

二极管激光微分光谱技术和 CH₃CN 分子 ν_4 带的研究

杨学明 朱清时 沈之焯 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

提要:报道了CH₃CN分子 ν_4 带二极管激光微分光谱,观察到 ν_4 带约120条谱线。利用改进的最小二乘方拟合方法得到了新的分子常数。

Diode laser derivative spectroscopic technique and study of CH₃CN ν_4 band

Yang Xueming, Zhu Qingshi, Shen Zhiye, Zhang Cunhao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

Abstract: Diode laser derivative spectroscopy of CH₃CN ν_4 band is reported here for the first time. About 120 lines of ν_4 band of the molecule were recorded by means of the second order derivative spectroscopic technique. With an improved least square fitting technique, improved parameters of ν_4 band were obtained. And some properties of diode derivative spectroscopic technique were discussed.

一、导 言

CH₃CN分子的红外振转光谱已有大量的研究,但是分辨率都比较低^[1]。这里报告了用比常规线性吸收光谱方法更为优越的二阶微分吸收光谱方法,对CH₃CN分子的 $\nu_4(A_1)$ 带进行研究的结果,并讨论了微分光谱的一些特性。

二、实验方法

二极管激光微分光谱技术是基于用电流

来调谐二极管激光而建立的。常规吸收光谱的信号强度是

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-nl\sigma(\nu)) \quad (1)$$

其中 $I_0(\nu)$ 是入射激光束强度, n 是样品分子数密度, l 是吸收程, $\sigma(\nu)$ 是样品分子的吸收截面。一般情况下 $nl\sigma \ll 1$,因此 $I(\nu)$ 可写成下面的形式:

$$I(\nu) = I_0(\nu) (1 - nl\sigma(\nu)) \quad (2)$$

因为上式中的 $I(\nu)$ 与 $\sigma(\nu)$ 成线性关系,因此常规吸收光程又称为线性吸收光谱。从上面的讨论可以看出,常规吸收光谱探测的是吸收截面的变化。

收稿日期:1985年2月6日。

二极管激光器是用电流驱动的, 因此只要在计算机控制的电流慢扫描上加一个频率为 Ω 的快速小电流信号就可以达到激光频率的调制。因为快速电流调制幅度很小, 激光频率的变化可以看成与电流成线性关系。假设 ν_0 是慢扫描变化的激光频率, 那么调制后的频率为 $\nu = \nu_0 + af(\Omega, t)$, 其中 $f(\Omega, t)$ 是频率为 Ω 的调制电流波形, a 是调制系数。于是得到的光信号强度是:

$$I(\nu) = I(\nu_0 + af(\Omega, t)) \\ = I_0(\nu_0 + af(\Omega, t)) \\ \times [1 - nl\sigma(\nu_0 + af(\Omega, t))] \quad (3)$$

由于被调制的信号的振幅比激光强度小得多, 因此把 $I_0(\nu_0 + af(\Omega, t))$ 近似当作 $I_0(\nu_0)$, 则有:

$$I_0(\nu_0 + af(\Omega, t)) \approx I_0(\nu_0)$$

将(3)式中的 $\sigma(\nu)$ 在 ν_0 点附近展开得:

$$I(\nu) = I_0(\nu_0) \left[1 - nl\sigma(\nu_0) - nl \frac{d\sigma(\nu)}{d\nu} \Big|_{\nu_0} \right. \\ \times a \cdot f(\Omega, t) - \frac{1}{2} nl \frac{d^2\sigma(\nu)}{d\nu^2} \Big|_{\nu_0} \\ \left. \times a^2 \cdot f^2(\Omega, t) + \dots \right] \quad (4)$$

如果用正弦波调制, 那么 $f(\Omega, t) = \sin \Omega t$, 且忽略 $I(\nu)$ 中高于二次的项, 得:

$$I(\nu) = I_0(\nu_0) \left[1 - nl\sigma(\nu_0) - anl \frac{d\sigma(\nu)}{d\nu} \Big|_{\nu_0} \right. \\ \times \sin \Omega t - \frac{1}{4} a^2 nl \frac{d^2\sigma(\nu)}{d\nu^2} \Big|_{\nu_0} \\ \left. \times (1 - \cos 2\Omega t) \right] \quad (5)$$

从上式我们可以看出, 只要有选择地探测不同频率的信号, 就可得到不同阶的微分吸收光谱。

CH_3CN 样品是商品化的, 低分辨的红外光谱分析没有发现样品中有明显的杂质。 ν_4 带的二阶微分光谱是在 US-3 型激光光谱仪上扫出的, 具体装置见图 1。所使用的两个二极管激光器工作在 $880 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 扫出的 ν_4 带光谱范围是 $891 \sim 938 \text{ cm}^{-1}$, 吸收程达 12m, 样品压强是 1 Torr 左右。所用绝对波长是 NH_3 分子的 ν_2 带^[2](精度不低于

