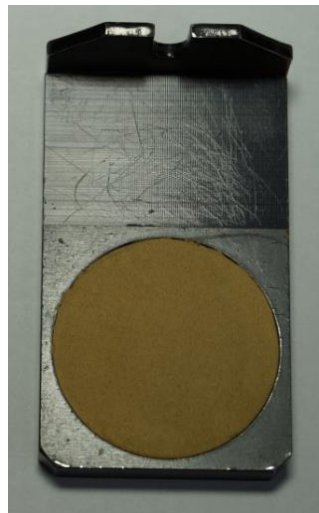
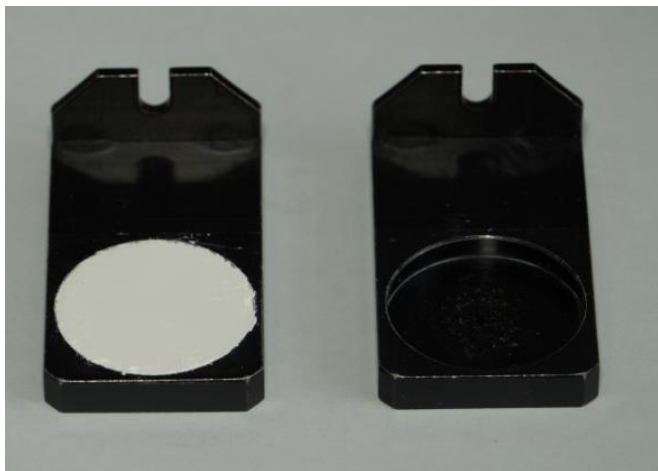
透明石英槽为自行设计制作配件，具体方法为：将粉末样品装入，轻轻抖动使粉末自然压实，然后测试。

块材样品（测试面平整）的测试与制样完成的粉末样品基本一致

3.2: 粉末样品

测反射谱需要注意的两点:

1. 反射谱测试时的宗旨是，**样品替换背底**（背底为聚四氟乙烯或 BaSO_4 ）。
2. 反射谱不同于透射谱，**不具有可加和性**。例如，某同学在不透光Si片上生长了一层薄膜，该同学先测试Si片上薄膜的反射谱，然后测试纯Si片的反射谱，企图两者相减得到纯薄膜的反射谱。——**错误**



3.3: 相对反射与绝对反射

- 3.1、3.2小节中讲述的反射谱测试都是相对反射，即**样品相对于背底**（常用聚四氟乙烯白板或 BaSO_4 白板）的反射率（或吸光度），而不是样品的真实反射率（或吸光度）。
- 举例：某波段下样品反射率测量值为60%，意味着样品反射率为背底反射率的60%。
- 由于白板的反射率略小于1，所以相对反射率的测量值总是略大于真实值。

3.3: 相对反射与绝对反射

- 相对反射**绝大多数**情况下不影响测试，因为国内外所有的紫外-可见-近红外光谱仪都是测的相对反射（背底大多为 BaSO_4 ，少量为聚四氟乙烯，也有极少采用氧化铝或氧化镁等物质做背底的）。
- 对于某些需要准确测量反射率的样品，可以采用**已知真实反射率数据的标准物质**来做背底（一般为聚四氟乙烯标准白板或标准金属镜，后者常用铝镜、银镜、金镜等）。
- **背底要尽量跟样品保持一致**。例如，样品漫反射占主要就选择聚四氟乙烯或 BaSO_4 ，镜面反射占主要就选择金属镜。这是因为实际测试中，积分球内光强分布并不是完全均匀，特别是测镜面材料时，**光强不均匀性较明显**。选用与样品一致的背底，能保证光强分布基本一致，大大降低测试误差。

3.3: 相对反射与绝对反射



标准物质聚四氟乙烯白板，
有检定过的250~2500nm波
段绝对反射率数值

聚四氟乙烯白板

硫酸钡白板

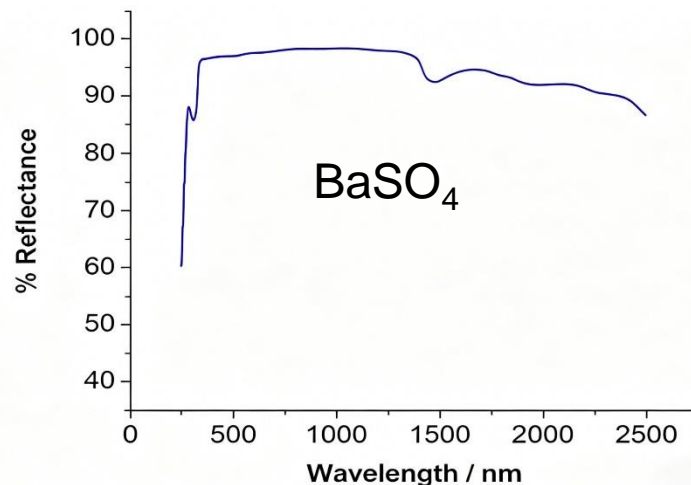
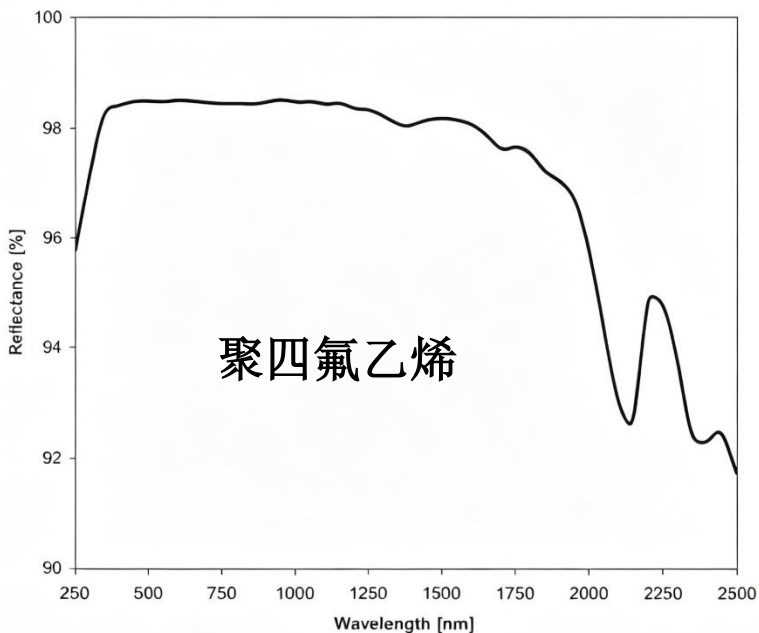
中国科学技术大学理化中心

3.3: 相对反射与绝对反射

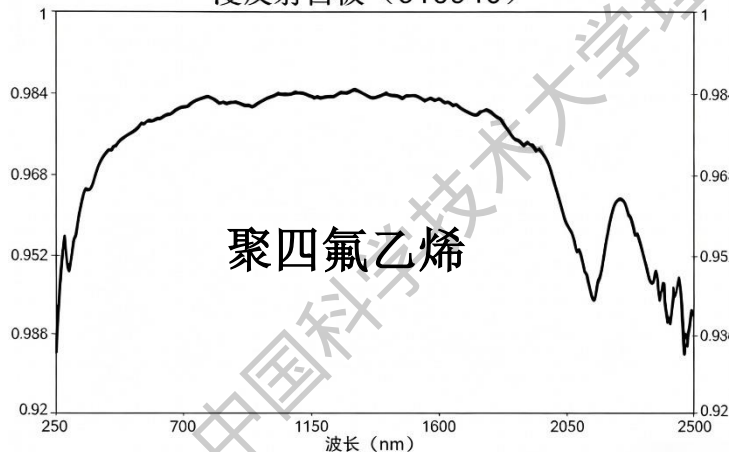
几种标准白板的绝对反射率曲线



Reflectance Factor ODM

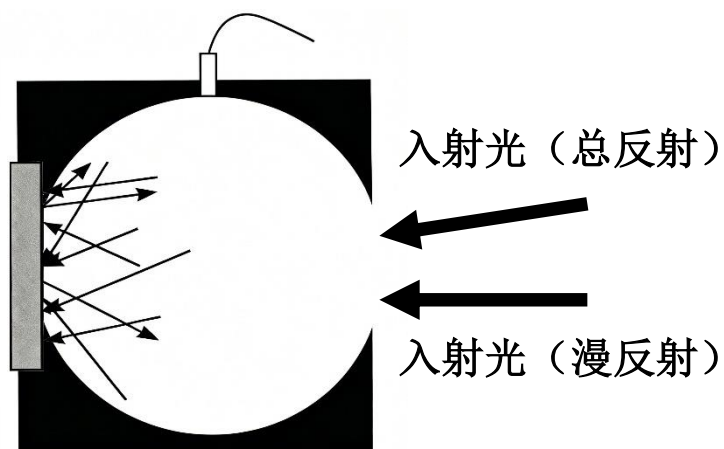


漫反射白板 (010940)

