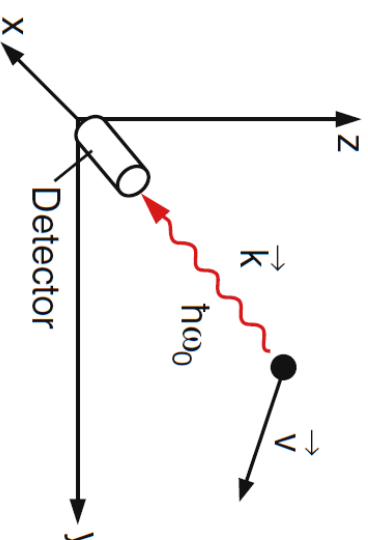


## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形

能级自然宽度和谱线的自然宽度，只与能态的辐射跃迁速率有关，是物理过程固有的。实际测量到的谱线宽度由于各种外在因素的影响一定比自然宽度大，造成**增宽**。

### 多普勒(Doppler)增宽

对于**发射**情况：



设激发态分子以速度 $\mathbf{v}$ 相对静止观测者即光子探测器运动，当 $v \ll c$ 时，在非相对论近似下，发射前后能量守恒和动量守恒，可以得到观察者测到的分子发射的光子频率 $\nu$ 相对在分子坐标系中分子发射线中心频率 $\nu_0$ 的多普勒频移公式为：

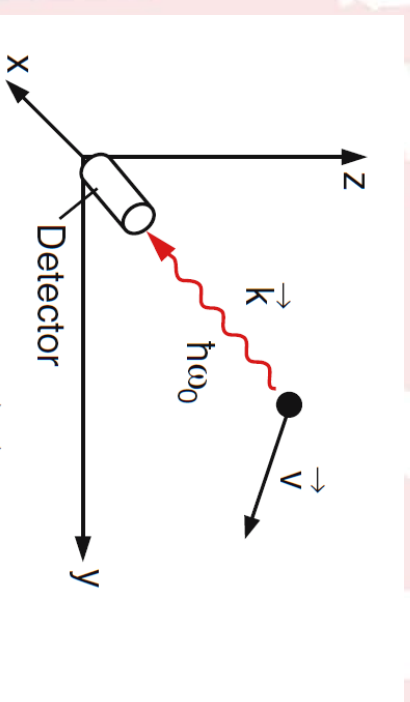
$$\nu = \nu_0 + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{2\pi}$$

式中 $\mathbf{k}$ 是发射光子的波矢，有关系 $k = 2\pi\nu/c$ 。

## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形

因此，当分子向着观测者(光子探测器)运动时，辐射方向 $\mathbf{k}$ 与分子运动速度 $\mathbf{v}$ 方向一致， $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$ ，则频率 $\nu$ 增加；反之，当分子离开观测者运动时， $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$ ，则频率减小。

$$\nu = \nu_0 + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{2\pi}$$

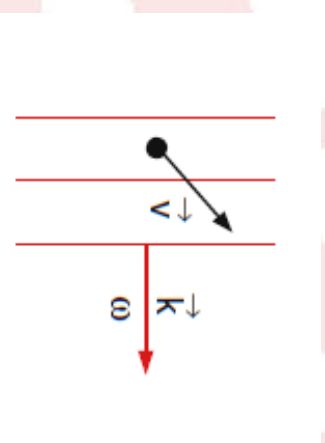


## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形

对于吸收情况：

设分子(观测者)以速度 $v$ 相对光源 $\nu_0$ 运动，则分子(观测者)吸收的光子频率 $\nu$ 相对于光源的频率 $\nu_0$ 的多普勒频移公式为：

$$\nu = \nu_0 - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{2\pi}$$



当分子(观测者)向着光源运动时，辐射方向 $\mathbf{k}$ 与分子运动速度 $\mathbf{v}$ 方向相反， $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$ ，则频率 $\nu$ 增加；反之，当分子顺着辐射方向即离开光源运动时， $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$ ，则频率减小。