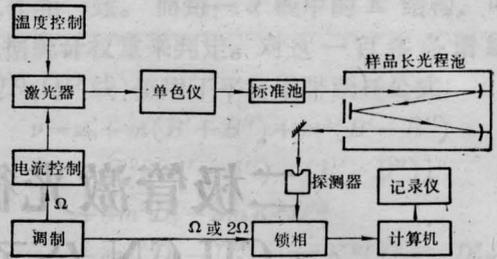


图 1 实验装置图(微分光谱)

$1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)。所用相对波长标准是一个自由光谱程为 0.0478 cm^{-1} 的锗标准具。在实验过程中, 由于受仪器本身的限制, 所用的快速电流信号是三角波形的, 但没有发现谱线形状有明显的改变, 这是由于在小振幅下三角波是正弦波的很好近似。调制频率 Ω 以 $1000 \sim 2000 \text{ Hz}$ 为最佳。调制的电压幅度一般为几个 mV 为好。

三、结 果

利用上面所叙述的实验方法, 我们观察到了 ν_4 带的 100 多条谱线[图 2(c)是一部分], 分辨了在 FT-IR 光谱中未能分辨的 K 结构。对每一条 J 线的归属与我们的 FT-IR

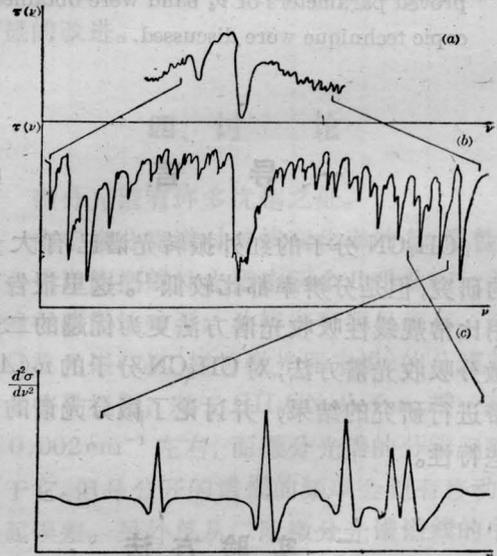


图 2 ν_4 带微分二极管光谱与 FT-IR 光谱
(a) 普通 IR^[1]; (b) 我们的 FT-IR; (c) 微分光谱

表 1 ν_4 带分子常数表^{a)} 单位: cm^{-1}

	本 工 作	我们的 FT-IR	I. Nakagawa, etc.
ν_0	920.27696(79)	920.2699(86)	920.25
B_4	0.305560(15)	0.30504(8)	0.3052
α_4^B	-0.001505(2)	-0.00159(7)	-0.0016
α_4^A	-0.00734(6)	—	—
D_4^A	$1.552(15) \times 10^{-7}$	-1.38×10^{-8}	—
D_4^{JK}	$5.744(46) \times 10^{-6}$	1.99×10^{-8}	—
D_4^K	$9.90(10) \times 10^{-5}$	—	—

a) D_4^A 常数(基态)引自文献 D. Boucher; *J. M. Spectrosc.* **64**, 290(1977)。

D_4^K 常数引自 J. L. Duncan; *J. M. Spectrosc.* **69**, 123(1978)。

表 2 ν_4 带谱线实验值与计算值比较

Branch	J	K	OBS- ν (cm^{-1})	CAL- ν (cm^{-1})	O-C $\times 10^5$ (cm^{-1})
QR	31	0	938.2687	938.2690	-0.3
		1	2628	2632	-0.4
		2	2454	2459	-0.5
		3	2146	2168	-2.2
		4	1737	1758	-2.1
		5	1206	1224	-1.8
		6	0546	0562	-1.6
	30	7	937.9765	937.9766	-0.1
		0	7615	7584	3.0
		1	7554	7527	2.6
		2	7360	7354	0.6
		3	7064	7063	0.1
		4	6656	6652	0.4
		5	6074	6117	-4.3
	29	0	2453	2444	0.9
		1	2395	2386	0.9
		2	2219	2212	0.7
		3	1926	1920	0.6
		4	1531	1509	2.2
		5	0989	0974	1.5
		6	0320	0310	1.0
23	0	934.0866	934.0863	0.3	
	1	0773	0804	-3.1	
	2	0621	0630	-0.9	
	3	0325	0336	-1.1	
	4	933.9909	933.9923	-1.4	
	5	9372	9384	-1.2	
	6	8701	8717	-1.6	
7	7986	7915	7.0		

(续)