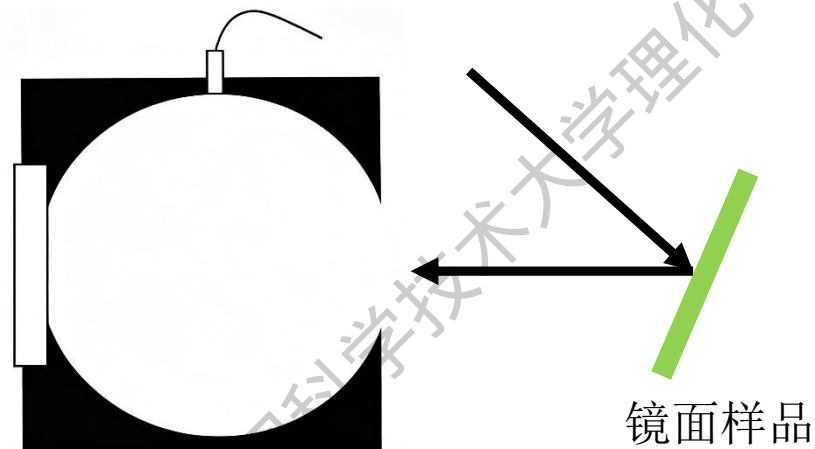


3.3: 相对反射与绝对反射

- 安装绝对反射配件后，可测量**镜面材料**的绝对反射率。
- 绝对反射测试步骤：首先在后窗孔放上白板，校准基线（与相对反射一致），然后在光路上放置好样品并移动积分球位置，使反射光能完全射入积分球，即可测得绝对反射率。



