



北京大学

物理化学实验报告

题目：紫外可见吸收光谱仪搭建与量子一维势阱方程的验证

姓 名：	王梓涵
学 号：	2100011837
组 别：	22 组
实验日期：	2023.10.19
室 温：	294.95 K
大气压强：	101.28 kPa

摘 要 本实验利用实验室提供的部件搭建了紫外可见吸收光谱仪，并利用氘灯对光谱仪进行了调试和标定；用光谱仪测定了同一物质（A3）不同浓度溶液的吸收光谱，拟合了工作曲线，测验了 Lambert-Beer 定律的浓度适用范围，并对比了使用氘灯光源和卤钨灯光源的差异；本实验还测量了多个共轭分子的吸收光谱，并与用一维势阱模型和 Gaussian 程序对各分子的模拟计算进行了比较，验证了一维势阱模型并讨论了其局限性。

关键词 紫外可见吸收光谱仪；一维势阱模型； β -胡萝卜素；Lambert-Beer 定律；氘灯；卤钨灯

1 引言

1.1 实验目的

本实验的实验目的主要有以下几点¹：

1. 了解量子力学一维势阱模型。
2. 了解紫外光谱仪的原理和构成。
3. 学习紫外可见光谱的搭建和调试。
4. 验证 Lambert-Beer 定律并观察其使用范围。
5. 验证量子一维势阱模型。

1.2 实验原理和实验方法

实验原理和实验方法在实验预习报告中如图 1 所示：

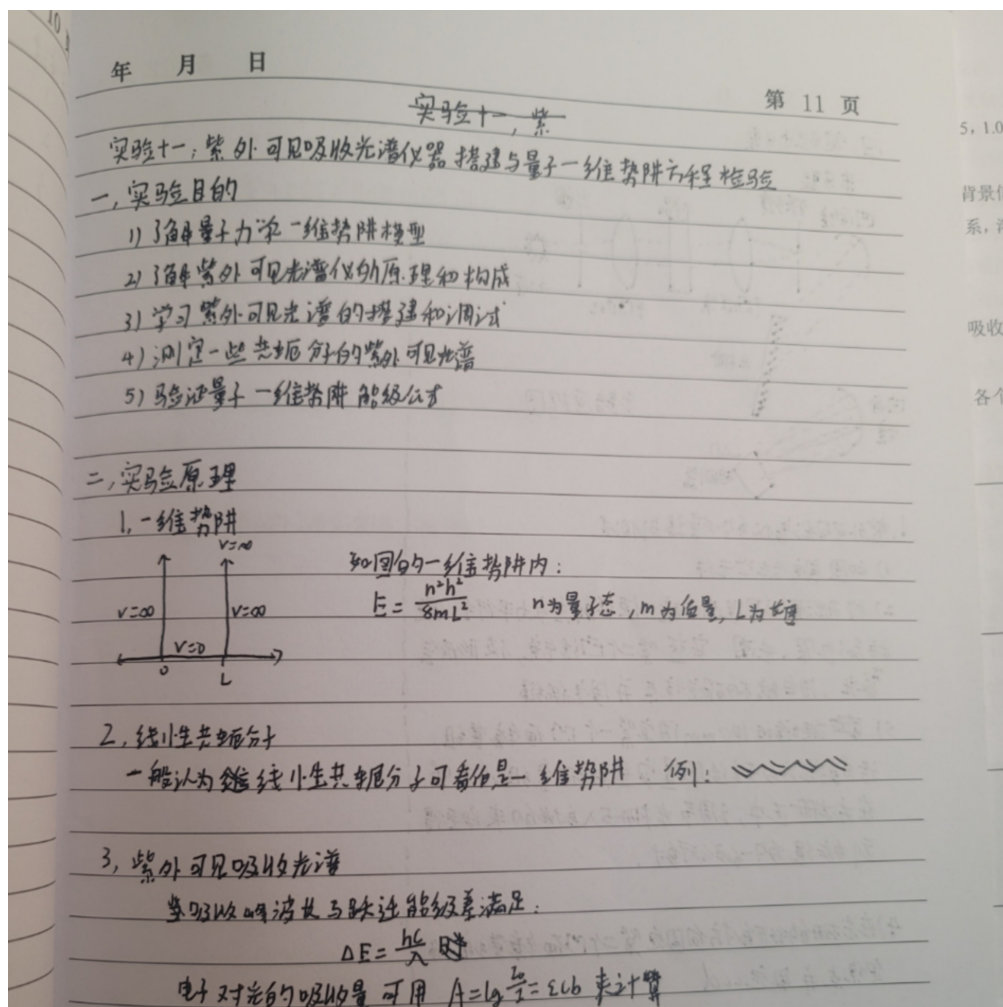


图 1 实验预习报告的实验原理部分

Fig. 1 The principle part of the experiment in the experiment preview report

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器：光源，光阑，平凸透镜（2 个），样品池架，样品池（2 个），狭缝，凹面镜（2 个），光栅，ccd 检测器，光学平台（面包板），光学元件架，光学支杆套件，遮光器材，安装工具。

