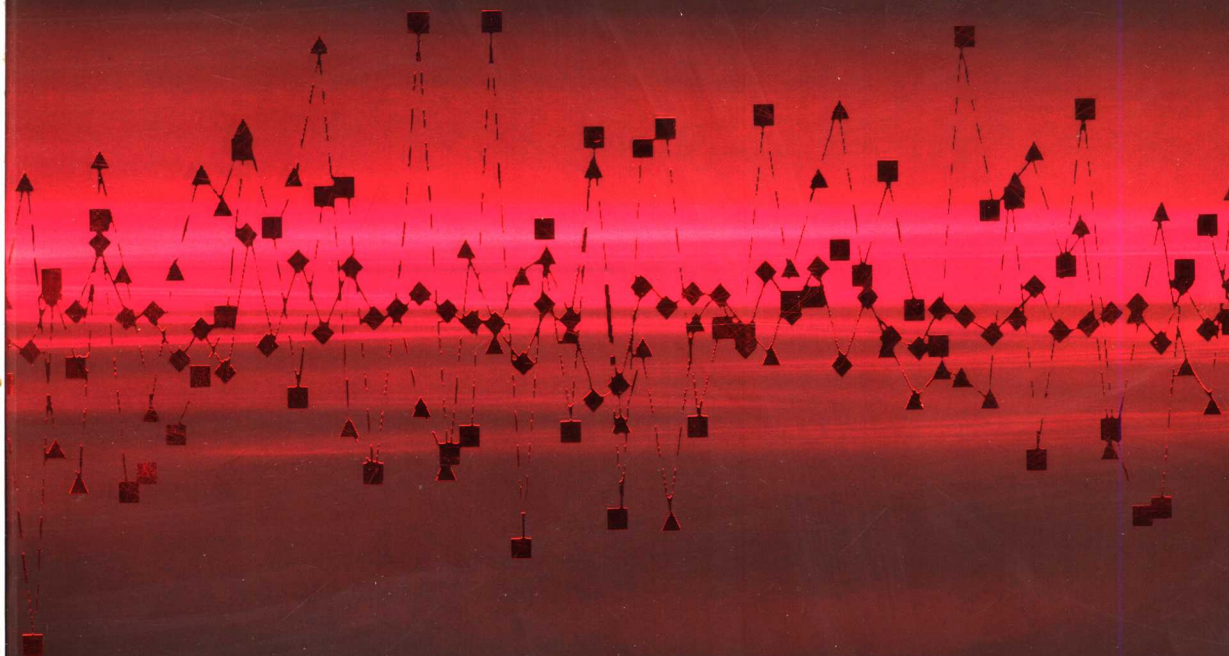


[红外检测技术]

王汝琳 王咏涛 编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

〔红外检测技术〕

王汝琳 王咏涛 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

本书是作者多年从事红外检测技术研究和红外检测仪器设计的总结。全书分别讲述了分子光谱、红外气体传感器、红外瓦斯检测仪、系统设计与信号处理、红外光纤瓦斯检测系统、红外一氧化碳检测、红外一氧化碳检测器设计等方面的理论和相关技术。在实验研究的基础上设计了具有智能功能的红外瓦斯传感器、红外光纤瓦斯检测系统和红外一氧化碳传感器。与现有的各种红外检测仪器相比,设计方案先进合理,功能完善,安全性和可靠性高,具有较高的性能价格比,有很强的实用价值。

本书可作为红外检测技术研究和红外检测仪器设计的工程技术人员学习和参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

红外检测技术/王汝琳,王咏涛编著. —北京:化学工业出版社,2006.6
ISBN 7-5025-9025-0

I. 红… II. ①王…②王… III. 红外线检测
IV. TN21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 071100 号

红外检测技术

王汝琳 王咏涛 编著

责任编辑:周 红

文字编辑:廉 静

责任校对:陈 静

封面设计:  中国工作

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 309 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9025-0