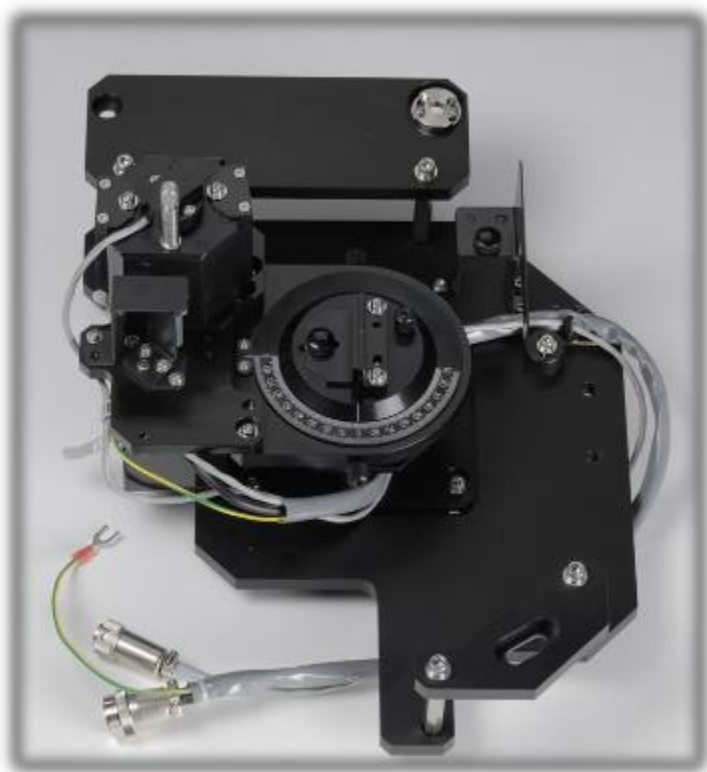
相对反射测试示意图



绝对反射测试示意图

3.3: 相对反射与绝对反射

连续可变角绝对反射附件



样品尺寸：20-150mm，最大厚度15mm

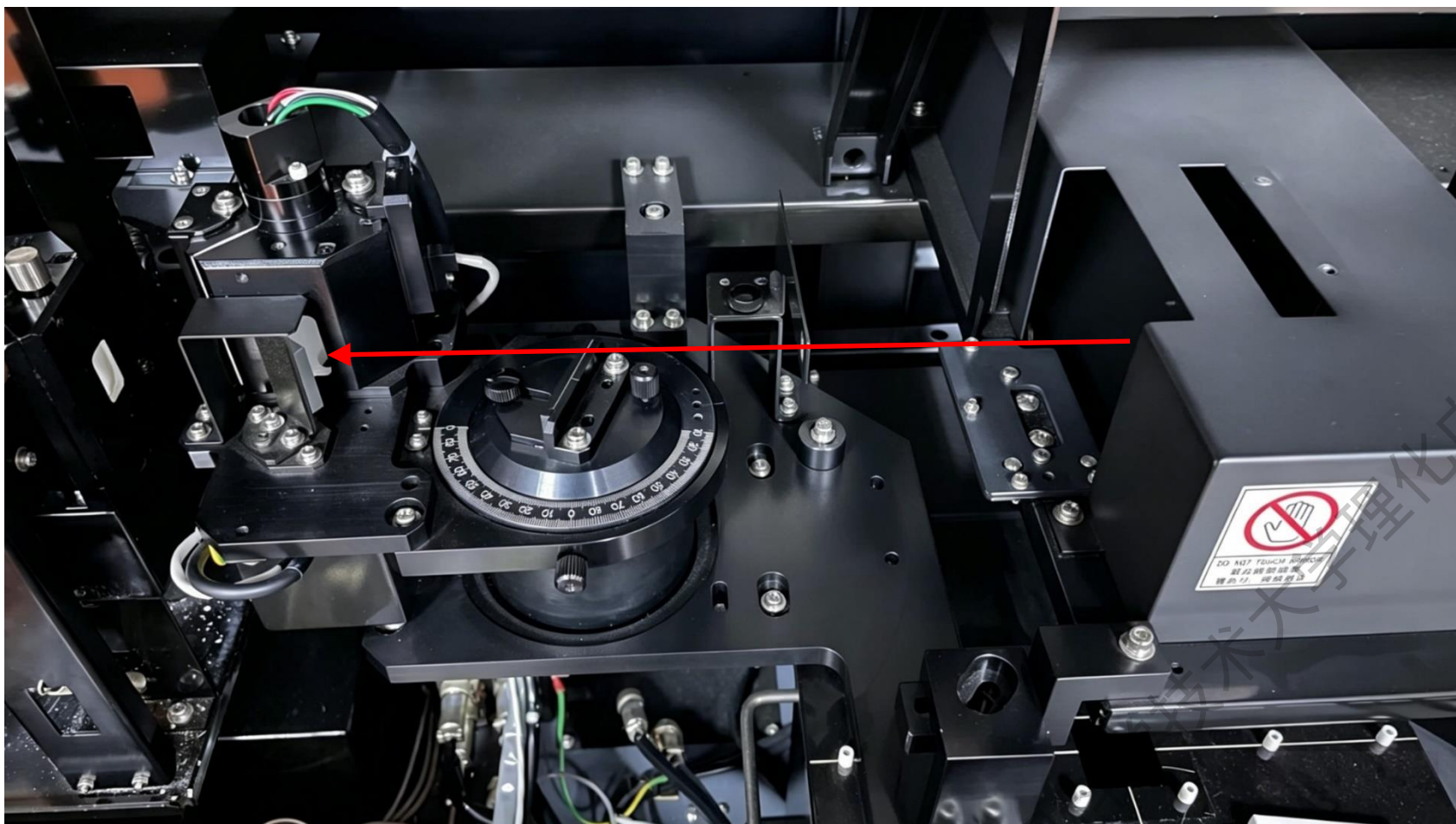
入射角：5-80度（可移动范围：0-90度）

光度计准确度： $\pm 1.5\%$

波长范围：200nm-2500nm

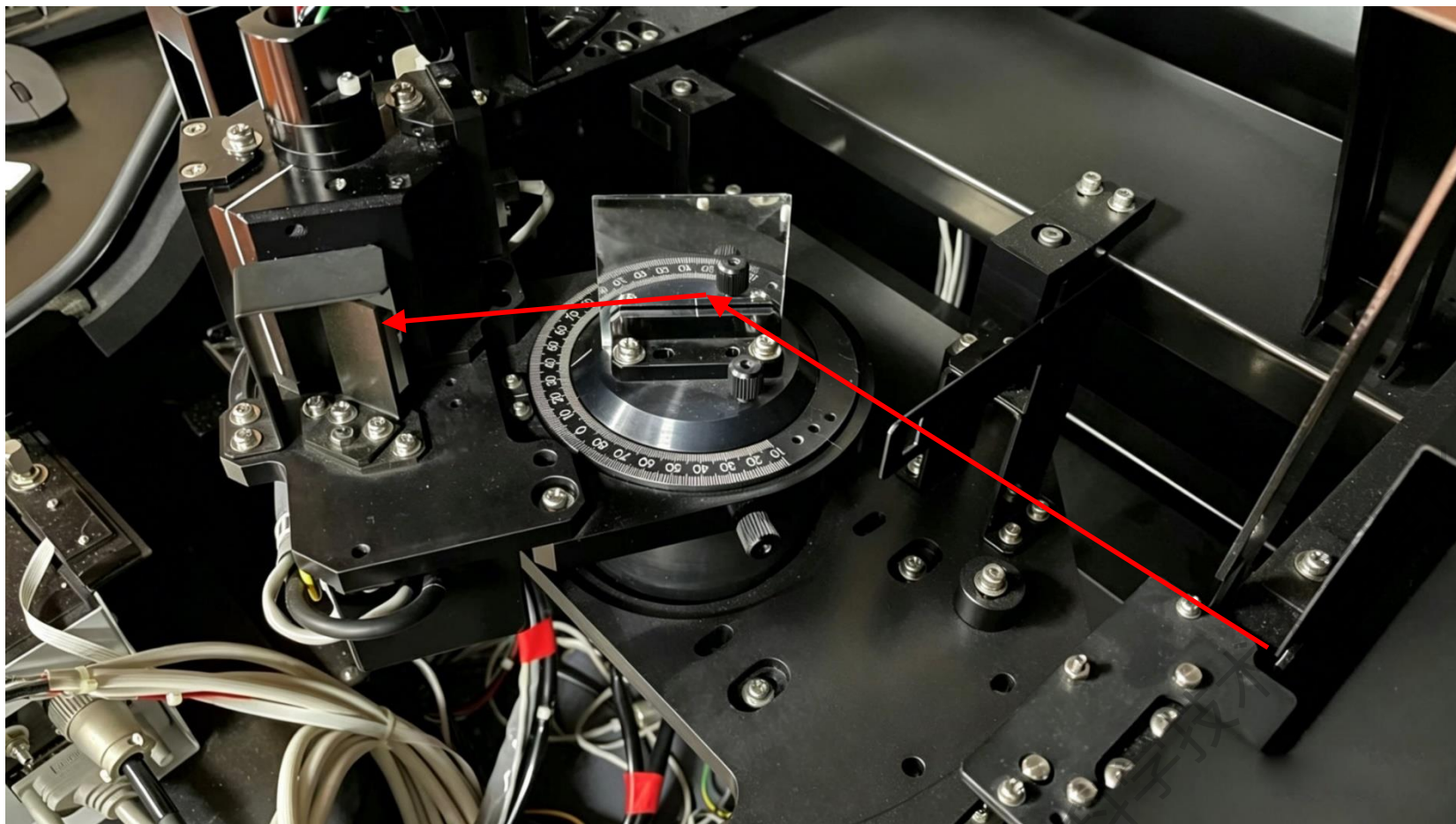
常用的也有固定角度的反射附件，这类附件较为简单，原理类似。

3.3: 相对反射与绝对反射



绝对反射附件实拍图（基线光路）

3.3: 相对反射与绝对反射



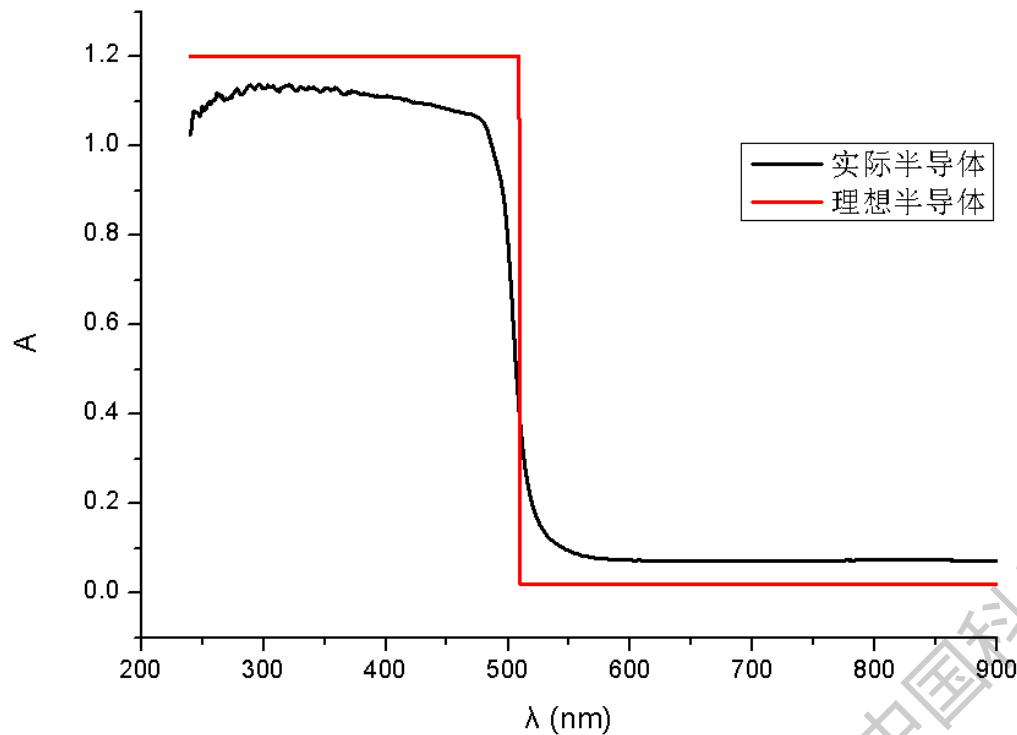
绝对反射附件实拍图（测试光路）

第三章小结

- 反射谱：漫反射与总反射，测试方法以及跟透射谱方法的区别、A值“不准”的原因。
- 粉末样品的几种制样及测试方法，优缺点，反射谱不具有加和性。
- 相对反射与绝对反射：相对反射的原理、误差及校准，背底的选择，绝对反射的原理

