

# 第八章 分子吸收和发射

## 8.1 基础知识

### 8.1.1 分子吸收和发射的基础知识

**系统内能** 当系统吸收和发射光子时，改变系统内能的方式：

- ① 分子的**平动动能**改变（即温度）
- ② 多原子分子的**转动动能**改变
- ③ 多原子分子的**振动能量**改变
- ④ 分子内部电荷**静电势能**的改变（即电子轨道）

原子核内部的核能能量过高，超出大气科学研究的范围，其释放射线多为 X 射线、伽马射线等。

- 局地热平衡**
- ① 分子碰撞倾向于将总内能**均衡分布**在各种存储模式上，即局地热平衡。
  - ② 介质物理温度足够准确描述包含所有可能模式的总内部能量的分布情况。
  - ③ 邻近分子之间碰撞也可以将这些内能的改变进行重新分配，且可预测。

**量子化** 在分子及更小水平上的大多数能量存储模式都是量子化：

- ① 分子**振动和转动、电子激发**都是**量子化的**。
- ② 注意**分子平动动能是非量子化的**，因此其不可能产生吸收线。

### 8.1.2 吸收和发射谱线

**光谱谱线** 光子频率为： $\nu_{ij} = \frac{\Delta E_{ij}}{h}$  从高能级跃迁到低能级时会发射电磁辐射，产生离散化的发射光谱。

**能级分布** 大气科学感兴趣光子携带的能量覆盖了五个数量级：从微波谱带 $\sim 10^{-23} J$ 到远紫外谱带 $\sim 10^{-18} J$ 。  
**三种跃迁** 因为原子/分子能量状态的量子化对不同能量存储模式非常不同，所以不同波长谱带关联不同的跃迁

- ① **转动跃迁**：**远红外、微波波段** ( $> 20\mu m$ )  $\Delta E$  很小，能级间距较密
- ② **振动跃迁**：**近红外、热红外波段** ( $1\mu m \sim 20\mu m$ )
- ③ **电子跃迁**：**可见光、紫外线波段** ( $< 1\mu m$ ) 能量很大，能级间距较大，跃迁难度大

**注意** 三种跃迁不是单独存在的，像转动相关的低能跃迁通常与振动和/或电子的高能跃迁**同步发生**，其总的能量变化等于逐个能量变化之和。这种综合效应会增加**纯振动跃迁**或**电子跃迁**本身所产生的吸收光谱的**精细结构**，产生**非常复杂的吸收谱线**。

### 8.1.2 分子惯性矩

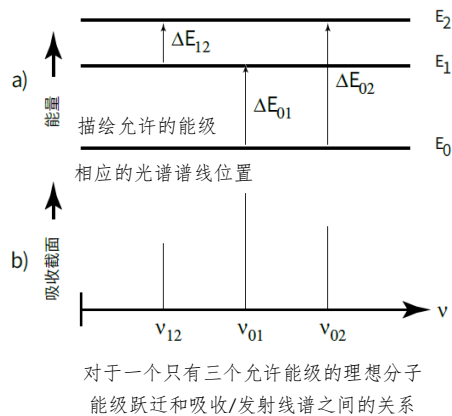
**转动方程** 质量 $m$ 是物体**抵抗线性加速度能力**的度量，而惯性矩 $I$ （转动惯量）是物体**抵抗转动加速度能力**的度量。

$$T = I \frac{d\omega}{dt} \quad \text{转动动能 } E_{kr} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \text{角动量 } L = I \omega$$

**惯性矩 $I$ 的定义**： $I = \sum_i r_i^2 \delta m_i$  对于相同质量的两个物体，**物体越密实，具有的惯性矩越小**。

**物理图像** 平动运动是非量子化，分子水平的转动运动则是量子化；  
任意物体都只可能有一个质量 $m$ ，但是却有三个主惯性矩 $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ ，对应有三套能级分布。

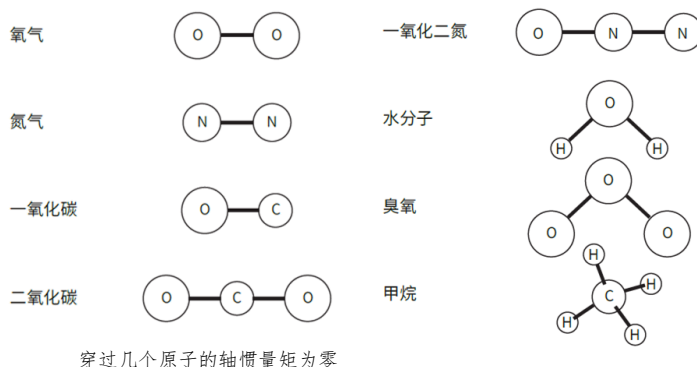
描述	惯性矩	实例
单原子	$I_1 = I_2 = I_3 = 0$	$Ar$ 单原子质量集中于原子核，半径极小
线性	$I_1 = 0, I_2 = I_3 > 0$	$N_2, O_2, CO_2, N_2O$
球形陀螺	$I_1 = I_2 = I_3 > 0$	$CH_4$
对称陀螺	$I_1 \neq 0; I_2 = I_3 > 0$	$NH_3, CH_3Cl, CF_3Cl$ 非常复杂
非对称陀螺	$I_1 \neq I_2 \neq I_3$	$H_2O, O_3$