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

红外检测技术具有一系列优越的特性，特别是具有高灵敏度、高稳定性和较强的抗干扰性，长期以来一直是检测领域的研究重点。红外传感器有广泛的物理学基础，特别是与辐射在大气中的传播特性有关。随着科学技术的进步，特别是近年来红外发光器件和红外探测技术获得了长足的发展，高效、低电压、体积小的器件不断出现，为小型红外传感器的研制创造了条件。本书是作者多年从事红外检测技术研究和红外检测仪器设计的总结，讲述了分子光谱、红外气体传感器、红外瓦斯检测仪、系统设计与信号处理、红外光纤瓦斯检测系统、红外一氧化碳检测原理、红外一氧化碳检测器设计等方面的理论和相关技术。本书设计了具有智能功能的红外瓦斯传感器、红外光纤瓦斯检测系统和红外一氧化碳传感器，并进行了实验研究。与现有的各种红外检测仪器相比，设计方案先进合理，功能完善，有很强的实用价值。

本书适合于从事红外检测研究和设计的工程技术人员使用，也可供从事相关领域的工程技术人员参考。

研究生王霞、刘中奇、朱志英、吴久晏、张丰、张芳、于利娜等参加了研究和编写工作，在此一并表示感谢。由于作者水平所限，缺点和不妥之处在所难免，希望广大读者批评指正。

作者

2006 年 2 月

目 录

1 红外光谱的基本理论	1
1.1 分子与分子光谱	2
1.1.1 分子的内部运动及能级	2
1.1.2 分子红外光谱的形成	3
1.1.3 光谱线的形状和展宽	3
1.2 大气吸收理论	8
1.2.1 大气组分红外吸收光谱及其特征	8
1.2.2 大气吸收的一般方程	9
1.2.3 单根谱线的吸收	10
1.2.4 分子吸收的带模型算法	12
1.3 一种新的混合带模型的确立	15
1.3.1 两种模型的分析	15
1.3.2 混合带模型的确立	17
2 红外气体传感器概述	27
2.1 概述	27
2.1.1 基本原理	27
2.1.2 红外气体传感器的特点	29
2.1.3 红外气体传感器的现状及发展趋势	30
2.2 红外气体传感器的主要部件	32
2.2.1 红外辐射光源	32
2.2.2 气室、窗口材料和滤波元件	33
2.2.3 检测器	35
2.3 红外气体传感器的重要特性	36
2.3.1 选择性	36
2.3.2 调制频率	39
2.3.3 测量气室长度的选择	40
2.4 系统误差分析	40
2.4.1 对朗伯-比尔定律的偏差	40

2.4.2	红外电子线路的噪声	41
2.4.3	光源的发射速率所引起的功率起伏	42
2.4.4	背景辐射的光子噪声	43
2.4.5	干扰气体组分吸收的干扰	44
2.4.6	镜面尘染及光学器件磨损的影响	45
2.5	红外吸收光学系统的设计	45
2.5.1	光学系统的几种设计方案	45
2.5.2	新型光学系统设计方案	47
2.5.3	实验及结果讨论	48
3	红外瓦斯检测仪	52
3.1	红外瓦斯检测仪的检测原理	52
3.2	矿用红外瓦斯检测仪的总体设计	54
3.2.1	结构设计	54
3.2.2	功能设计	56
3.3	光学系统设计	57
3.3.1	光路设计	57
3.3.2	红外辐射光源	59
3.3.3	探测器	59
3.3.4	气室	60
3.3.5	红外滤光片	61
3.4	硬件电路的设计	62
3.4.1	硬件设计思想	64
3.4.2	前置放大电路	64
3.4.3	按键接口电路	65
3.4.4	LED 显示电路	65
3.4.5	串行 E ² PROM 接口电路	66
3.4.6	AT24C02 与单片机连接	67
3.4.7	A/D 模数转换电路	68
3.4.8	ADS7841 与单片机连接	69
3.4.9	通信接口电路	70
3.4.10	气室温控电路	72
3.5	系统软件设计	73
3.5.1	软件设计方法	74