试剂：6 种共轭分子的乙醇溶液（由实验室提供），乙醇。具体的共轭分子详见图 2

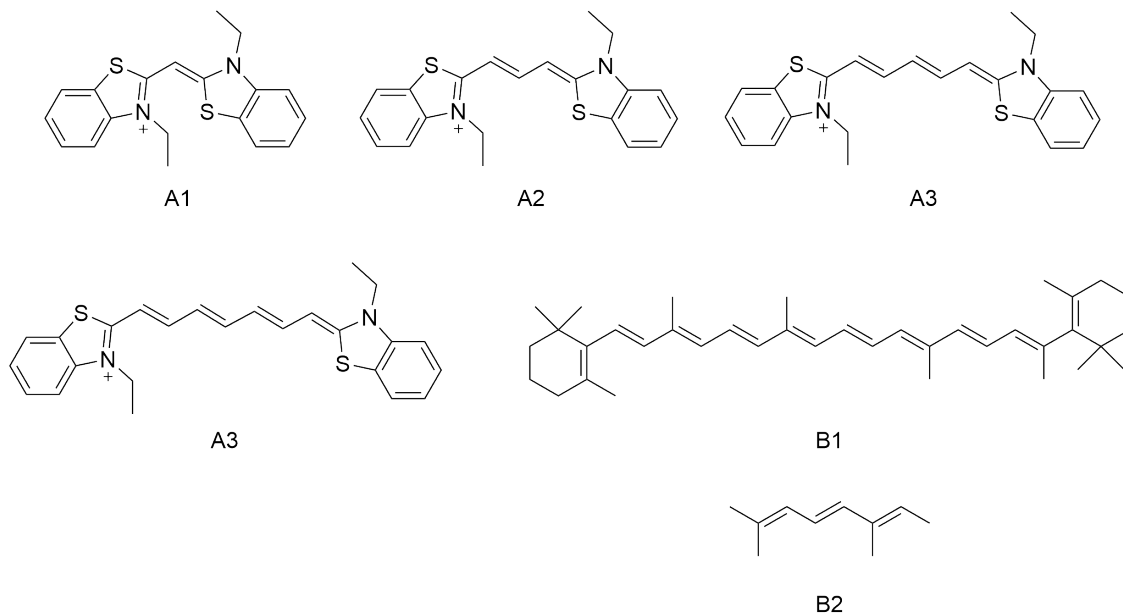


图 2 6 种共轭分子的结构

Fig. 2 Structures of 6 conjugated molecules

2.2 实验内容¹

2.2.1 紫外可见光谱仪的搭建

首先将各个光学元件固定在元件架中，保证各元件和光源在同一高度。打开氙灯电源，将凸透镜套组固定在光源左侧约 75 mm 处，调整凸透镜的位置，使透射光成为平行光，即移动光屏光斑大小不变。

在凸透镜后适当的位置固定样品池架，并在光源和凸透镜之间安装光阑，使样品池获得合适的光斑；在样品池后适当位置安装第二个凸透镜套组，使光束形成会聚光，将可调狭缝固定于此处。

在狭缝后顺光方向约 100 mm 处固定第一个凹面镜套组，使反射光与入射光成一小夹角，且反射光近似于平行光（移动光屏光斑大小不变，实际操作中很难只能做到大概）；沿反射光方向合适位置安装光栅套组，令光照在光栅的合适位置，避开划痕和污渍（ps：上一

组同学将光栅的镜面直接贴到了胶布上导致我们的光栅全是划痕和污渍 orz)；反复调节光栅与入射光之间的夹角，用实验室提供的光屏观察分光方向，直至得到较强的一级衍射。