Branch	J	K	OBS- ν (cm^{-1})	CAL- ν (cm^{-1})	O-C $\times 10^5$ (cm^{-1})
QR	17	0	930.8101	930.8062	3.9
		1	8052	8004	4.8
		2	7878	7828	5.0
		3	7585	7534	5.1
		4	7175	7119	5.6
	16	5	6613	6578	3.5
		0	2428	2480	-5.2
		1	2369	2422	-5.3
		2	2210	2246	-3.6
		3	1932	1952	-2.0
	15	4	1537	1537	0.0
		5	0952	0996	-4.4
		0	929.6876	929.6867	0.9
		1	6814	6808	0.8
		2	6639	6632	0.7
14	3	6332	6338	-1.5	
	4	5907	5922	-1.9	
	5	5362	5381	-0.9	
	6	4720	4711	-3.2	
	7	3873	3905	-4.2	
	0	1178	1220	-4.5	
	1	1116	1161	-3.3	
21	2	0953	0986	-2.9	
	3	0662	0691	-0.1	
	4	0274	0275	1.3	
	5	928.9748	928.9735	3.9	
	6	9103	9064	-0.8	
	7	8250	8258	1.1	
	0	933.0074	933.0663	-2.0	
20	1	932.9984	933.0004	-1.3	
	2	9816	9829	-0.9	
	3	9526	9535	-0.4	
	4	9117	9121	0.2	
	5	8584	8582	-0.4	
	6	7909	7913	-0.7	
	0	4605	4612	-0.2	
20	1	4551	4553	0.0	
	2	4378	4378	0.0	
	3	4084	4084	-0.2	
	4	3668	3670	0.3	
	5	3133	3130	1.1	
	6	2473	2462	-4.5	
	7	1613	1658	-0.2	

(续)

Branch	J	K	OBS- ν (cm^{-1})	CAL- ν (cm^{-1})	O-C $\times 10^3$ (cm^{-1})
QR	19	0	931.9158	9128	3.0
		1	9101	9070	3.1
		2	8932	8894	3.8
		3	8635	8601	3.4
		4	8229	8186	4.3
		5	7686	7646	4.0
		6	7001	6977	2.3
	18	0	931.3601	931.3611	-1.0
		1	3535	3553	-1.8
		2	3376	3378	-0.2
		3	3059	3084	-2.5
		4	2643	2668	-2.5
		5	2128	2128	0.0
		6	1466	1459	0.7
QP	6	0	916.5481	916.5472	0.9
		1	5419	5415	0.4
		2	5241	5240	0.1
		3	4942	4947	-0.5
	7	0	915.9154	915.9151	0.3
		1	9102	9094	0.8
		2	8942	8919	2.3
		3	8673	8628	4.5
		4	8201	8215	-1.4
	24	0	904.7160	904.7147	1.3
		1	7108	7090	1.8
		2	6923	6921	0.2
		3	6638	6636	0.2
	30	0	900.5535	900.5540	-0.5
		1	5478	5485	-0.7
		2	5310	5317	-0.7
		3	5012	5037	-2.5
		4	4640	4640	0.0
5		4118	4125	-0.7	
42	0	891.8955	891.8953	0.2	
	1	8899	8899	0.0	
	2	8736	8738	-0.2	
	3	8465	8467	-0.2	
	4	8087	8084	0.3	
	5	7595	7586	0.9	
	6	6975	6968	0.7	

工作相一致。而每一 J 线中的 K 结构, 可根据统计权重来判定。对这一百多条谱线 (QR、QP 线) 使用了平行谱带跃迁公式:

$$\begin{aligned} \nu = & \nu_0 + m(B' + B'') + m^2(B' - B'') \\ & + K^2[(A' - A'') - (B' - B'')] \\ & + 4m^2 D_e' - 2mK^2 D_e'^K \\ & - m^4(D_J' - D_J'') - m^2 K^2(D_{JK}' - D_{JK}'') \\ & - K^4(D_K' - D_K'') \end{aligned} \quad (6)$$

和我们自己编写的 CBasic 最小二乘方拟合程序在 Altos 68000 计算机上进行了计算。在计算过程中当正规矩阵中元素之间存在大数量级差别时, 计算所得的结果往往会出现很大的误差, 有时甚至程序无法运行。为了克服这一困难, 我们在计算过程中对最小二乘方计算作了改进, 使模型中的每一项都根据各自的常数的量级加一权重, 使矩阵计算不再出现上述情况, 拟合后再返回求真正的常数。这样做使最小二乘方方法程序得到了明显的优化。算得的分子常数列在表 1 中, 谱线的计算值和实验值的比较列在表 2 中。

从表 1 中可以看出, 与我们的 FT-IR 工作相比, 新得到两个常数 α_4^A 和 D_4^K 。带心比原有值提高 1 个量级, B_4 和 α_4^B 常数提高了 1~2 个量级, 另外 D_4^{JK} 和 D_4^J 常数也得到了明显的改进。