3.5.2	主程序设计	75
3.5.3	键盘接口子程序	75
3.5.4	串行存储芯片读写子程序	78
3.5.5	数据处理模块	78
4	系统设计与信号处理	84
4.1	系统的抗干扰设计	84
4.1.1	硬件抗干扰措施	85
4.1.2	软件抗干扰措施	89
4.2	系统整体调试	90
4.2.1	软件测试概述	90
4.2.2	单片机控制脉冲方波	92
4.2.3	A/D 器件调试	93
4.3	检测信号的采集	95
4.3.1	前置放大电路	95
4.3.2	滤波电路设计	99
4.3.3	锁相放大电路	100
4.4	检测信号的预测	104
4.4.1	现有的预测方法简介	105
4.4.2	灰色预测	106
4.5	瓦斯浓度值标定及实验分析	107
4.5.1	瓦斯浓度值标定	107
4.5.2	性能测试	111
4.5.3	红外瓦斯检测仪工业性运行试验	113
5	红外光纤瓦斯检测系统	121
5.1	引言	121
5.1.1	瓦斯检测	121
5.1.2	光纤传感器	122
5.1.3	光纤气体传感器	124
5.2	光谱吸收式光纤甲烷传感器测量原理	129
5.2.1	光纤的基本特性及其应用	129
5.2.2	光纤在矿井中的应用	133
5.2.3	光纤检测系统中的气体分子光谱	134

5.2.4	光谱吸收式光纤传感器的测量原理	136
5.2.5	光谱吸收式光纤传感器检测方法	138
5.3	吸收式光纤甲烷传感器的设计	144
5.3.1	光源的发光机理及其选择	144
5.3.2	气室设计	147
5.3.3	光探测器的原理及其选择	152
5.3.4	系统结构设计	154
5.4	光纤甲烷传感器系统设计	155
5.4.1	光源驱动与调制电路	155
5.5	单片机系统设计	158
5.5.1	单片机类型的选择	158
5.5.2	单片机的软件设计	160
5.6	单片机接口电路设计	163
5.6.1	A/D 转换电路	163
5.6.2	LED 与键盘接口电路	163
5.6.3	RS232 串口通信电路	164
5.7	光纤甲烷传感器实验与分析	165
5.7.1	光纤链路损耗实验	166
5.7.2	信号波形分析	168
5.7.3	甲烷气体吸收实验	170
5.7.4	系统的检测灵敏度分析	171
6	红外一氧化碳检测原理	173
6.1	引言	173
6.1.1	一氧化碳检测的意义	173
6.1.2	一氧化碳事故的防治	175
6.1.3	一氧化碳检测的发展过程	178
6.1.4	一氧化碳检测的发展趋势	184
6.2	基于红外光谱吸收的 CO 检测	187
6.2.1	红外一氧化碳检测的理论基础	188
6.2.2	红外光谱产生的机理及能级跃迁	189
6.3	红外一氧化碳检测的朗伯-比尔定律	192
6.3.1	朗伯-比尔定律	192
6.3.2	朗伯-比尔定律的两个重要参数	194

6.3.3	多种气体组分红外吸收的简化计算	195
6.4	一氧化碳红外吸收模型的特征	197
6.5	气体红外单线吸收方程	201
6.5.1	气体的吸收比、透射比	201
6.5.2	气体吸收比和透射比的关系	202
6.5.3	气体红外谱线的单线吸收方程	203
6.6	气体红外吸收的计算方法	204
6.6.1	逐线计算求和法	204
6.6.2	吸收带模型法	205
6.6.3	吸收带模型法的特点	206
6.6.4	红外—一氧化碳吸收谱图分析	207
6.6.5	一氧化碳吸收区间广泛分析	207
6.7	一氧化碳红外吸收模型	210
6.7.1	红外吸收模型要素的确定	210
6.7.2	基于统计模型的红外吸收模型建模	211
6.7.3	新吸收模型的验证分析	212
6.7.4	新型红外吸收模型的特点	214
6.8	朗伯-比尔定律吸收截面系数的计算	215
6.8.1	吸收截面系数的含义	215
6.8.2	计算吸收截面系数的意义	216
7	红外—一氧化碳检测器设计与实现	222
7.1	红外—一氧化碳传感器器件的选择	222
7.1.1	红外光源及选择	223
7.1.2	光学器件及选择	224
7.1.3	红外探测器及选择	226
7.1.4	红外—一氧化碳传感器气室设计要求	228
7.2	具有参比气室的双光源双探测器的红外传感器设计	229
7.2.1	待测气体取样方法的确定	230
7.2.2	双光源双探测器的光路模型	231
7.2.3	具有参比气室的双光源双探测器结构	233
7.2.4	对气室光学元器件、干扰气体和粉尘吸收的补偿	234
7.2.5	红外气体传感器的工作原理	235
7.3	新型红外—一氧化碳传感器实验测试分析	236