在光栅的一级衍射方向上固定第二个凹面镜套组，用光屏确定反射光焦点位置，将 ccd 大概放置在此处；调整光栅与第二个凹面镜的距离，使凹面镜和 ccd 尽量接收到全部光谱范围（200 ~ 800 nm，即红光至蓝光占受光面积的 3/5），但实际上由于 ccd 的尺寸限制，只能接收到部分的光因此需在测量中调整 ccd 位置。

用实验室提供的塑料板和纸板将狭缝及之后的光路仔细遮光，并在狭缝前的纸板上开一小孔，以便光线射入；再用纸板和遮光布将光谱仪罩好。

2.2.2 光谱仪的标定

打开氙灯光源，打开电脑，连接好 ccd，运行 ccd 控制软件，扫描光源谱图，在线调整光栅之后光路，对 ccd 的位置进行微调，观察分辨率的改善；观察到各特征峰足够明显时，保持光栅之后光路和 ccd 的位置不动，找到氙灯各个特征峰。

利用氙灯 3 个特征峰对应的 ccd 像素值，作图拟合得到光谱仪的 λ -index 关系，从而对光谱仪进行标定。因为实验分为两周，因此这个标定过程需反复进行。

2.2.3 测定不同浓度的溶液溶液、不同光源下的吸收光谱

获得 (A3) 分子不同浓度的乙醇溶液，其浓度分别为 0.5 $\mu\text{mol/L}$ ，1 $\mu\text{mol/L}$ ，5 $\mu\text{mol/L}$ ，10 $\mu\text{mol/L}$ ，20 $\mu\text{mol/L}$ ，50 $\mu\text{mol/L}$ ；只开卤钨灯，将卤钨灯光源稳定半小时，调整积分时间为 10 ms 以获得足够的信号强度；采集并扣除暗背景信号，保存各个样品及空白溶剂的光谱数据；观察不同吸光度下谱图的区别；

选取 (C) 分子吸光度约为 0.5 的溶液，只开卤钨灯，测量吸收光谱；调整积分时间，同时打开卤钨灯和氙灯，再测量吸收光谱；比较两种光源所得谱图的区别。

2.2.4 测定各共轭分子的吸收光谱

配制其他各共轭分子的乙醇溶液，打开适当光源，测定各分子的紫外可见吸收光谱，记录室温为 294.95 K，样品池厚度为 10 mm。

3 数据与结果

3.1 实验数据处理与分析

3.1.1 光谱仪的标定

用氙灯对光谱仪进行标定；调整积分时间为 5 ms，扫描得到氙灯的发射谱图如图 3 中所示。从图 3 中可以看出，氙灯发射光谱有三个明显的特征峰，对照氙灯的参考发射光

谱图, 可知从右至左三个特征峰标准谱线的波长分别为 $\lambda = 656.06 \text{ nm}$ 、 $\lambda = 581.39 \text{ nm}$ 、 $\lambda = 485.82 \text{ nm}$, 将此波长与对应的像素值作图, 即可拟合得到光谱仪的 λ -index 关系。

在实际实验过程中, 因为实验分为两周进行, 且 ccd 的位置在实验过程中会有所变化, 因此需要反复进行标定。本实验中, 笔者小组共标定了三次, 分别对应 A2、A3、A4 的测定 (图 3,a, 图 4,a), 氘灯 + 卤钨灯的测定 (图 3,b, 图 4,a) 以及 A1、B1、B2 的测定 (图 3,c, 图 4,a), 其中第三次标定因为测量范围偏向紫外因此仅有 $\lambda = 485.82 \text{ nm}$ 和 $\lambda = 581.39 \text{ nm}$ 两个峰, 相应的输出在图 3 和表 1 中示出:

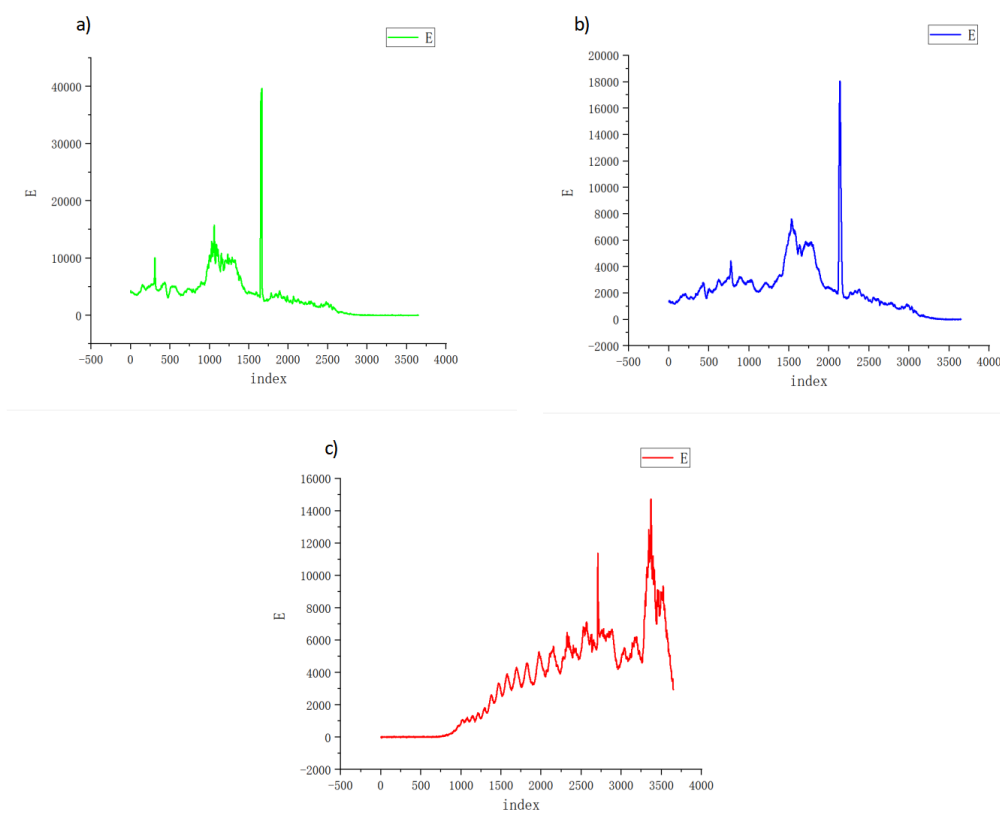


图 3 实验扫描氘灯发射谱图

Fig. 3 Experimental deuterium lamp emission spectrum

表 1 光谱仪 λ -index 数据

Table 1 Spectrometer λ -index data

编号	λ/nm	index1	index2	index3
1	485.82	728	307	2707
2	581.39	1529	1059	3370
3	656.06	2137	1664	None

利用表 1 数据作散点图如图 4 所示, 可见各点近似落在一条直线上; 对 λ -index 进行线

性拟合, 所得回归直线也示于图 4 中。拟合得到的回归直线表达式分别为:

$$\lambda_1/\text{nm} = -0.1208 \text{ index} + 397.57, R = 0.99993$$

$$\lambda_2/\text{nm} = -0.1255 \text{ index} + 447.65, R = 0.99997$$

$$\lambda_3/\text{nm} = -0.1441 \text{ index} + 95.61, R = 1$$

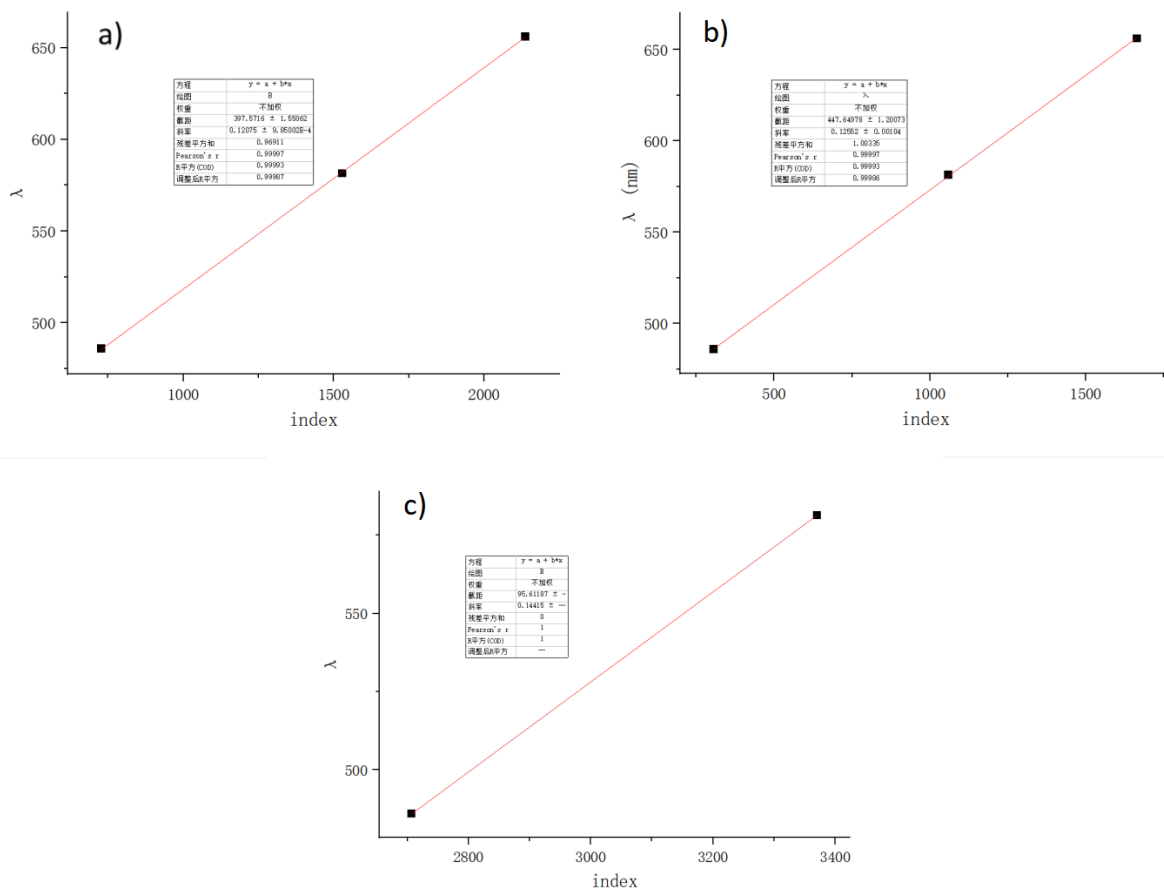


图 4 λ -index 关系图
Fig. 4 Correlation of λ -index

3.1.2 测定不同浓度溶液的吸收光谱

首先开启卤钨灯, 设定积分时间 10 s, 采集并扣除暗背景信号。实验室提供了 $0.5 \mu\text{mol/L}$, $1 \mu\text{mol/L}$, $5 \mu\text{mol/L}$, $10 \mu\text{mol/L}$, $20 \mu\text{mol/L}$, $50 \mu\text{mol/L}$ 的 A3 溶液。将各溶液放入样品池中, 测量吸收光谱, 各溶液的吸收光谱如图 5 所示:

保存各个样品的透过光强 I 及乙醇的透过光强 I_0 , 利用公式 $A = \lg(\frac{I_0}{I})$ 计算吸光度 A 与波长 λ 的关系, 结果示于图 6:

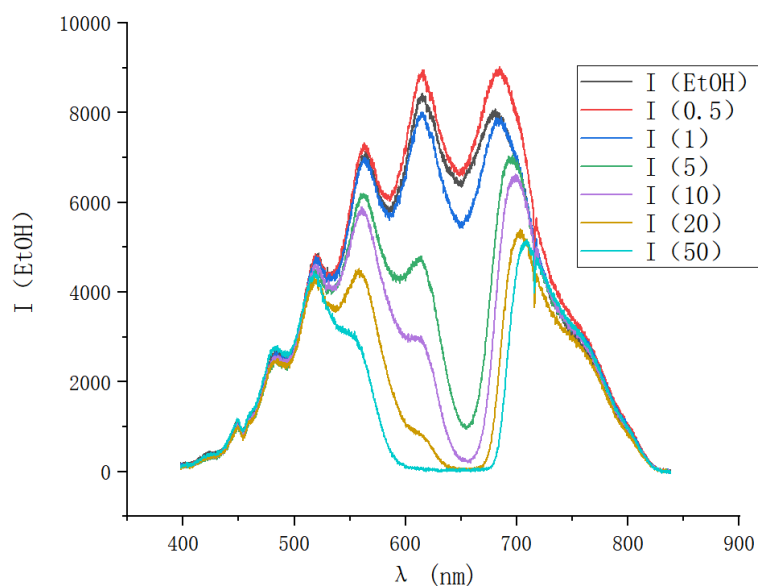


图 5 不同浓度溶液的吸收光谱

Fig. 5 CAbsorption spectra of solutions with different concentrations

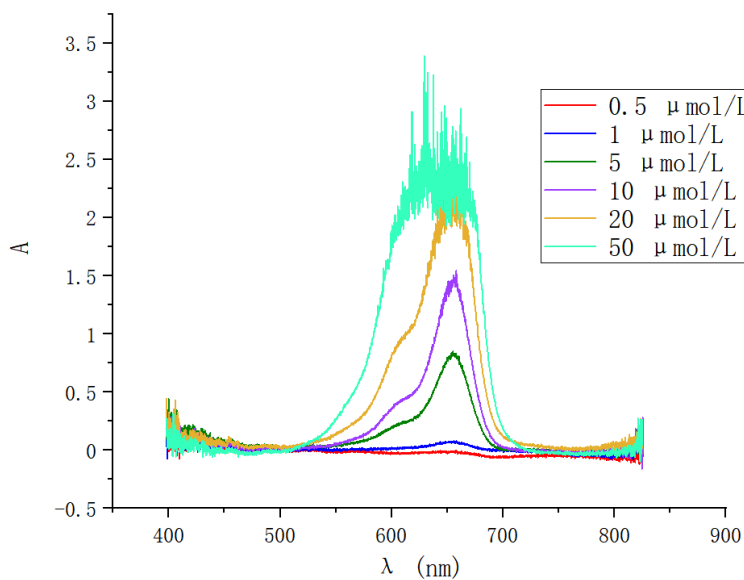


图 6 不同浓度溶液的吸光度曲线

Fig. 6 Absorption curves of solutions with different concentrations

可以看出，三条曲线的主吸收峰位置比较接近，均位于 652.0 nm 附近：从图 6 和图 5 可以注意到，在进行作图时我们舍弃了 850nm 之后的数据，这是因为在 850nm 之后，各溶液的光强均接近于 0，此时信噪比极低，噪声导致的曲线波动极大，且在实际实验中无法通

过简单地改变积分时间或对输出取平均值进行有效改善。

3.1.3 Lambert-Beer 定律的验证

从 3.1.2 中我们可以注意到,当溶液的浓度提高时,吸收峰的吸收强度增大,且吸收峰的位置不发生明显的变化,这与 Lambert-Beer 定律的预期相符。为了进一步探索 Lambert-Beer 定律的适用范围,我们对 c - A 进行线性拟合,如图 7 所示。

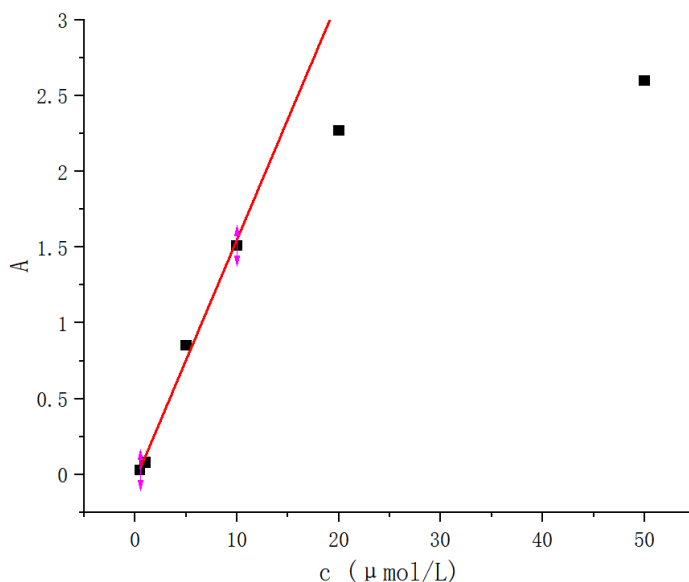


图 7 c - A 关系图

Fig. 7 Correlation of A - c

可以从图 6 看出,当浓度极小如 $0.5 \mu\text{mol/L}$ 时,此时浓度太低,吸光度太小,无法和噪声区分开,此时的吸光度没有意义。

而当浓度很大时,如 $50 \mu\text{mol/L}$ 时,从图 6 可以看出吸收峰的吸收强度并没有明显增大,而且吸收曲线变得很抽象,这有可能是因为仪器精度问题,也有可能是因为此时溶液的吸收峰已经接近饱和,无法再吸收更多的光子,因此吸收峰的吸收强度不再增大。整体上,当浓度出于 $1 \sim 10 \mu\text{mol/L}$ 时,吸收峰的吸收强度与浓度成线性关系,且吸收峰的位置不发生明显变化,这与 Lambert-Beer 定律的预期相符,因此我们认为 Lambert-Beer 定律在此浓度范围内成立。