第四章：禁带宽度

- 对于半导体，入射光的波长小于等于特定值时，能将价带电子激发到导带。



4.1 Tauc方程

塔克(Tauc)方程：具有禁带宽度材料的吸收系数 a 同禁带宽度之间满足 $ah\nu = C(h\nu - E_g)^n$ 。

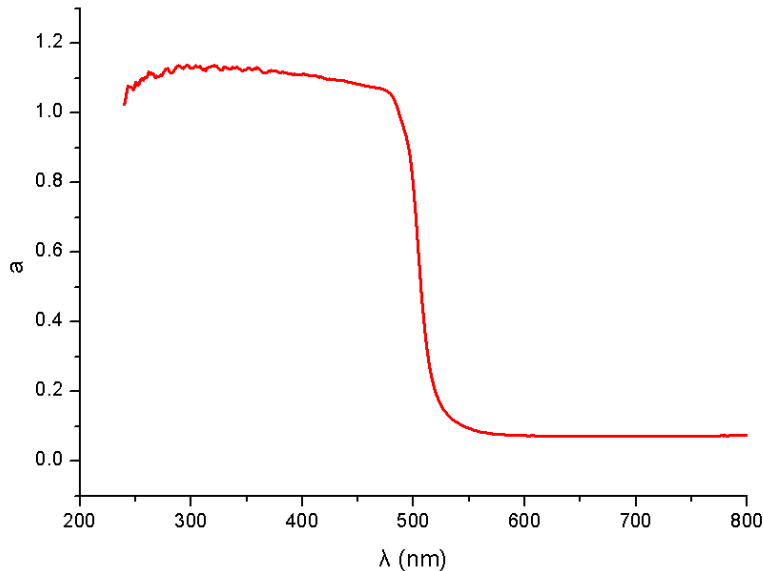
**AMORPHOUS AND LIQUID
SEMICONDUCTORS**

J. Tauc
Brown University

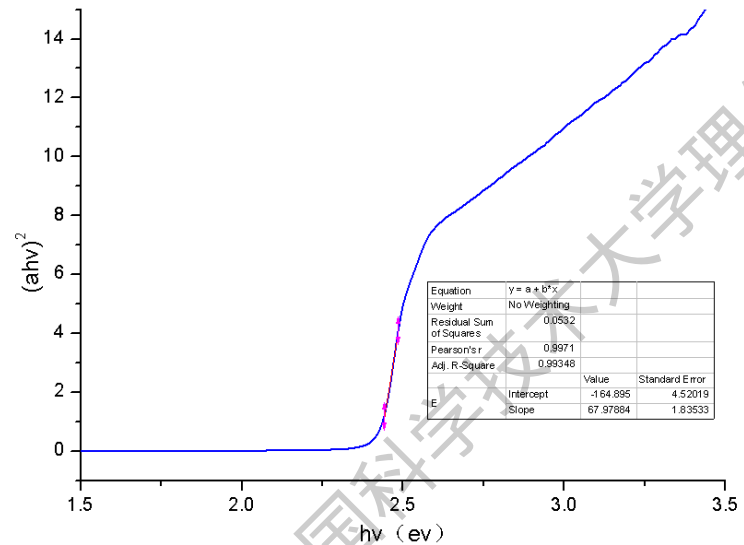
- a 并不是一个固定值，而是跟 ν 有关（即跟波长有关）。
- n 为一个指数， n 值与半导体材料及跃迁类型相关，常见 n 取1/2或2。
 1. $n=1/2$ 时，直接带隙半导体允许的偶极跃迁；
 2. $n=3/2$ 时，直接带隙半导体禁戒的偶极跃迁
 3. $n=2$ 时，间接带隙半导体允许的跃迁；
 4. $n=3$ 时，间接带隙半导体禁戒的跃迁。
- 对于非典型样品，要判断其是什么类型的半导体，需要测紫外光电子能谱（UPS）。

4.2 计算禁带宽度

根据塔克方程 $ahv = C(hv - E_g)^n$ （以直接型半导体为例， n 取0.5），通过作 $(ahv)^2 - hv$ 曲线，截取线性部分，延长至横轴所得截距，即为 E_g （光学带隙）。 $hv = 1240(\text{eV})/\lambda(\text{nm})$ ，图中线性拟合结果得出 $E_g = 2.42$ （eV）。



$a-\lambda$ 曲线图



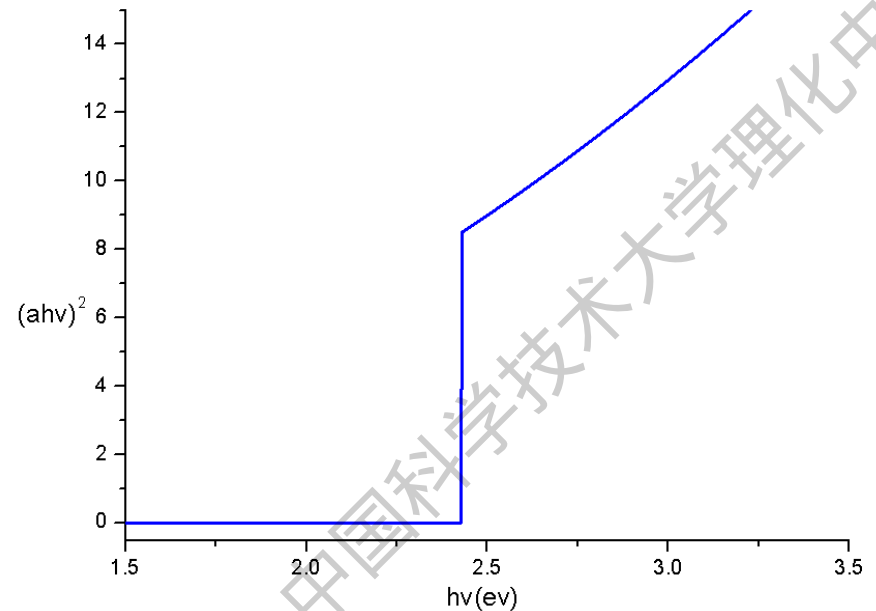
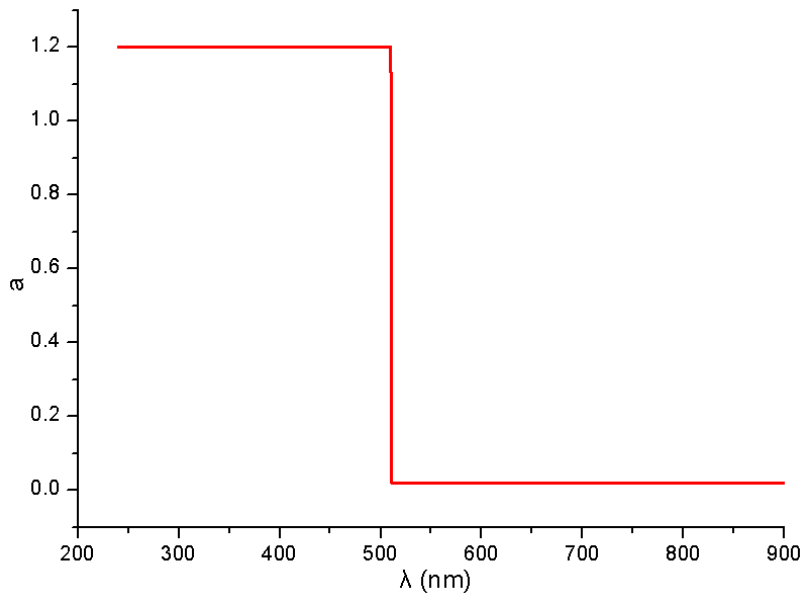
$(ahv)^2 - hv$ 曲线图

4.2 计算禁带宽度

1. 塔克方程计算禁带宽度的原理？
2. 塔克方程中 $ah\nu = C(h\nu - E_g)^n$ 常数C的值？

4.2 计算禁带宽度

- 理想半导体的禁带宽度只跟截止波长有关 ($E_g = 1240/\lambda_g$)，实际中为了最接近理想半导体的“截止态”而采用线性拟合的办法。这就是我们通过作图来求禁带宽度的原理。