7.3.1	参比气室实验输出数据的测定	237
7.3.2	工作气室实验输出数据的测定	238
7.3.3	实验数据的处理	239
7.4	检测系统硬件方案设计	244
7.4.1	红外一氧化碳检测系统的功能模块	245
7.4.2	硬件功能模块的实现方案	246
7.5	检测系统软件设计方案	252
7.5.1	检测系统对温度、湿度影响的补偿	253
7.5.2	软件系统模块化设计	254
7.6	检测系统的整机工作特性	255
7.6.1	检测仪工作过程	255
7.6.2	检测仪的性能特点	256
7.6.3	红外一氧化碳检测仪准确性实验测试	257
7.7	系统误差分析及解决措施	257
7.7.1	发光光源和探测器带来的误差	258
7.7.2	非检测光源红外辐射带来的误差	259
7.7.3	电子线路的噪声	260
7.7.4	杂质气体组分红外吸收产生的干扰	262
7.7.5	光学器件粉尘水气污染、磨损带来的误差	263
7.7.6	采样时机和采样方法的误差	264
7.7.7	环境因素对检测系统的影响	265
附录一	红外一氧化碳吸收波长 $\lambda(\mu\text{m})$ 与透射比 $\tau(\%)$ 实验数据	270
附录二	红外一氧化碳吸收波长 $\lambda(\mu\text{m})$ 与吸收截面系数 $k(\lambda)$ 实验 计算数据	272
参考文献		274

1 红外光谱的基本理论

红外光谱是一种电磁波。在电磁波谱中，它是比微波波长短，比可见光长长的电磁波。红外线与其他波长的电磁波具有共同的特征：都以横波的形式在空间传播，它们在真空中都有相同的传播速度

$$c = \lambda \nu$$

式中， $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ，为真空中的光速； λ 为波长，m； ν 为频率，Hz。

通常谈及的光是指人眼能够感受的可见光。紫外光区和红外光区都是人眼无法感受的电磁波区域。红外辐射（Infrared radiation）实际是 $0.78 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的电磁波，所占的频率范围是在 $\nu = 3 \times 10^{11} \sim 4 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 之间。由于 $0.78 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的波段位于可见光和微波之间，并且比红光的波长更长，所以红外辐射也称为红外线。图 1-1 表示了红外光在整个电磁波谱中的位置。

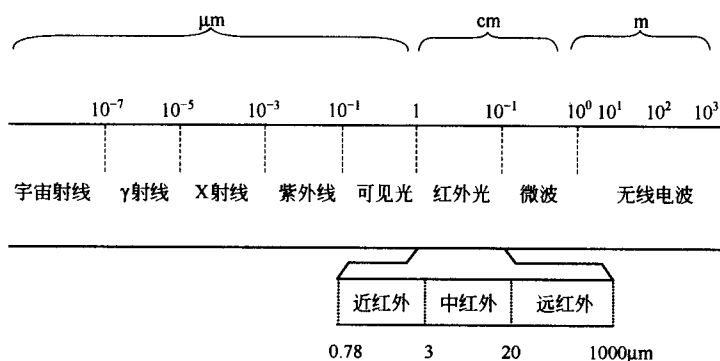


图 1-1 红外光在电磁波谱中的位置

由于电磁波辐射具有波动性和量子性双重属性，所以红外辐射除了作为一种电磁波而遵从上述波动规律以外，它还以红外光量子的形式存在，并同样简称光子。当物体的温度达到 1000°C 以上才能发出可见光，而红外光则不然，物体在绝对零度 (-273°C) 以上就会不停地发出红外光。红外光和其他的光一样也是有能量的，红外波段的光子能量范围在 $1.24 \times 10^{-3} \sim 1.65 \text{ eV}$ 之间。