3.1.4 不同光源下的吸收光谱

只开卤钨灯,设定积分时间为 10ms ,测定溶液吸光度曲线;再同时打开氙灯和卤钨灯,设定积分时间为 10ms ,再次测定溶液吸光度曲线,对比示于图 8 中。可以看出,使用氙灯 + 卤钨灯光源在 λ_{max} 处达到了更大的吸光度 A ,但使用卤钨灯光源时吸光度曲线更平滑,信

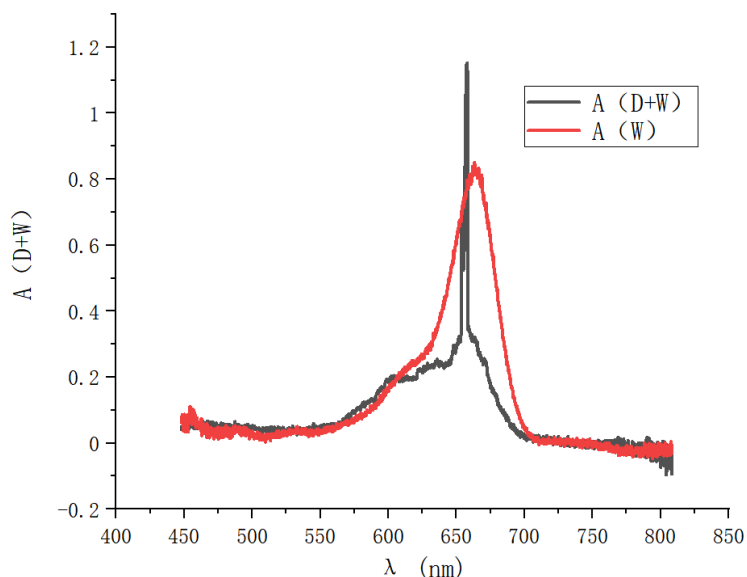


图 8 不同光源下 (A3) 溶液的吸收光谱

Fig. 8 Absorption spectrum of (A) solution under different light sources

噪比更低，并且基线在 0.00 附近，相比使用氙灯 + 卤钨灯光源得到了更合理的结果。在图 8 中，使用卤钨灯光源和使用氙灯 + 卤钨灯光源下两条曲线在 λ_{max} 处达到了不同的吸光度 A 值，该现象是令人费解的，考虑到 Lambert-Beer 定律

$$A = \varepsilon bc$$

表明吸光度与光源类型无关；另一个令人费解的现象是当使用氙灯 + 卤钨光源时吸光度曲线异常尖锐，我们认为这可能是因为 (A3) 的 λ_{max} 在 652.0 nm 附近，与氙灯 656.06 nm 处的特征峰非常接近，因此使用卤钨灯 + 氙灯混合光源时，在 λ_{max} 处将出现非常尖锐的吸收峰，而氙灯的光强又远强于卤钨灯，因此才会出现图 8 展示的一个尖锐的大峰加上一个平滑的小峰的结构。

笔者可以理解，使用氙灯 + 卤钨灯提升信噪比的尝试，但是我们认为这种尝试是失败的，因为使用氙灯 + 卤钨灯光源时，信噪比并没有明显提升，而且在 λ_{max} 处出现了异常的尖锐吸收峰。其根本原因是因为卤钨灯与氙灯的光强差距太大，若光强一致也许会有更好的效果。

3.1.5 各共轭分子的吸收光谱

根据各共轭分子溶液的结构大致估测各自 λ_{max} 范围，依此在测定吸收光谱的过程中，所有溶液均用卤钨灯光源，积分时间为 10 ms，测得各共轭分子的吸收光谱如图 9 所示。

这里要首先说明的是，由于实验时间以及 ccd 接受范围等因素，这一组溶液的测定并不是在同一时间完成的，仪器的具体位置也不尽相同，这也是为什么图 9 中各溶液的信噪比不一致的原因。图 9 是根据标定后的 λ 将多组图组合得到的，因此各曲线的起始和终止位置不尽相同，基线也不完全相同的。

