

多普勒效应对紫外吸收温差谱的影响

胡耀核^{1,2}, 曾繁清², 李伟¹, 胡继明^{1*}

1. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072

2. 武汉大学电子信息学院, 湖北 武汉 430079

摘要 探讨了紫外吸收温差谱的形成, 谱线加宽可能是其成因之一, 不同的物质在不同的温度范围内其主导因素可能各异。分析了温度对多种谱线加宽的影响, 并对多普勒效应致温差谱函数进行了理论推导。对于温差谱具有峰位不变和负峰等特征的一类物质, 比如 C₆₀ 和 黄体酮 等, 得出的结果可对其给出很好解释, 多普勒效应可能是这类物质紫外吸收温差谱形成的主要因素。

主题词 温差谱; 紫外吸收温差谱; 多普勒效应; 谱线加宽; 多普勒效应致温差谱函数

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)06-0808-03

测量不同温度下试样的光谱变化称为变温光谱法。将两个不同温度下的光谱相减, 所得的光谱称为温差谱(SDT)。温差光谱法比变温光谱法更敏感地反映温度对试样光谱的影响, 突出试样温度差引起的光谱变化^[1]。曾繁清等^[2,3]曾报道采用温差光谱法观察到系列化合物的紫外吸收温差谱。将待测试样分成两份, 一份作为参比试样, 恒定在某一温度(参比温度)下; 另一份作为待测样品, 选定另一待观测温度, 在一定波长范围内用双光束光谱仪扫描获得温差光谱。温度对分子光谱的影响和作用机理非常复杂, 作为应用的基础, 温差谱形成机理及其相关研究尚待进行。作为探索性的一步, 本文简要讨论了温度对各种谱线加宽的影响, 并对单个无限窄的光谱线(对应于分子能级的某一跃迁)的多普勒加宽受温度的影响进行定量分析。

1 理论分析^[4]

由于物质本身的特征以及若干实验条件的影响, 在分子光谱中, 对应于分子能级的某一跃迁, 并不能记录出一条无限窄的光谱线。不论是吸收还是发射光谱, 均呈现出谱线的加宽。谱线加宽包括自然加宽、多普勒加宽、碰撞加宽、壁碰撞加宽、渡越时间加宽和功率加宽等多种因素。可以认为在某一温度 T 下分子的实际光谱是在理想化的无限窄的光谱线基础上, 叠加上各种因素加宽的结果, 即

实际光谱(T) = 理想化的无限窄的光谱线 + 各种因素加宽(T)

这样, 在一定温度范围内(物质分子不出现结构变化), 温度 T_1 和温度 T_2 下的实际光谱差为

温差谱(T_1, T_2) = 实际光谱(T_1) - 实际光谱(T_2) = 各种因素加宽(T_1) - 各种因素加宽(T_2)

温差谱的形成由各种加宽因素综合决定。谱线的自然宽度为 $\Delta\nu_N \approx \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right]$ (其中 τ_1 和 τ_2 分别为两能级的平均寿命), 温度的改变, 会导致每个能级平均寿命 τ_1 和 τ_2 的变化, 因此谱线的自然宽度会受到温度的影响。温度升高, 会加剧粒子的无规则热运动, 使得粒子之间碰撞几率变大, 而碰撞作用相当于缩短了激发态的平均寿命。因此, 温度对碰撞加宽也是有影响的。同样, 温度对粒子运动速度的影响, 也会导致粒子与容器壁的碰撞几率的变化, 而影响对壁碰撞加宽。以上分析表明, 由于多种加宽因素的影响, 致使温差谱的形成相当复杂。以下定量讨论了多普勒加宽对温差谱的影响, 其他加宽因素的作用将在以后的工作中进一步探索。

1.1 谱线的多普勒加宽

谱线的多普勒加宽是由光波的多普勒效应而引起的。如果一个分子以速度 \vec{v} 运动, 它在给定方向上的投影为 $v = \vec{n} \cdot \vec{v}$ (\vec{n} 为观察方向的单位矢量), 则该分子发射或吸收的谱线频率从 ν_0 移到 ν 。如忽略高阶多普勒效应, 则 $\nu = \nu_0 \left[1 - \frac{\vec{n} \cdot \vec{v}}{c} \right]$ 。在热平衡状态下, 在特定的方向上具有速度为 $v \rightarrow v + dv$ 的粒子数占总粒子数的比例由麦克斯韦速度分布率来表述, 即

$$W(v)dv = \frac{1}{\sqrt{\pi}u} e^{-(v/u)^2} dv, \text{ 其中: } u = \sqrt{\frac{2kT}{M}}.$$

式中, v 为粒子沿特定方向的速度分量, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, M 为 1 个粒子的质量, u 为粒子的平均速

收稿日期: 2004-02-21, 修订日期: 2004-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(20375029)资助项目