四、讨 论

微分光谱有许多优越之处。

由于微分光谱对谱线变化率的敏感性, 微分光谱能把线性光谱中两个几乎叠在一起的峰很明显地分开, 分辨率有明显提高。线性吸收光谱(对二极管激光器来说)的分辨率在多普勒极限, 对于 CH_3CN 分子 ν_4 带一般是 0.002 cm^{-1} 左右, 而微分光谱的分辨则略高于它。但是分开的谱线的频率会稍有移动, 引起误差。另外单从二阶微分光谱谱线的中间峰来考虑, 线宽要比原谱线线宽窄 2~3 倍, 因此测量精度可以提高。这种优点在样

品压力较高的情况下尤为明显。对较弱的吸收带, 由于测量时往往要加更多的样品使得样品压力增大, 压力加宽效应显著。这时, 微分光谱的测量精度要比线性吸收光谱高。

当激光器工作良好, 光谱本身又不太密的情况下, 二阶微分光谱的谱线相对强度分布与一般吸收光谱的是一致的。在多普勒展宽情况占优势的情况下, 谱线形状是呈高斯型的, 即:

$$I(\omega) = I_0 \exp[-(\omega - \omega_0)^2/B] \quad (7)$$

B 是与分子质量及温度等有关的常数。当 $\omega = \omega_0, I = I_0$ 。而微分光谱的信号强度是:

$$\frac{d^2 I}{d\omega^2} = -\frac{2I_0}{B} e^{-(\omega - \omega_0)^2/B} + \frac{4I_0}{B} (\omega - \omega_0)^2 e^{-(\omega - \omega_0)^2/B}, \quad (8)$$

当 $\omega = \omega_0$ 时:

$$\left. \frac{d^2 I}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} = -\frac{2I_0}{B}。$$

因此二阶微分光谱的谱线强度是与线性光谱的一致, 但信号符号正好反向。当有两条谱线重叠时, 分开的谱线的相对强度不再遵循原来的规律。在这种情况下给归属和辨认带来了很大的困难。

此外我们在做 ν_4 带光谱时是用单光路扫出的, 因此信号强度还与 $I_0(\nu)$ 因子有关, 在某些情况下相对强度规律无法体现, 给归

(上接第 375 页)

本机采用 Z80 CPU, 时钟频率 1.9968 MHz, 4K 字节 EPROM, 1K 字节 RAM。还配有必要的译码器、锁存器驱动器等。

输入键盘有 10 个数字键, 2 个符号键, 6 个功能键。输出显示器为五个七段 LED 显示器。由软件实现 0~9 十个十进制数码和一些特定符号“-”、“P”等的显示。

(2) 软件部分

软件部分包括监检程序和计算程序, 监检程序流程图如图 5。

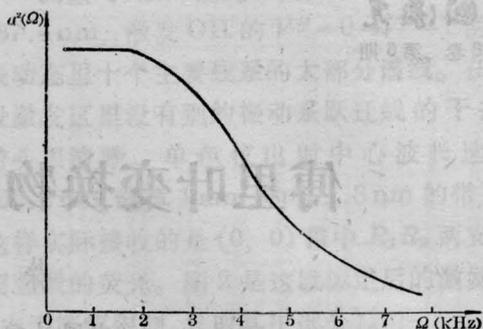


图 3 调制系数平方随调制频率的变化曲线

属带来了一定的麻烦。改进此方法的最佳途径是利用双光路^[3]。

我们还发现一个很有趣的现象, 当调制频率 Ω 增加时(其它条件不变), 信号随 Ω 增大而下降(如图 3), 我们认为其原因在于: 激光频率是由于电流变化引起温度变化来调谐的, 而当调制频率 Ω 很大时, 温度的变化跟不上调制电流变化的频率, 因此调谐系数 a 就变小。

参 考 文 献

- [1] Nakagawa I., Shimanouchi T.; *Spectrochim. Acta*, 1962, **18**, 513~539.
- [2] Papousek D. et al.; *J. Mol. Spectrosc.*, 1983, **101**, No. 1.
- [3] Pokrowsky D., Herrmann W.; *Proceedings of SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 1981, **286**, Washington, D. C. pp 33.

本方法不适用于无知幼儿和器质性病变的测定。

参 考 文 献

- [1] V. Mohon, A. Rodemann; *Appl. Opt.*, 1973, **12**, 783.
- [2] T. Asakura, N. Takai; *Appl. Phys.*, 1981, **25**, 179.
- [3] H. Ohzu; *Opt. Acta*, 1979, **26**, No. 8, 1089.
- [4] 石锦辉等; 《安徽医学院学报》, 1984, **19**, No. 2,
- [5] D. Malacara; *Am. J. Optom. and Physiol.*, 1974, **51**, 15.
- [6] 刘家军等; 《安徽工学院学报》, 1985, No. 1.