- 注意
- ① 对于  $I = 0$  的主轴，不可能有转动能量，因此也**单原子没有辐射的吸收或发射**。
  - ② **惯性矩相等的转动轴在能量上是无法区分的，因此产生相同的吸收谱。**
  - ③ **线性和球形陀螺分子**可区分转动模态最少，产生**最简单的转动光谱**。
  - ④ **非对称陀螺分子**具有最丰富的可能跃迁集合，产生**最复杂的转动光谱**。

### 8.1.3 大气分子结构

氧气	线性，无永久电磁偶极矩， <b>有磁偶极矩</b>
氮气	线性，无永久电磁偶极矩
一氧化碳	线性， <b>有永久电磁偶极矩</b>
二氧化碳	线性，无永久电磁偶极矩
一氧化二氮	线性， <b>有永久电磁偶极矩</b> (注意分布情况)
水分子	非对称陀螺， <b>有永久电磁偶极矩</b>
臭氧	非对称陀螺， <b>有永久电磁偶极矩</b>
甲烷	球形陀螺，无永久电磁偶极矩



## 8.2 转动跃迁

### 8.2.1 转动跃迁光谱

引入 能级系统的数学物理图像。

量子化 分子**角动量的量子化**(薛定谔方程) **角动量**  $L = I\omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}$  **转动能级**  $E_J = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$   
 其中  $J = 0, 1, \dots$  为**转动量子数**。 **转动惯量在分母**，若转动惯量越小，则能级差越大，跃迁越困难

跃迁能量 考虑相邻转动状态  $J$  和  $J+1$  之间的跃迁能量改变  $\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{h^2}{4\pi^2 I} (J+1)$

量子选择 **量子选择定律**：能级跃迁只能从  $J \rightarrow J+1$ ，即一次只能跃迁一级。

光谱频率 **转动**吸收或发射的光谱频率  $\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{4\pi^2 I} (J+1) = 2B(J+1)$  其中**转动常数**定义为  $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$

**转动光谱频率间隔为  $2B$ ，均匀分布**。如果有三个不同的转动惯量，就有三套不同的能级。

### 8.2.2 偶极矩

引入 要实现转动跃迁，还需要满足条件：**分子能够吸收能量**。为了让分子通过转动跃迁与电磁波发生相互作用，**分子必须具有磁或电偶极矩**。也就是说，**外部磁场或电场必须对分子具有施加力矩的能力**。

电偶极矩 电偶极矩**衡量正电荷分布与负电荷分布的分离状况**，即电荷系统的整体极性。

### 8.2.3 大气分子转动光谱特征

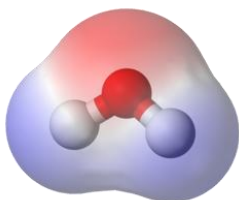
单原子成分 如氩气 Ar 和其他惰性气体，具有有效的零值惯性矩  $I$ ，因此**没有转动跃迁**。

分子氮气  $N_2$  含量最高的大气成分，既**没有电偶极矩也没有磁偶极矩**，因此**没有转动吸收光谱**。

氧气  $O_2$  没有电偶极矩，但是**具有永久性的磁偶极矩**。因此具有 60 和 118 GHz 的**微波转动吸收谱带**

二氧化碳  $CO_2$  和**甲烷**  $CH_4$  没有永久性的电和磁偶极矩，因此对于**纯转动跃迁没有辐射活性**。

其他分子 在大气中出现的所有其他主要分子都具有永久性电偶极矩，因此也具有主要的转动吸收光谱。



水分子的偶极矩

## 8.3 震动跃迁

### 8.3.1 双原子分子振动跃迁

**作用力** 在双原子分子中两个原子之间的作用力  $F = -k(r' - r)$ , 其中  $k$  类似于弹簧常数。

**频率** 在**经典极限**中, 分子表现为一个简单谐振子, 其频率为:  $\nu' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}$  其中  $m'$  为**约化质量**

在**量子力学极限**中, 谐振子的**实际振动频率**  $\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \nu'$ , 其中  $\nu$  是**振动量子数** (类似于转动量子数  $J$ , 只能取非负整数),  $\nu'$  为**经典谐振子频率**。