在电磁波谱中，实验上有意义的频谱（或波长）范围包括 20 个数量级。常用倍频程等级表征频谱或波长的范围。例如，波长在 $0.38 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 之间的可

见光谱只跨过一个倍频程，而红外波段却跨过大约 10 个倍频程。因此，无论从科学研究还是从技术应用的角度来看，红外光谱区比可见光谱区将有更丰富的内容和更大的发展潜力。

在不同的研究领域和技术应用中，往往根据红外辐射的产生机理与方法、传输特性和探测方法的不同，又把整个红外光谱区分为几个波段。虽然划分的方法至今并不完全统一，但大体上可以用表 1-1 来概括，今后，随着红外科学发展水平的逐渐提高以及应用的不断推广，也有可能还会出现更细致、更合理的分段方法。

表 1-1 在不同研究领域中外红外光谱划分的几个波段 /μm

适用的研究和应用领域	近红外	中红外	远红外	极远红外
军事、空间和大多数工业应用	0.75~3.0	3.0~6.0	6.0~15.0	15.0~1000
红外烘烤加热技术	0.75~1.4	1.4~3.0	3.0~1000	
红外光谱学研究	0.75~2.5	2.5~25	25~1000	

1.1 分子与分子光谱

1.1.1 分子的内部运动及能级

当原子形成稳定的分子时，因结构的复杂化使分子的运动状况比原子复杂。分子中除了和原子一样有电子围绕原子核的运动外，还多了两种运动状态。一种是分子中的各个原子核在其平衡位置附近的振动，另一种是分子绕一定的对称轴的转动。分子的内部运动决定着分子的能量状态，因此将直接影响分子对电磁辐射的发射与吸收。若不考虑分子内部电子运动、原子振动和分子转动的相互影响，则分子内部运动的总能量 E 可以表示成电子能级能量 E_e 、振动能量 E_v 和转动能量 E_r 之和，即

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{1-1}$$

因为分子的每一种运动能量都是量子化的，所以，当分子在能级之间跃迁时，将吸收或发射电磁辐射。其频率由下式确定

$$\nu = \frac{E' - E}{h} = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} = \Delta \nu_e + \Delta \nu_v + \Delta \nu_r \tag{1-2}$$

式中， E' 为跃迁前能量； E 为跃迁后能量。理论和实践都证明，电子能级能量差 ΔE_e 最大，转动能量差 ΔE_r 最小，所以有 $\nu_e > \nu_v > \nu_r$ 的关系。这表明，在每一个电子能级之上可以有较小间隔的振动能级，而在每一个振动能级之上又有更小间隔的转动能级。

分子中的电子跃迁必然引起原子间振动状态的变化。而振动状态的变化，又将引起整个转动惯量的增大或缩小，从而使转动状态变化。分子的振动、转动以及电子的运动相互联系，三种不同波长的光谱交织在一起使得分子光谱变得十分复杂。光谱中往往存在着由许多密集谱线组成的一个个光谱带，若干个光谱带又归并成一个光谱带系，因此称为带状光谱。形成带状光谱是分子光谱的特点。

1.1.2 分子红外光谱的形成

由于分子中不同轨道电子能级能量之差 ΔE_e 常在 $1 \sim 20\text{eV}$ 之间，分子中电子能级跃迁产生的电子光谱，除了部分处于近红外区以外，主要处于紫外到可见区。由式(1-2)可见，如果分子的电子能级能量和振动能量无变化 ($\Delta E_e = \Delta E_v = 0$)，只有转动能量改变 ($\Delta E_r \neq 0$)，则分子发射或吸收的辐射频率为

$$\nu = \frac{\Delta E_r}{h} = \nu_r \quad (1-3)$$

这时形成纯转动光谱。因为分子转动能级间隔 ΔE_r 一般小于 0.05eV ，所以分子纯转动光谱处于 $25 \sim 1000\mu\text{m}$ 的远红外区和亚毫米波区。