中国科学院大学理化中心

4.2 计算禁带宽度

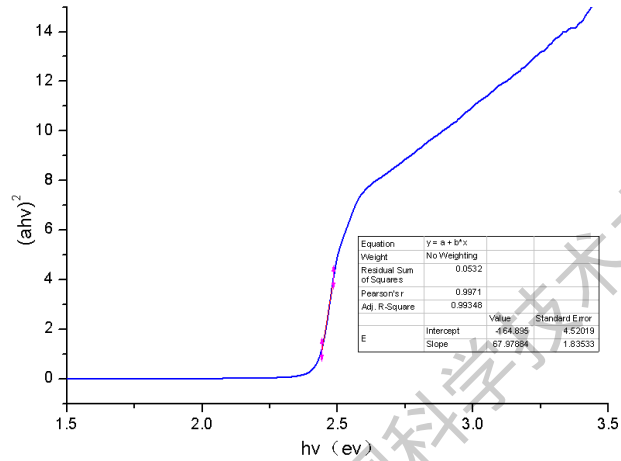
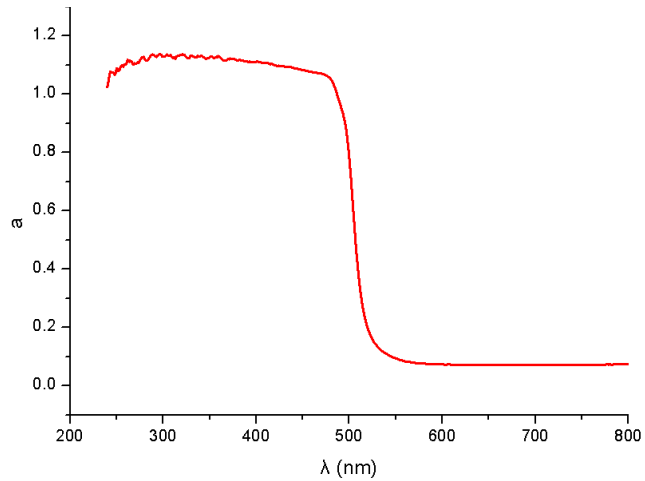
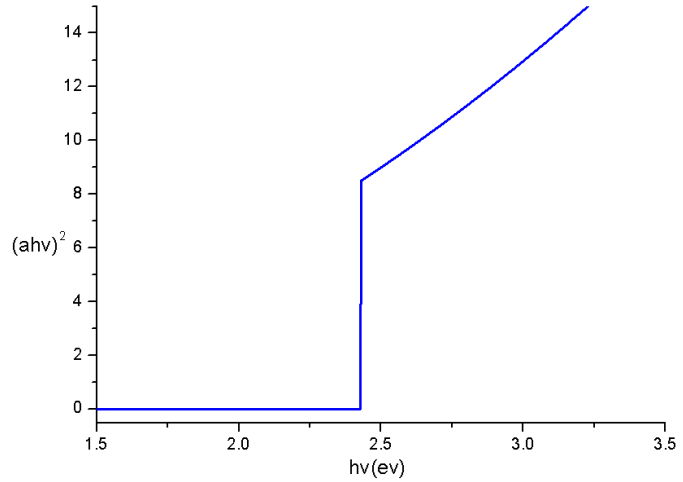
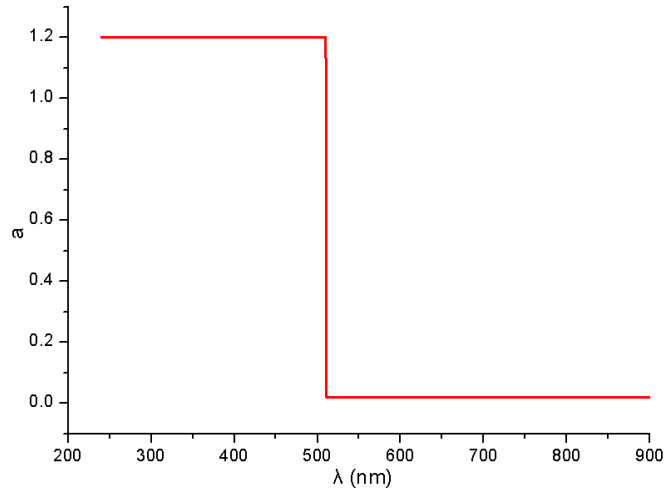
$$\alpha(\hbar\omega) \approx 2 \cdot 10^4 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \text{cm}^{-1} \quad (3.12)$$

可见,价带中能量为 E , 动量为 $\hbar\mathbf{K}$ 的电子, 吸收能量 $\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu^*}$ 的光子以后, 将跃迁到导带中能量为 $E_f = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_e^2}$, 动量仍为 $\hbar\mathbf{K}$ 的位置。吸收系数与能量的关系服从 $1/2$ 次方律。这一规律在许多半导体中被证实(见图 3.1)。由吸收光谱, 作 $[\alpha(\omega)]^2 - \hbar\omega$ 图, 得到线性吸收边。将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交, 即 $\alpha(\omega) = 0$ 处, 可以得到带隙 E_g , 例如从图 3.1 得 GaAs 的 E_g 为 1.42eV 。用这种方法得到的带隙叫做光学带隙。因为光学跃迁受选择定则的限制, 用吸收边确定的光学带隙, 与实际的能隙可能有所差别, 但光谱学方法, 是一种最常用的确定带隙的方法。

《固体光谱学(Solid State Spectroscopy)》

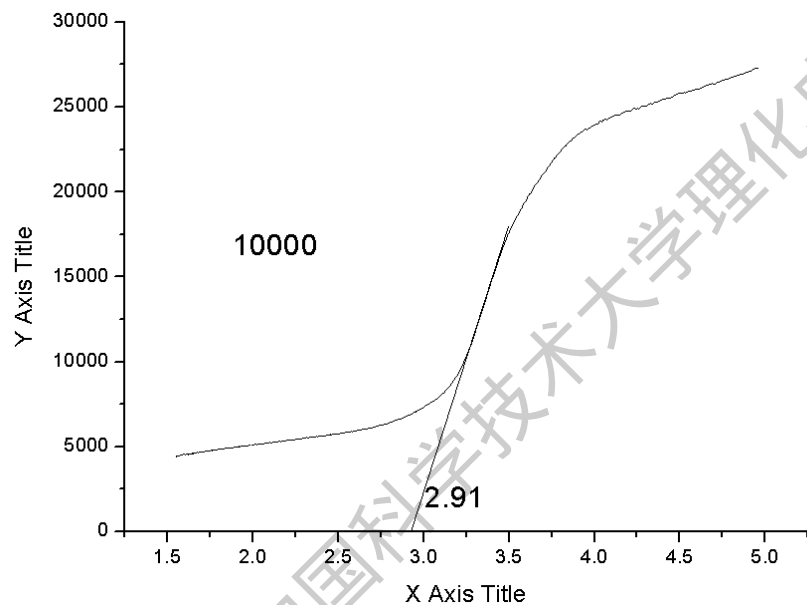
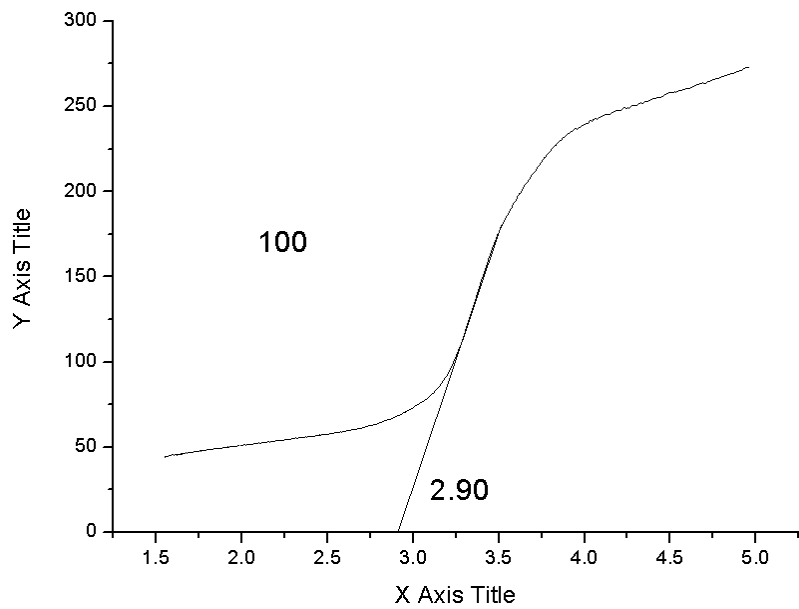
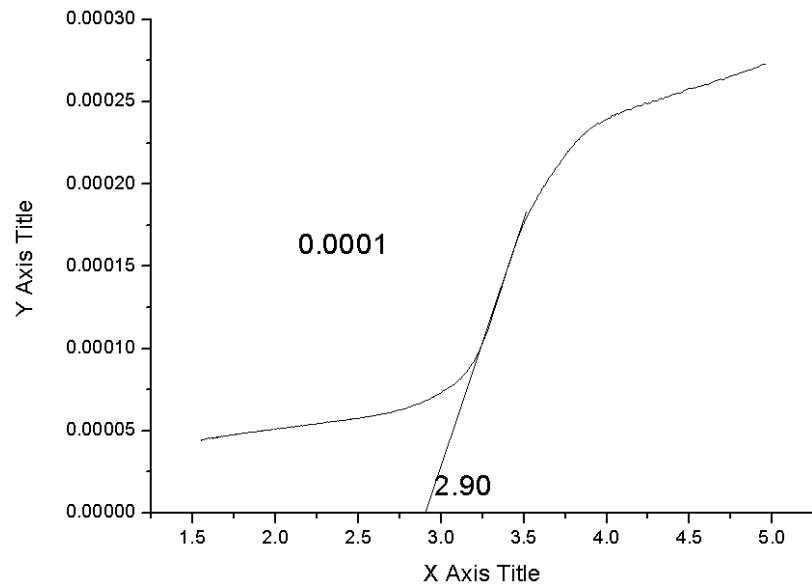
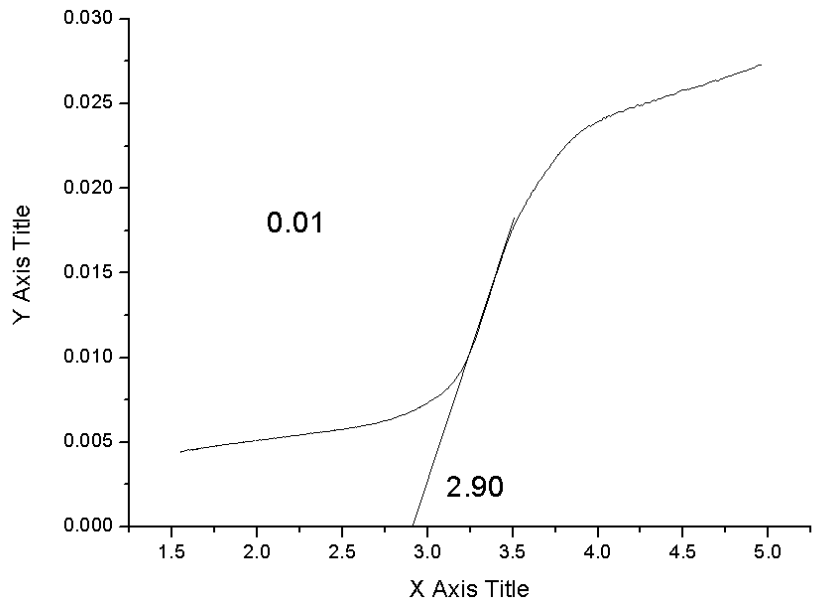
方容川编著, 中国科学技术大学出版社