**能级分布** 每个频率  $\nu$  相关的能量与相同频率的光子能量一样  $E_\nu = h\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu'$ 。

跃迁相关的光子频率恰好是**经典谐振子谐振频率的整数倍**,  $\nu = n\nu'$ 。

**选择定律** **完美谐振子** 能级跃迁只能从  $\nu \rightarrow \nu + 1$ , 即一次只能跃迁一级。但现实中可以从  $\nu \rightarrow \nu + n$ 。

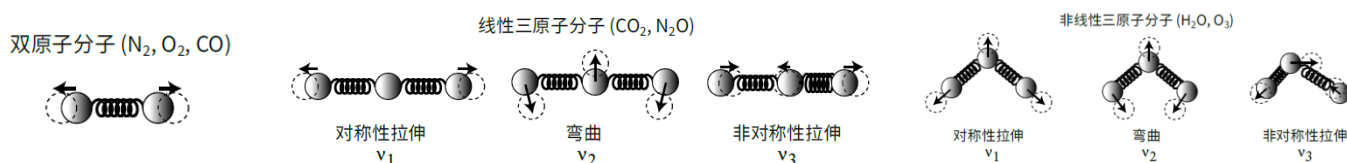
**基态跃迁**  $\nu \rightarrow \nu + 1, \nu = 0$ , 这种情况是现实中大气科学热红外波段最为关注的。

### 8.3.2 多原子分子振动模式

**双原子** 只有一种震动情况

**线性三原子** 有三种震动情况: ① **对称性拉伸**  $\nu_1$       ② **弯曲**  $\nu_2$       ③ **非对称性拉伸**  $\nu_3$

**非线性三原子** 有三种震动情况: ① 对称性拉伸  $\nu_1$       ② 弯曲  $\nu_2$       ③ 非对称性拉伸  $\nu_3$



**水汽** 6.3  $\mu\text{m}$   $\nu_2$  基模态      2.7  $\mu\text{m}$   $\nu_1$  和  $\nu_3$  基模态

**二氧化碳** 15  $\mu\text{m}$   $\nu_2$  基模态      4.3  $\mu\text{m}$   $\nu_3$  基模态

**臭氧** 9.066  $\mu\text{m}$   $\nu_1$  基模态      14.27  $\mu\text{m}$   $\nu_2$  基模态

**甲烷** 3.3  $\mu\text{m}$   $\nu_3$  基模态      7.6  $\mu\text{m}$   $\nu_4$  基模态

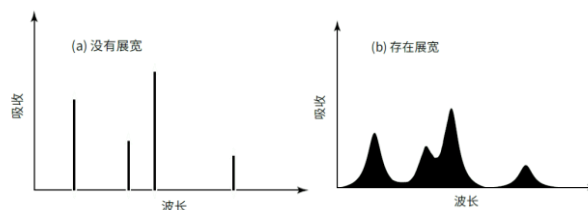
**二氧化碳不存在  $\nu_1$ , 因为没有偶极矩**

9.597  $\mu\text{m}$   $\nu_3$  基模态

甲烷一共有 9 个振动模态, 但其中很多不能跃迁

## 8.4 谱线展宽

### 8.4.1 谱线的一般性描述



**自然展宽** **海森堡不确定原理** ( $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$  粒子能量的不确定量与其寿命的不确定量互相制约) 保证了吸收线必

须具有有限 (尽管非常小) 宽度。在大部分大气中, 自然展宽相比其他两种展宽机制是**完全可以忽略的**。

**多普勒展宽** 由于在任意气体中单个分子的随机平动运动, 所以发生吸收和发射的波长相对自然的线位置会产生多普勒偏移。在**中间层及以上的大气**中是主要的展宽机制。

**压力展宽** **分子之间的碰撞**会随机地**破化能量状态之间的自然跃迁** (寿命大大减小, 能量不确定度增大), 因此发射和吸收出现的波长偏离自然的吸收线位置。这在**对流层和较低平流层**中是主要的展宽机制。

**吸收截面** 在**频率  $\nu$**  上, 单个分子的吸收截面  $\sigma_\nu = S f(\nu - \nu_0)$ ,  $\nu_0$  是**吸收线的中心频率**,  $S$  是**线强** (可查表得到),  $f(\nu - \nu_0)$  是**线型函数**。

**线型函数**  $\int_0^\infty f(\nu - \nu_0) d\nu = 1$        $\int_0^\infty \sigma_\nu d\nu = \int_0^\infty S f(\nu - \nu_0) d\nu = S$

半峰半宽  $\alpha_{1/2}$  参数表示吸收截面落于谱线中心最大值一半的  $|\nu - \nu_0|$  数值, 即  $f(\alpha_{1/2}) = f(0)/2$ 。