假如分子中除了电子能量不变外，振动和转动能量均有改变，即 $\Delta E_e = 0$ ， $\Delta E_v \neq 0$ ， $\Delta E_r \neq 0$ ，则由式(1-2)得到分子发射或吸收的辐射频率为

$$\nu = \frac{\Delta E_v + \Delta E_r}{h} = \nu_v + \nu_r \quad (1-4)$$

此时形成分子的振动-转动光谱。因分子的振动能量差一般在 $0.05 \sim 1\text{eV}$ 之间，所以分子的极频振动-转动光谱处于 $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ 的中红外区；而振动的泛频带组合频带可出现在 $0.75 \sim 2.5\mu\text{m}$ 的近红外区。因为分子振动态的变化必然引起分子转动惯量和转动能量改变，所以，通常观察不到分子的纯振动光谱。

并不是任何分子都能出现振动和转动状态的变化，因此产生红外光谱。对于双原子分子，具有固有偶极矩是其产生红外光谱的必要条件。对于多原子分子，产生纯转动光谱的条件是分子具有固有偶极矩，能量状态的变化决定于偶极矩的变化。

1.1.3 光谱线的形状和展宽

不同能级的跃迁将产生相应的光谱。分子的红外光谱包括纯转动光谱和转动-振动光谱。分子的纯转动光谱将由一系列转动光谱线组成，即所谓的纯转动光谱带。转动-振动光谱则由一系列转动结构线组成，即所谓转动-振动光谱带。在理想化的近似描述中，把每一条光谱线对应一个确定的频率，也就是说，其光谱轮廓只用一条没有宽度的几何线来表示。实际上，对于任何一条光谱线进

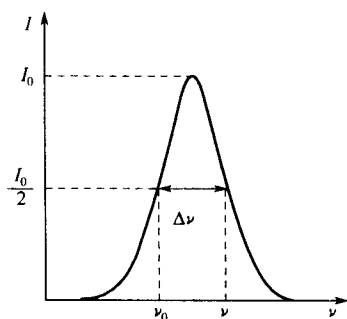


图 1-2 光谱线的形状

行测量，它们总是具有一定的频率宽度，而且各条光谱线宽度也不一样，形成了每条光谱线所特有的形状。如果以频率为横坐标，辐射强度的相对值为纵坐标，对每一条光谱线都可以测得如图 1-2 所示的曲线。

在光谱学中，用谱线的线型函数 $k(\nu)$ 来描述这条曲线。这条曲线的轮廓形状称为光谱线形状。不同光谱线具有不同的 $k(\nu)$ ，称为不同的线型。线型函数定义为：若有一条光谱线的总辐射强度为 I_0 ，而在频率 $\nu \sim \nu + d\nu$

范围内的辐射强度为 $I(\nu)d\nu$ ，则有

$$I(\nu)d\nu = I_0 k(\nu)d\nu \quad (1-5)$$

因此

$$k(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0} \quad (1-6)$$

这样表示的线型函数 $k(\nu)$ 应该满足归一化条件。因为由式(1-5)可得

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu)d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0 k(\nu)d\nu = I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu)d\nu$$

所以必有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu)d\nu = 1 \quad (1-7)$$

在光谱学中常以 ν_0 表示光谱线型函数取极大值的那个频率，称 ν_0 为该光谱线的中心频率。通常以 $\Delta\nu$ 来表示谱线的宽度，它的定义是：当 $k(\nu)$ 曲线从它的极大 $k(\nu_0)$ 下降到 $k(\nu_0)$ 的一半处所对应的频率间隔。所以，这个宽度也称为光谱线的半值宽度。

1. 1. 3. 1 光谱线的展宽

根据光谱线展宽形成的主要原因，把光谱展宽分为三种：自然展宽、碰撞展宽和多普勒展宽。

(1) 自然展宽

在没有任何外界因素影响的情况下，由于自发辐射是不稳定的，具有一定的寿命，这时的谱线宽度称为自然展宽。它取决于原子结构本身的性质。它是按分子在激发态上的平均寿命和能级的自然展宽来建立展宽模型的。它们的寿命不同，所以激发态的能量具有一定的分布范围。光谱线的自然展宽完全是由于原子或分子在激发态上的平均寿命或能级自然展宽引起的。激发态的平均寿命越小，即原子或分子的激发态能级越宽，光谱线的自然展宽也越宽。反之，则越窄。一般情况下，原子或分子存留在激发态的平均寿命为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ s}$ 。光