4.2 计算禁带宽度



α - λ 曲线图

$(ahv)^2$ - $h\nu$ 曲线图



不同C值对禁带宽度的计算基本无影响

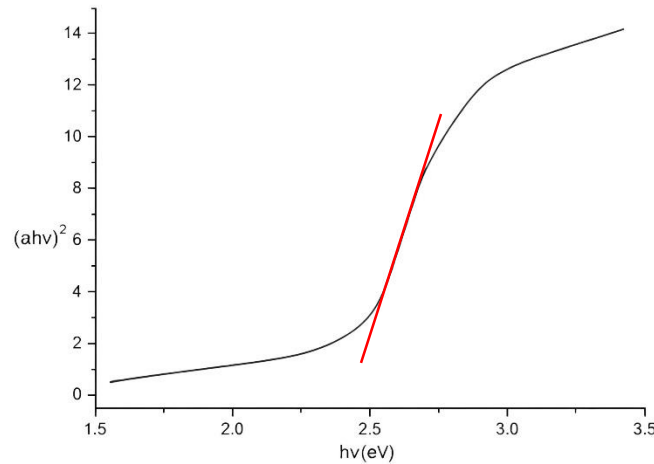
4.2 计算禁带宽度

以直接半导体为例 $(ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$ 。当我们截取曲线上**线性性最好**的部分时，令 $y = (ah\nu)^2$ ， $x = h\nu$ 。

$$(ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$



$$y = C(x - E_g)$$



这一部分曲线的方程可以写为 $y = C(x - E_g)$ 。而在此直线方程中， C 值的变化不会影响直线在 X 轴上的截距 E_g 。因此实际作图中，可将 C 当成 1 来处理。

4.3 吸收系数

- 只要知道吸收系数 α -频率 ν 曲线，就可以计算出样品的禁带宽度。那么究竟如何求吸收系数呢？

实验还发现，光在固体中传播强度一般要发生衰减，而且遵从指数衰减律，即当光在物质中传播 d 距离后，光强的变化可以简单地表示为

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (1.2)$$

式中 α 叫做吸收系数，量纲为 cm^{-1} ，表示光在固体中传播距离 $d = 1/\alpha$ 时，光强衰减到原来的 $1/e$ 。对于电导率 σ 不为零的耗散介质，

《固体光谱学(Solid State Spectroscopy)》

方容川编著,中国科学技术大学出版社

4.3 吸收系数

- 从公式 $I=I_0e^{-ad}$ 可得到 $a=-\ln(I/I_0)/d=-\ln(T)/d$ 。
- 结合透射光谱朗伯比尔定律可得 $a=kA/d$ （ k 为常数）。均一透明样品均适用这一公式（溶液、胶体、透明薄膜、透明块体）。

对于给定的均一透明的样品，吸收系数与吸光度 A 成正比，又因为Tuac方程 $ahv=C(hv-E_g)^n$ 中 E_g 的计算与常数 C 无关，因此可将吸光度 A 直接当做吸收系数 a 进行计算。但作图时必须标注 $(ahv)^2-hv$ 曲线。

4.3 吸收系数

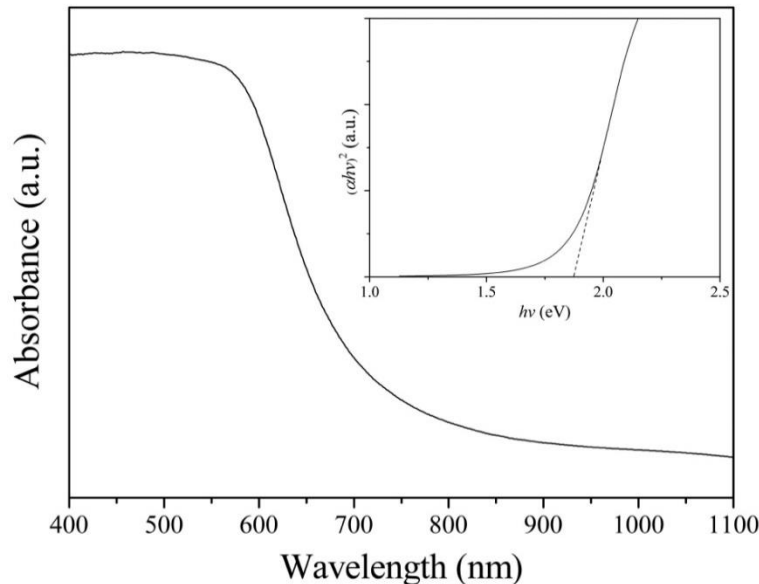
$I=I_0e^{-ad}$ 对于不透明样品并不适用，那么对于固体样品（尤其是粉末样品），如何求吸收系数 a ？

1. 套用 $a=kA/d$ 公式。
2. Kubelka-Munk理论。
3. 不求吸收系数，直接做图。

4.3 吸收系数

套用 $a=kA/d$ 公式， A 为反射光谱吸光度。

- 很多文章中直接这么用（**错误**）
- 识别标志： $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线+漫反射光谱图+文中没有其他说明



AgInS²纳米结构的漫反射光谱及相应的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 的曲线

Nanoscale, 2013, **5**, 1570

4.4 Kubelka-Munk理论

- Kubelka - Munk 理论是由Kubelka和Munk两位学者在 20 世纪 30 年代提出的。起初是一种用于描述半透明多层材料光学性质的模型，用于预测颜料混合物的光学特性，如颜色和遮盖力等。
- 这个理论假设材料是由许多微元颗粒组成（可类比微积分），这些微元颗粒在散射和吸收光方面起着关键作用。
- Kubelka - Munk 理论目前多用于粉末、非透明薄膜、块材紫外可见近红外光谱中求吸收系数以及禁带宽度。