作者简介: 胡耀核, 1972年生, 武汉大学化学与分子科学学院在读博士研究生 * 通讯联系人

度。

不同速度的粒子所发出的光波接收后表现为不同的频率 ν , 那么频率在 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 之间的光强占总光强的比例 $g_D(\nu)d\nu$, 应与速度在相应的 $v \rightarrow v + dv$ 之间的粒子数占总粒子数的比例 $W(v)dv$ 相等, 也即

$$g_D(\nu)d\nu = W(v)dv = \frac{1}{\sqrt{\pi}u} e^{-(v/u)^2} dv \quad (1)$$

这里 $g_D(\nu)$ 即为多普勒加宽线型函数。

由 $\nu = \nu_0 \left[1 - \frac{\vec{n} \cdot \vec{v}}{c} \right]$ 有: $v = \frac{c}{\nu_0}(\nu - \nu_0)$, $dv = \frac{c}{\nu_0} d\nu$ 代入式(1)得

$$g_D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}u} e^{-\left[\frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0 u} \right]^2} \quad (2)$$

这就是多普勒加宽谱线的线型函数, 为高斯型函数。

1.2 多普勒效应致温差谱函数的理论推导

1.2.1 单个峰位温度导数函数 $f_{T, \nu_0}(\nu)$

由 $u = \sqrt{\frac{2kT}{M}}$, 有: $\frac{d u}{d T} = \sqrt{\frac{k}{2TK}}$

式(2)对温度 T 求导, 得到单个峰位温度导数函数 $f_{T, \nu_0}(\nu)$:

$$f_{T, \nu_0}(\nu) = \frac{d g_D}{d T} = \frac{c}{2T\nu_0} \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \left[\frac{Mc^2(\nu - \nu_0)^2}{kT\nu_0^2} - 1 \right] e^{-\frac{Mc^2(\nu - \nu_0)^2}{2kT\nu_0^2}} \quad (3)$$

令, $\frac{c}{2T\nu_0} \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} = a$, $\frac{Mc^2}{2kT\nu_0^2} = b$, 式(3)可表示为:

$$f_{T, \nu_0}(\nu) = a \cdot [2b(\nu - \nu_0)^2 - 1] \cdot e^{-b(\nu - \nu_0)^2} \quad (3)$$

又:

$$\frac{d f_{T, \nu_0}(\nu)}{d \nu} = 2ab \cdot [3 - 2b(\nu - \nu_0)^2] \cdot (\nu - \nu_0) e^{-b(\nu - \nu_0)^2} \quad (4)$$

由(4)可知可能的极值点在 $\frac{d f_{T, \nu_0}}{d \nu} = 0$, 即 $\nu = \nu_0$ 和 $\nu = \nu_0 \pm \sqrt{\frac{3}{2b}}$ 处。

极值类型确定,

$$\frac{d^2 f_{T, \nu_0}(\nu)}{d \nu^2} \Big|_{\nu = \nu_0} = 6ab e^{-b(\nu - \nu_0)^2} > 0 \quad (5)$$

$$\frac{d^2 f_{T, \nu_0}(\nu)}{d \nu^2} \Big|_{\nu = \nu_0 \pm \sqrt{\frac{3}{2b}}} = -8ab^2 (\nu - \nu_0)^2 < 0 \quad (6)$$

由式(5)可知 $\nu = \nu_0$ 处为局部极小值, $f_{T, \nu_0}(\nu_0) = -a$;

由式(6)可知 $\nu = \nu_0 \pm \sqrt{\frac{3}{2b}}$ 处为局部极大值, $f_{T, \nu_0} =$

$$(\nu_0 \pm \sqrt{\frac{3}{2b}}) = 2ae^{-\frac{3}{2b}}$$

单个峰位温度导数函数 $f_{T, \nu_0}(\nu)$ 如图 1 所示。

定义峰宽 $\Delta\nu_0 = (\nu_0 + \sqrt{\frac{3}{2b}}) - (\nu_0 - \sqrt{\frac{3}{2b}}) = \sqrt{\frac{6}{b}} =$

$\frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{3kT}{M}}$, 和多普勒变宽 $\frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{kT}{M} \ln 2}$ 在同一数量级。最大

负峰 $f_{T, \nu_0}(\nu_0) = -a = -\frac{c}{2T\nu_0} \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}}$, 因此随频率 ν_0 递

增, 峰宽更大, 峰值递减。

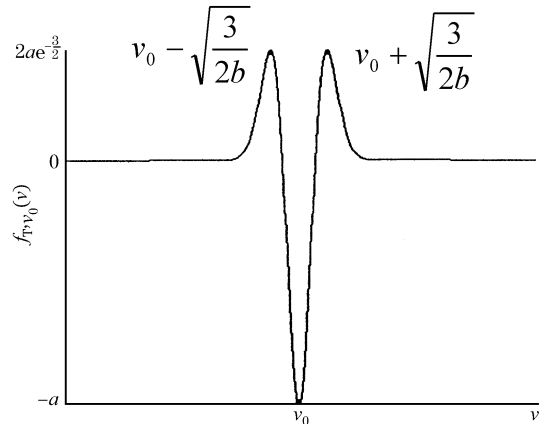


Fig. 1 The temperature derivative function

1.2.2 分子的温度导数函数 $f_T(\nu)$ 和多普勒效应致温差谱函数 $g_{T_1, T_2}(\nu)$

分子在温度 T 下的 $f_T(\nu)$ 由各峰位 $\nu_{01}, \nu_{02}, \dots, \nu_{0n}$ 叠加得到

$$f_T(\nu) = f_{T, \nu_{01}}(\nu) + f_{T, \nu_{02}}(\nu) + \dots + f_{T, \nu_{0n}}(\nu) = \sum_{i=1}^n f_{T, \nu_{0i}}(\nu) \quad (7)$$