谱线的自然展宽大约为几兆赫兹到几十兆赫兹的数量级。如果跃迁是在两个不同的激发态之间进行,则产生的光谱线宽度由相应的两个激发态各自的平均寿命共同决定。

经典物理学认为,辐射的发射与吸收过程,就是带电阻尼振子与辐射场交换能量的过程。光谱线的自然展宽完全是由于分子在激发态上的平均寿命或能级的自然展宽引起的。辐射的光谱强度为

$$I(\nu) = \frac{I_0}{\pi} \times \frac{\Delta\nu_N/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_N/2)^2} \quad (1-8)$$

$$I_{\max} = I(\nu_0) = \frac{2I_0}{\pi\Delta\nu_N}$$

当 $\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu_N/2$ 时, $I(\nu) = I_{\max}/2$, 因而又把 $\Delta\nu_N/2$ 称作光谱线半宽度, 通常用 a 表示。由式(1-8)

$$k_L(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0} = \frac{a}{\pi} \times \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + a^2} \quad (1-9)$$

因为式(1-9) 满足归一化条件, 所以是一个概率分布函数。 $k(\nu)d\nu$ 表示一个分子从能级 E_m 自发跃迁到能级 E_l 时, 其光辐射的频率落在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 间的概率。式(1-9) 就是光谱线自然展宽的线型函数, 它是洛伦兹型分布函数, 经常把 $k(\nu)$ 称为归一化的线型函数。

(2) 碰撞展宽

因辐射分子与干扰分子相互碰撞而引起的谱线展宽叫做碰撞展宽。碰撞展宽和谱线自然展宽的起因, 都取决于粒子在激发态存留的平均寿命, 因此, 它们应具有相同的线型函数形式。换言之, 碰撞展宽也是洛伦兹型分布函数, 并仍然可以用式(1-8) 表示。不过, 此时应该用碰撞展宽时的半宽度 a_L 代替自然半宽度 a_N , 即为

$$I_L(\nu) = \frac{I_0}{\pi} \times \frac{a_L}{(\nu - \nu_0)^2 + a_L^2} \quad (1-10)$$

式中的谱线总强度 I_0 与发射辐射的分子种类、跃迁能级和气体温度等因素有关。此外半宽度 a_L 还受周围分子的种类及气体压强的影响, 一般采用如下经验公式

$$a_L = a_{L0} \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (1-11)$$

式中半宽度 a_{L0} 是在标准状态下的压强 P_0 (1 大气压) 和温度 T_0 (273K) 时的谱线半宽度, n 是一个经验常数, 例如, 对于 N_2-H_2O 碰撞, $n=0.62$; 在其他情况下, 通常取 $n=0.5$ 。

(3) 多普勒展宽

多普勒展宽是原子在空间做无规则运动产生多普勒效应的基础上建立展宽的。在讨论谱线自然展宽时，它假设辐射分子相对于接受装置（观测者）是静止的。如果辐射分子相对于接受装置运动，则观测者得到的展宽要增大。在这种条件下讨论的展宽是多普勒展宽。

辐射分子静止时的辐射频率为 ν_0 ，假设它以速度 v_x [$v_x \ll c$ (光速)] 相对于接受装置运动时，根据爱因斯坦的相对论，实际观测到的辐射频率变为 ν ，并且与相对运动速度 v_x 之间满足下列关系

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right)$$

该现象称为多普勒效应或多普勒频移。当 $v_x > 0$ 时，即辐射分子向接受装置靠近时， $\nu > \nu_0$ ；相反，当 $v_x < 0$ 时，即分子背离接受装置运动， $\nu < \nu_0$ ，出现频率减小的现象，也称“红移”现象。

气体分子在不停地热运动过程中，在任何时候都有一些辐射朝接受装置运动 ($v_x > 0$)，也有一些远离接受装置运动 ($v_x < 0$)，而且假设运动速度是连续分布的。因而，观察到的光谱线不可能是单一频率，而是在一定频率范围内的连续分布。这就是多普勒光谱展宽的物理过程。