4.4 Kubelka-Munk理论

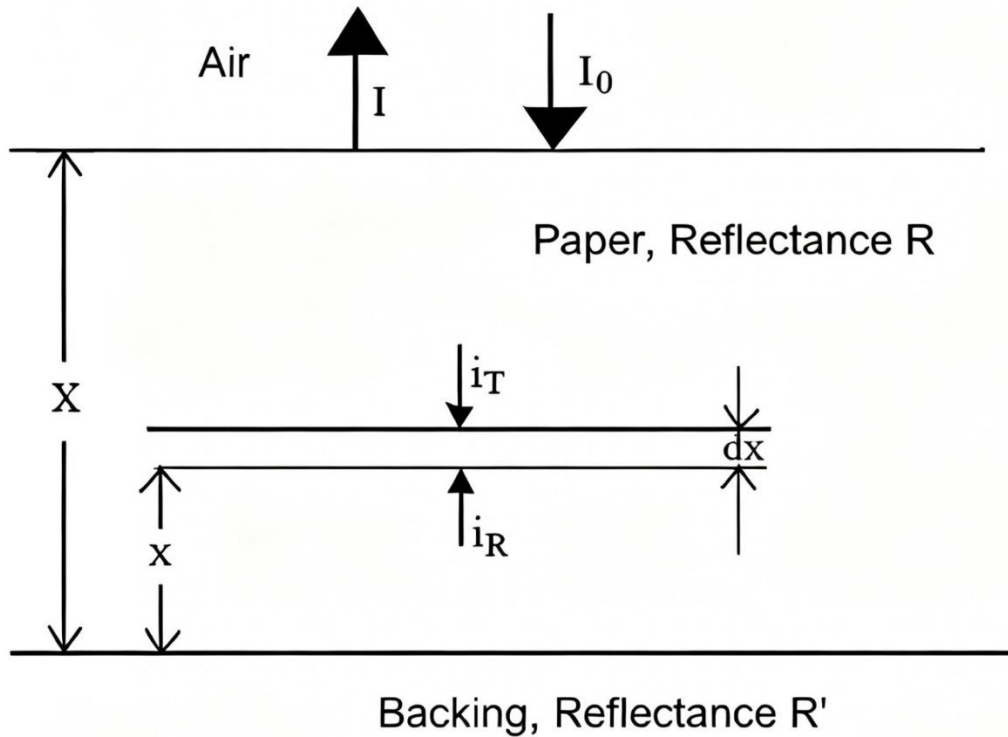
- This theory was originally developed for paint films but works quite well in many circumstances for paper. It is not, however, terribly good for dyed papers (or very dark, unbleached papers) when light absorption reaches a high level. A limiting assumption is that the particles making up the layer must be much smaller than the total thickness. **Both absorbing and scattering media must be uniformly distributed through the sheet.** Ideally, illumination should be with diffuse monochromatic light and observation should be of the diffuse reflectance of the paper. **The theory works best for optically thick materials where $> 50\%$ of light is reflected and $< 20\%$ is transmitted.**
- 颗粒必须比总厚度小得多；吸收介质和散射介质均匀分布；该理论对于 $R>50\%$ 、 $T<20\%$ 的材料适用性最好。

Kubelka and Munk
Zeit. Für Tekn. Physik, 12, p593 (1931).

简而言之，对均匀的、不透光的固体适用。

4.4 Kubelka-Munk理论

- 假定：均一性（样品的吸收系数 K 和散射系数 S 处处相同）



$$\begin{aligned} -di_T &= -(S + K)i_T dx + i_R S dx \\ di_R &= -(S + K)i_R dx + i_T S dx, \end{aligned}$$

中国科学技术大学物理中心

4.4 Kubelka-Munk理论

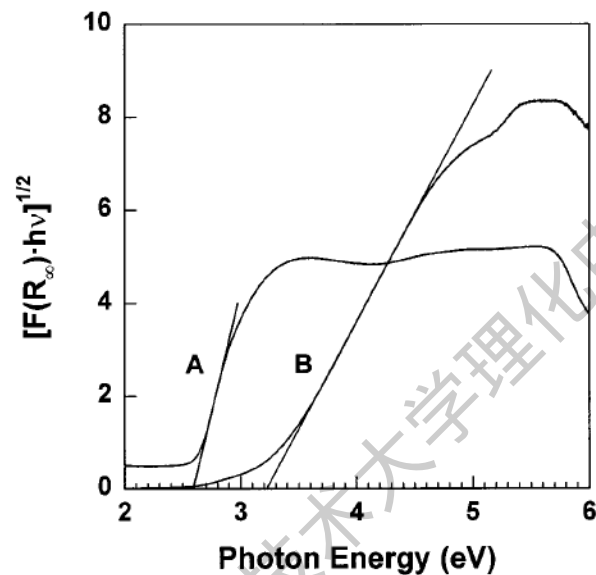
Kubelka-Munk公式： $(1-R_{\infty})^2/2R_{\infty} = K/S$ ，为了保持前后一致，将 K/S 换成 a/s 。

- R_{∞} 是指样品厚度无限大时的反射率值，一般将样品厚度达到完全不透光即可。这时测得的反射率 R 可代替 R_{∞} 。即 $(1-R)^2/2R = a/s$ ，通常也将 $(1-R)^2/2R$ 写成 $F(R)$ 。
- $a = F(R) \cdot s$ ，因为 s 随波长变化较小，因此可以看成常数，所以 a 与 $F(R)$ 成正比，由此来得出禁带宽度。

4.4 Kubelka-Munk理论

- 识别标志： $(F(R_\infty) \cdot hv)^2 - hv$ 曲线或文中提到 Kubelka-Munk 理论。

In the diffuse reflectance experiments, UV-vis reflectance data cannot be used directly to measure absorption coefficients (α) because of scattering contributions to the reflectance spectra. Scattering coefficients, however, depend weakly on energy and $F(R_\infty)$ can be assumed to be proportional to the absorption coefficient within the narrow range of energy containing the absorption edge features. Then, a plot of $(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/\eta}$ vs hv can be used to determine the absorption edge energy. An



J. Phys. Chem. B **1999**, 103, 630-640

4.4 Kubelka-Munk理论

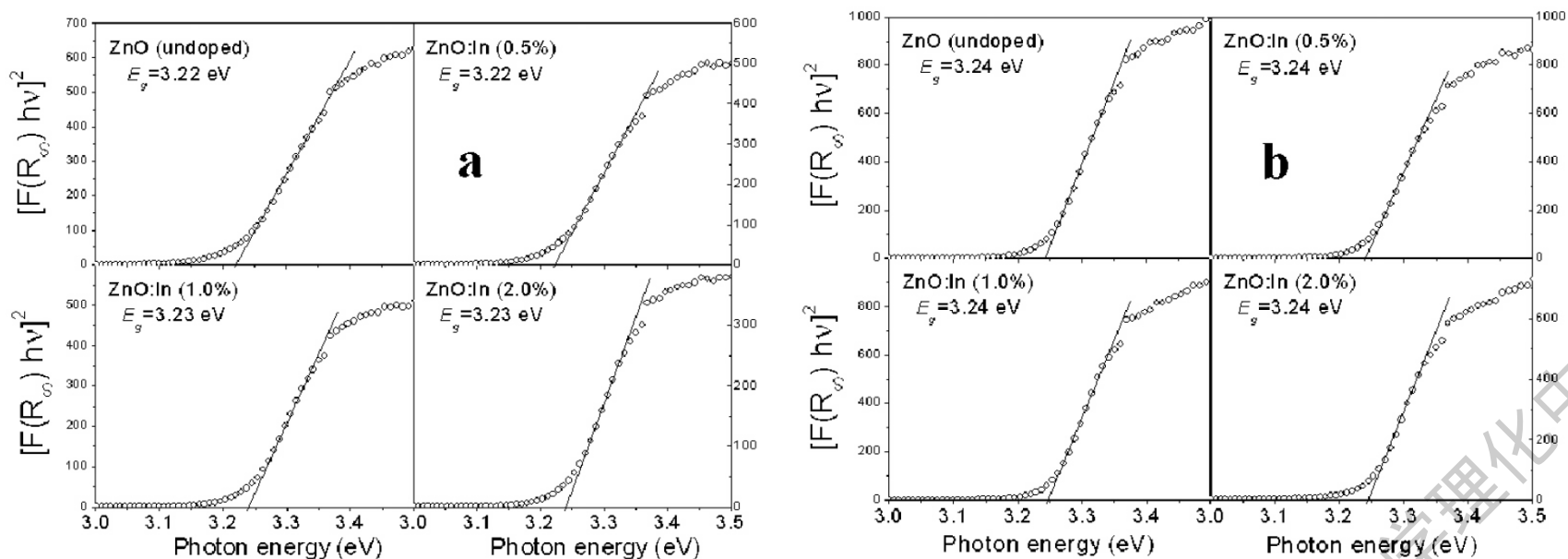
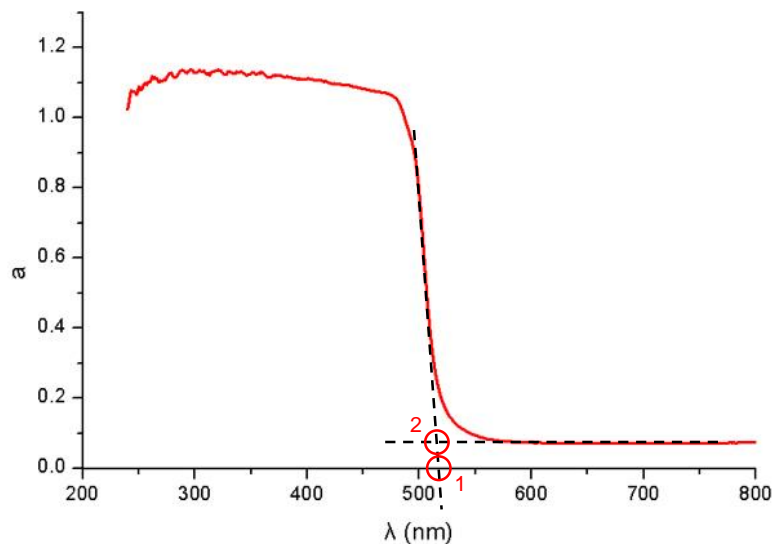