## § 4.3 谱线宽度和线形——多普勒增宽和高斯线形

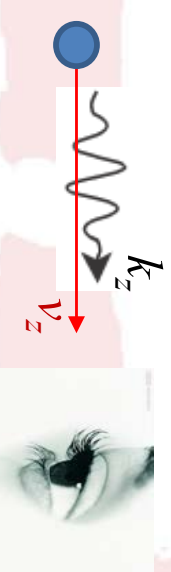


不管分子是发射还是吸收，都存在同样的多普勒频移效应。当分子向着光子探测器(对于发射辐射)或光源(对于辐射吸收)运动时，得到的辐射频率增加；反之，当分子顺着运动时，频率则减小。

我们以一维运动发射光子情况来讨论谱线的线形：

设分子沿 $z$ 方向运动， $\nu = \nu_z$ ，

若光子沿 $+z$ 方向， $k = k_z = 2\pi\nu_0/c$ ，



$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{\nu_z}{c} \right) \longrightarrow d\nu = \frac{\nu_0 d\nu_z}{c}$$



## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形

气体分子无规则热运动，在一定温度 $T$ 下达到热平衡。气体分子遵循麦克斯韦速度分布，单位体积内具有速度分量在 $v_z$ 到 $v_z+dv_z$ 之间的分子数为

$$n(v_z)dv_z = N_0 \left( \frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{Mv_z^2}{2k_B T} \right) dv_z$$

式中， $k_B$ 是玻尔兹曼常数， $N_0$ 是单位体积内的所有分子数。

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad d\nu = \frac{\nu_0 dv_z}{c}$$



$$n(\nu)d\nu = \frac{N_0}{\nu_0} \left( \frac{Mc^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{Mc^2}{2k_B T} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right) d\nu$$

## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



$$n(\nu)d\nu = \frac{N_0}{\nu_0} \left( \frac{Mc^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{Mc^2}{2k_B T} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right) d\nu$$

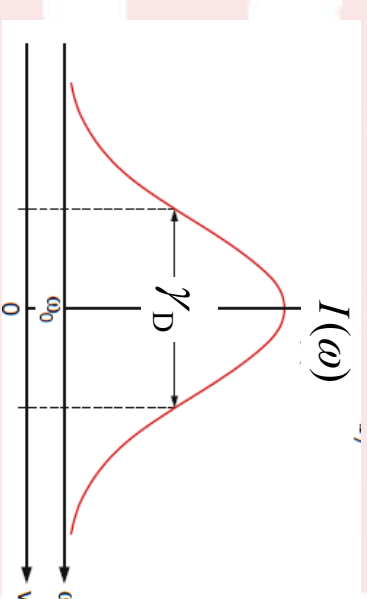
频率  $\nu$  处的谱线强度:

$$I(\nu)d\nu \propto n(\nu)d\nu$$

有:

$$I(\nu) = I_0 \exp \left[ -\left( \frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0 \nu_p} \right)^2 \right]$$

其中  $\nu_p = (2k_B T / M)^{1/2}$



高斯线形

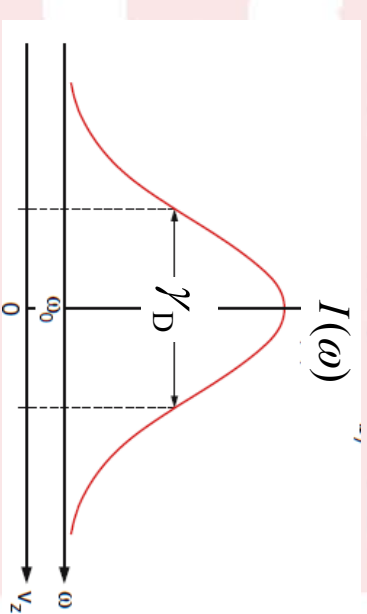
## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形

在气体分子热运动情况下，由于多普勒效应造成的谱线展宽又叫多普勒宽度 $\gamma_D$ ，用FWHM表示，则为：

$$\gamma_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8 \ln 2 \cdot k_B T}{Mc^2}} = \nu_0 \sqrt{\frac{8 \ln 2 \cdot RT}{Ac^2}}$$

其中， $A=N_A M$ 是摩尔质量，即原子量或分子量， $R=N_A k_B$ 是气体常数。

由此可见，多普勒宽度只与分子量  
和分子所处温度有关，与分子的能级特性  
无关，处于不同能级的分子有同样的  
多普勒增宽。



高斯线形