多普勒效应是辐射分子在全部速度连续变化范围内的统计分布的结果。多普勒展宽的谱线半宽度 (α_D) 为

$$\alpha_D = \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (1-12)$$

式中， k 和 T 分别为玻耳兹曼常数和气体的绝对温度； m 为分子的质量； c 为光速。

多普勒展宽的线强度为

$$I(\nu) = \frac{I_0}{\alpha_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\ln 2}{\alpha_D^2} (\nu - \nu_0)^2 \right] \quad (1-13)$$

按线型函数的定义，多普勒线型函数为

$$k_D(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0} = \frac{1}{\alpha_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\ln 2}{\alpha_D^2} (\nu - \nu_0)^2 \right] \quad (1-14)$$

由式(1-13) 或式(1-14) 可以看出，多普勒展宽的线型函数具有数学形式上的高斯分布。因此，通常把具有多普勒展宽的谱线轮廓叫做高斯型。当 $\nu = \nu_0$ 时有

$$k_{D\max} = k_D(\nu_0) = \frac{1}{\alpha_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2}$$

如果把式(1-12) 中分子的质量 m 换算成相对分子质量 M ，并代入常数值

后, 得到

$$\alpha_D \approx 3.58 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \nu_0 \quad (1-15)$$

另外, 从式(1-12) 和式(1-15) 看出, 随着温度的提高, 分子运动速度加快, 光谱线多普勒频移更显著, 半宽度增大。而且, 质量越轻的分子, 多普勒展宽也越明显。

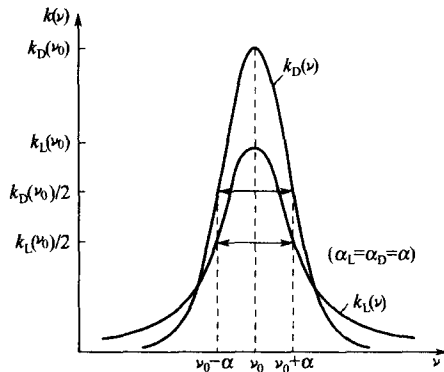
1.1.3.2 两种线型展宽的比较

如前所述, 自然展宽和碰撞展宽都是由于处在激发态的大量粒子集体具有一定的平均寿命引起的。换言之, 由于大量的粒子作为一个集体而引起光谱线的展宽。至于粒子集体中的某个个别粒子, 对于辐射强度频谱分布曲线中的某一频率范围, 没有特殊的贡献。因此, 通常把光谱线的自然展宽和碰撞展宽看作均匀展宽, 并且光谱轮廓都是洛伦兹型。

但是, 由于气体中各分子在平衡状态下的热运动速度具有一定的连续分布, 不同运动速度的分子, 分别对光谱的不同频率范围有展宽贡献。所以, 多普勒展宽是各种运动速度的气体分子光谱展宽叠加的结果。因而, 这种展宽属于非均匀展宽, 并且光谱轮廓为高斯型。

根据前面的讨论, 可以把洛伦兹型的均匀展宽和高斯型的非均匀展宽作如下比较。

首先考察分别由式(1-9) 和式(1-14) 给出的归一化的洛伦兹型与高斯型线型函数。不难看出, 尽管两种线型函数均随 $(\nu - \nu_0)^2$ 下降, 但高斯型曲线按指数规律下降 (见图 1-3)。这表明当分子发射或吸收



光谱具有高斯型时, 发射或吸收的辐射主要集中在谱线中心附近, 在谱线两翼发射或吸收的强度按指数衰减。相比之下, 具有洛伦兹线型的发射或吸收光谱, 在谱线两翼的下降缓慢得多。因此, 在距中心频率足够远的频率范围内仍有相当强度的反射或吸收。

为了便于比较, 图 1-3 画出了在中心频率 ν_0 附近谱线宽度相等 ($\alpha_L = \alpha_D = \alpha$) 的两种线型分布曲线。因为 $k_L(\nu)$ 和 $k_D(\nu)$ 分别满足归一化条件, 而且, 利用式(1-14) 得到

$$\frac{k_{Dmax}(\nu) - k_{Lmax}(\nu)}{k_{Lmax}(\nu)} = \frac{k_D(\nu_0) - k_L(\nu_0)}{k_L(\nu_0)} \approx 0.475 \quad (1-16)$$