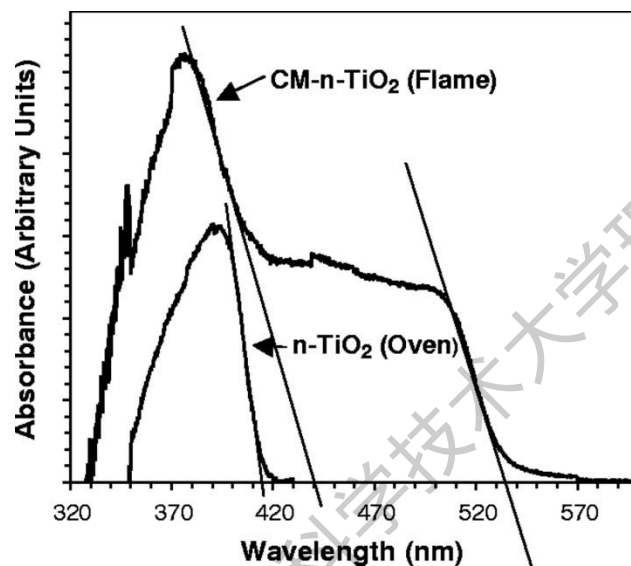
FIGURE 6. Kubelka-Munk transformed reflectance spectra of as-grown (a), and annealed samples (b).

4.5 直接做图法

1. 直接在吸光度图中选取线性较好的部分进行线性拟合（做切线），与X轴的交点为 λ_g ， $E_g = 1240/\lambda_g$ 。
2. 在吸光度图中做两条切线，交点为 λ_g ， $E_g = 1240/\lambda_g$ 。



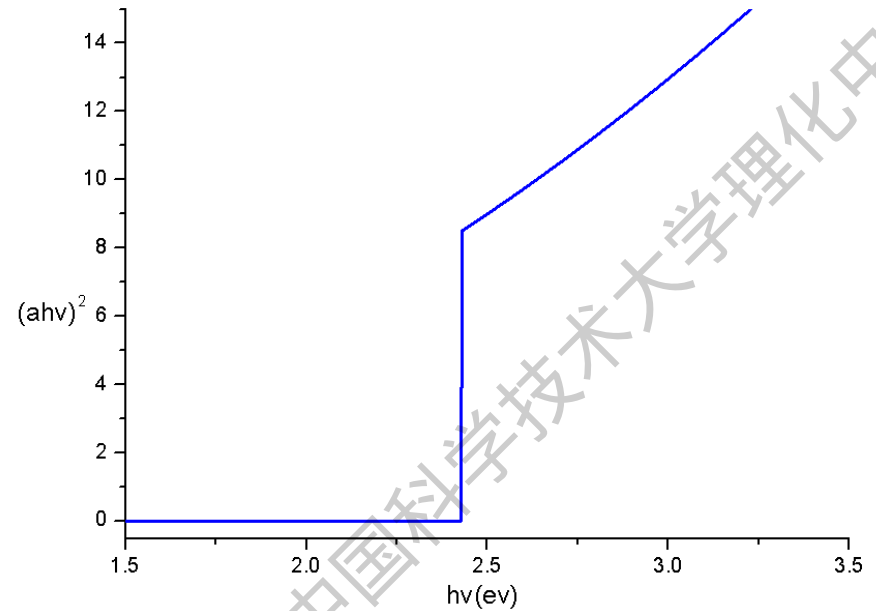
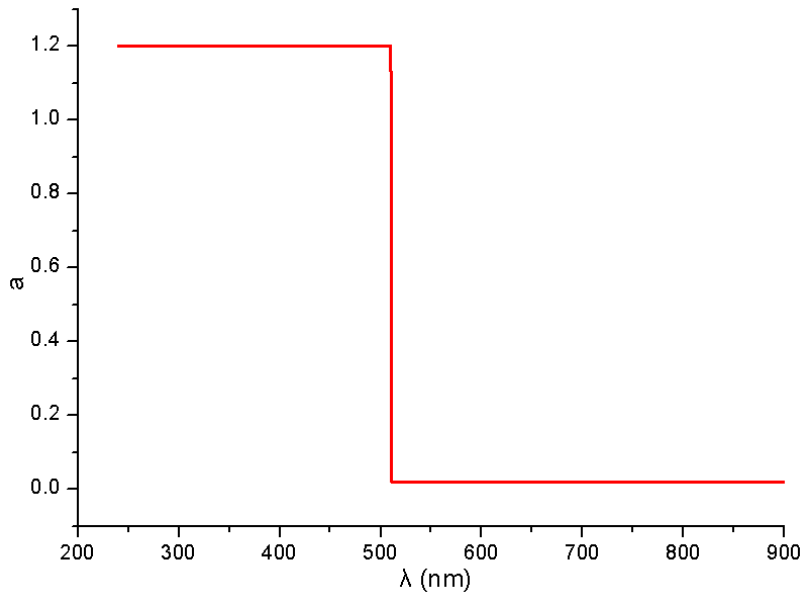
两种直接作图法示意图



文献中直接作图法（方法1）

4.5 直接做图法

- 直接做图法仅对理想半导体适用，实际中样品谱图越不接近理想半导体误差越大。



4.6 小结

对于不透光的固体样品，以下三种方法的选择。尽量不要选择3，对于1和2，建议参考同类型文献中的方法。

1. 套用 $a=kA/d$ 。缺点：原理依据不准确
2. Kubelka-Munk理论。基本无缺点
3. 不求吸收系数，直接做图。缺点很多

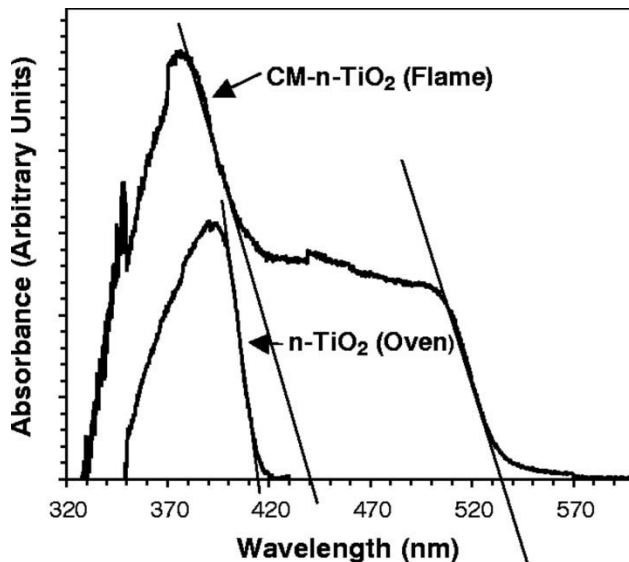


Figure 2 The UV-visible spectra of CM-n-TiO₂ (flame-made) and reference n-TiO₂ (electric tube furnace- or oven-made). The flame-made sample shows threshold wavelengths of 535 nm (band gap of 2.32 eV) and 440 nm (band gap of 2.82 eV); the electric tube furnace- or oven-made sample shows a threshold wavelength of 414 nm (band gap of 3.0 eV).

总结

- 溶液
 1. 透射谱原理
 2. 溶质强吸收
 3. 溶剂强吸收
 4. 胶体及悬浊液溶液
- 薄膜
 1. 透明薄膜
 2. 非透明薄膜，积分球
- 反射光谱
 1. 反射谱原理、漫反射与总反射
 2. 粉末样品测试方法
 3. 相对反射与绝对反射
- 禁带宽度
 1. **Tuac**方程
 2. 禁带宽度的计算
 3. 求吸收系数

紫外光谱测的是透过率或反射率

● 谢谢大家