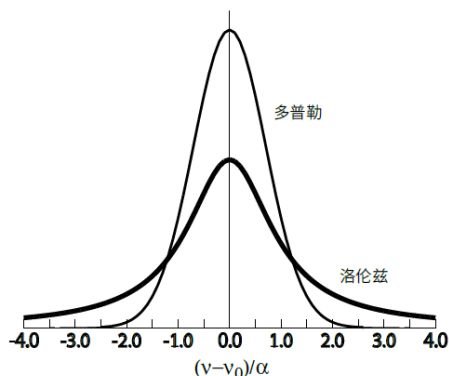
## 8.4.2 线型函数的数学形式

**多普勒线型**  $f_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\alpha_D \sqrt{\pi}} \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\alpha_D^2} \right]$  其中  $\alpha_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}}$  谱线的半峰半宽  $\alpha_{1/2} = \alpha_D \sqrt{\ln 2}$

其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数, 由此展宽强度与  $T, m, \nu_0$  有关, 且  $\nu_0$  占主要作用。

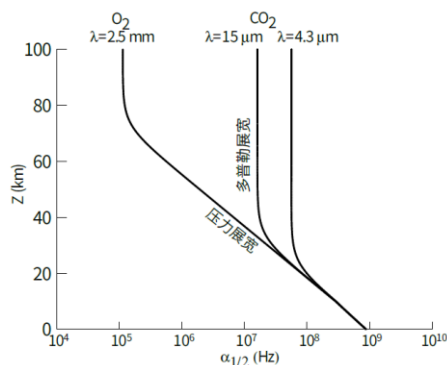
**洛伦兹线型**  $f_L(\nu - \nu_0) = \frac{\alpha_L / \pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2}$  其中  $\alpha_L$  是洛伦兹半峰值线宽  $\alpha_L = \alpha_0 \left( \frac{p}{p_0} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)^n$

洛伦兹展宽也称为压力展宽, 展宽强度与  $p, T$  有关, 且  $p$  占主要作用。



线宽和线强相同的多普勒和洛伦兹线型的比较

可见洛伦兹展宽更强



随高度函数变化的三种主要吸收谱带的近似线宽

都是先下降, 后不变。由于低层受压力贡献, 上层由多普勒贡献, 与压力无关

二氧化碳波长小的频率大, 则多普勒展宽更强

## 8.5 连续吸收

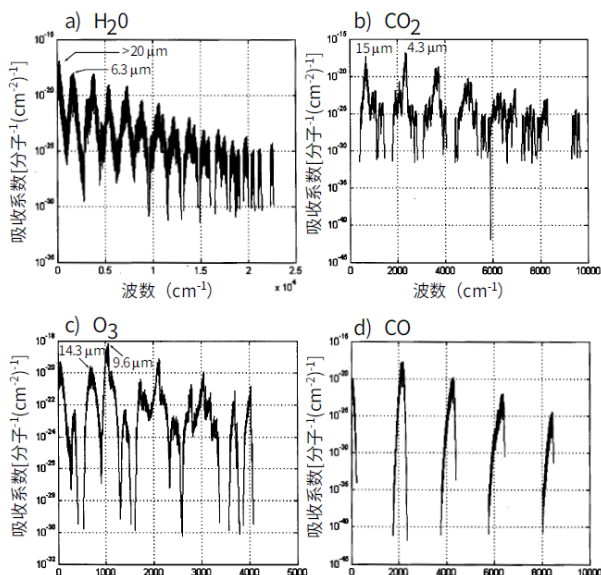
### 8.5.1 连续吸收的情况

**光电离** 光子将电子从原子中完全剥离出来, 产生一个带正电的离子和一个自由的电子。超出的能量则以离子和/或自由电子的动能形式表现出来。注意平动动能是非量子化的; 因此对光子的准确能级没有限制。

**光解离** 任意光子的能量超过分子中两成分之间的化学结合能, 可以将分子振动而分裂成两部分, 该光子就能引起光解离, 多余的能量则以非量子化的动能 (热能) 形式出现。

**水汽吸收** 除了上述被理解了很好且主要活跃于紫外波长上的连续吸收模型, 还存在一种在红外和微波谱带中介于主要吸收谱带之间的显著水汽连续吸收。水汽连续吸收背后的物理机制仍然存在一些争议, 主要的理论解释: 谱线远翼和  $H_2O$  团簇。

### 8.5.2 真实大气测量情况



10000 除以波数等于微米, 右边为  $1\mu m$ , 左边波长特别长

(以一氧化碳为例)

- ① 最靠左边的是纯转动跃迁
- ② 震动跃迁可以看到有一定的宽度, 因为叠加了转动跃迁谱线。
- ③ 左边第一个表示基态跃迁, 其后依次表示增加  $n$  级。
- ④ 可以看到波峰近似均匀间隔。
- ⑤ 水汽吸收最为复杂, 是非线性, 非对称的陀螺结构。
- ⑥ 二氧化碳和水汽、臭氧的不同在于最左边纯转动跃迁为零。