即只要知道主要峰位 $\nu_{01}, \nu_{02}, \dots, \nu_{0n}$ 的值就可以依式(7)计算得到整个分子的 $f_T(\nu)$ 。

分子在温度 T_1 和 T_2 下多普勒效应致温差谱函数为

$$g_{T_1, T_2}(\nu) = \int_{T_1}^{T_2} f_T(\nu) dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^n f_{T, \nu_{0i}}(\nu) dT \quad (8)$$

当 $\Delta T = T_2 - T_1$ 很小时, $g_{T_1, T_2}(\nu) = \int_{T_1}^{T_2} f_T(\nu) dT \approx f_{T_1}(\nu) \Delta T$, 此时多普勒效应致温差谱与温度导数函数 $f_{T_1}(\nu)$ 同类型。

1.3 多普勒效应致温差谱函数特征

由式(3), (7)和(8)可以得出一些多普勒效应致温差谱函数的一些定性特征。

(1) $f_{T, \nu_0}(\nu)$ 的主峰位 $\nu = \nu_0$, 且为负峰。另外还出现两个极值频率点

$$\nu = \nu_0 \pm \sqrt{\frac{3}{2b}};$$

(2) 多普勒效应致温差谱 $g_{T_1, T_2}(\nu)$ 由温度导数函数 $f_{T, \nu_{0i}}(\nu)$ 叠加(积分)得到, 峰位多分布在低频处, 频率趋于无穷大处渐无;

(3) 在已知主要峰位 ν_{0i} 的情况下, 可由式(7)和(8)计算得到多普勒效应致温差谱, 与实验温差谱对比, 以验证多普勒效应在温差谱中是否为主要形成因素;

(4) 温差很小时可以温度导数函数为温差谱的近似, 在温差较大时用式(8)计算。

2 结果与讨论

温差谱的形成由各种加宽因素综合决定, 不同的物质在

不同的温度范围内其主导因素可能各异。我们曾对部分物质的温差谱进行了测量^[2, 3], 多普勒效应致温差谱函数可对峰位不变、负峰及随着温差的增大负峰增强等特征作出很好的解释。其中黄体酮的温差谱与温度导数函数 $f_{T, \nu_0}(\nu)$ 图形几

乎一致! 表明多普勒效应在这两类物质的温差谱形成中可能起主导作用。而一些物质温差谱出现峰位移动和正峰现象^[3], 是否可由多普勒效应致温差谱函数进行解释, 以及温度对其他加宽因素的影响等, 尚待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] CHEN Su-nian, ZHU Ling, LI Gui-hua, et al(陈涑年, 朱 凌, 李贵华, 等). J. Wuhan University, Nature Science Ed. (武汉大学学报·自然科学版), 1992, 3: 121.
- [2] ZENG Fan-qing, HAN Jing, XIA Ruo-hong, et al(曾繁清, 韩 静, 夏若虹, 等). Analysis and Testing Technology and Instruments(分析测试技术与仪器), 1997, 3(2): 124.
- [3] ZENG Fan-qing, JIN Li-fan, HAI Hui, et al(曾繁清, 金利凡, 海 汇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 218.
- [4] XIA Hui-rong, WANG Zu-geng(夏慧荣, 王祖赓). Introduction to Molecule Spectroscopy and Laser Spectroscopy(分子光谱学和激光光谱学导论). Shanghai: East China Normal University Press(上海: 华东师范大学出版社), 1989.

The Effect of Doppler Effect on Ultraviolet Absorption Spectrum from Difference in Temperature (UVASDT)

HU Yao-gai^{1, 2}, ZENG Fan-qing², LI Wei¹, HU Ji-ming^{1*}

1. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

2. School of Electronic Information, Wuhan University, Wuhan 430079, China

Abstract In this paper, the formation of UV absorption spectrum from difference in temperature (UVASDT) is discussed. Broadening of spectral lines might be one of the reasons for the formation of UVASDT. The effect of temperature on the broadening of spectral lines is analyzed. The Doppler SDT function is deduced, and the SDT of C₆₀ and progesterone can be explained by it. It is indicated that the Doppler effect might be the primary reason for the formation of UVASDT of this kind of substance.

Keywords Spectrum from difference in temperature (SDT); UV absorption spectrum from difference in temperature (UVASDT); Doppler effect; Broadening of spectral lines; Doppler SDT function

(Received Feb. 21, 2004; accepted Jun. 6, 2004)

* Corresponding author