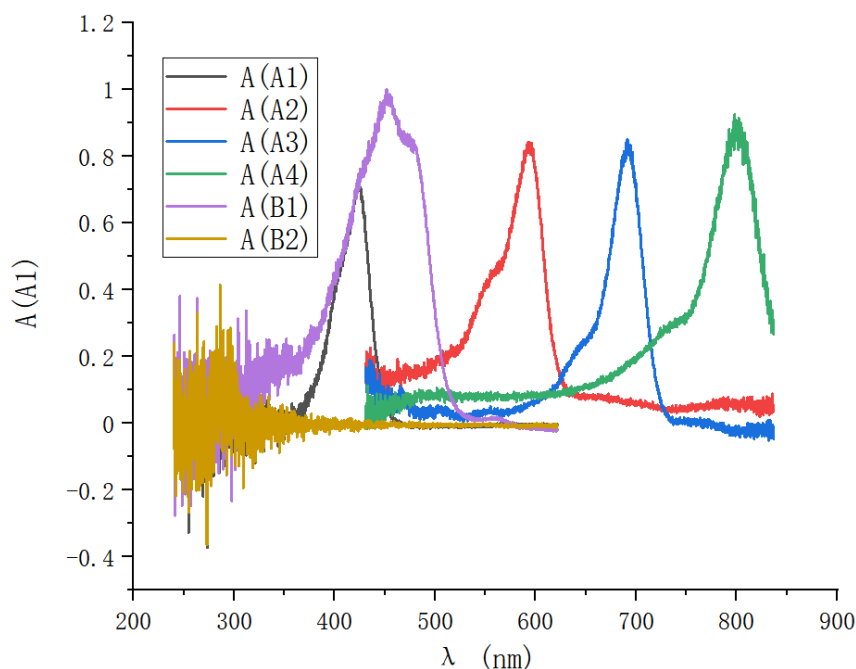


图 9 各共轭分子的吸收光谱

Fig. 9 Absorption spectra of various conjugated molecules

对图 9 使用 python matplotlib 的自动寻峰功能，可以找到每种分子对应的 λ_{max} ，结果如表 2 所示：

表 2 各共轭分子的最大吸收波长 λ_{max}

Table 2 Maximum absorption wavelength λ_{max} of various conjugated molecules

	A1	A2	A3	A4	B1	B2
λ/nm	424.42	563.72	652.25	761.87	451.94	NAN

其中我们不难注意到，因为卤钨灯在紫外的光强很弱，其在紫外区的信噪比极低，因此吸收在紫外区的分子如 A1、B1 的吸收曲线会受到很大的影响，而 B2 更是之没有观测到吸收峰。

因此我们又使用了氙灯光源，重新测量了 A1、B1 和 B2，测得各共轭分子的吸收光谱如图 10 所示。

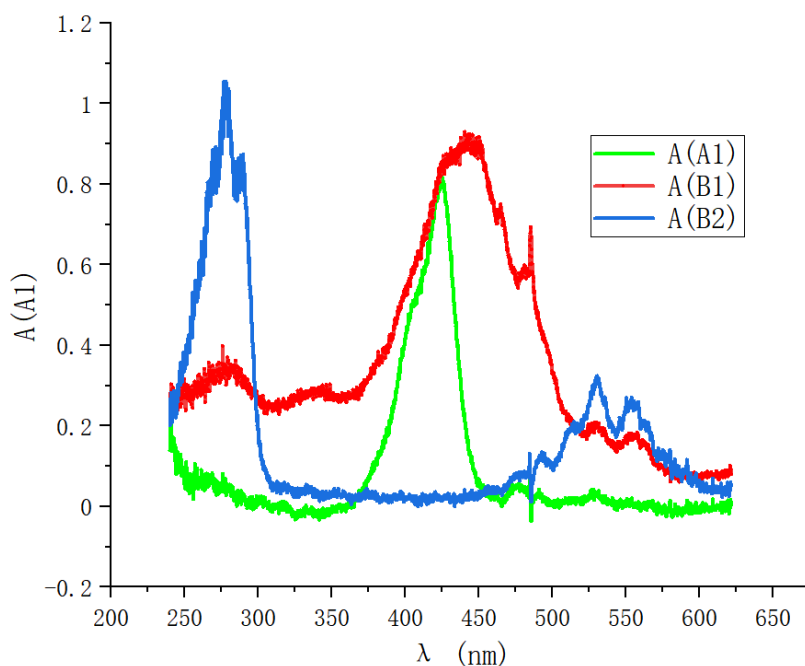


图 10 各共轭分子的吸收光谱

Fig. 10 Absorption spectra of various conjugated molecules

对图 10 使用 python matplotlib 的自动寻峰功能，可以找到每种分子对应的 λ_{max} ，结果如表 3 所示：

表 3 各共轭分子的最大吸收波长 λ_{max} Table 3 Maximum absorption wavelength λ_{max} of various conjugated molecules

	A1	B1	B2
λ/nm	424.56	441.41	277.96

可以注意到，换用氙灯后，A1、B1 和 B2 的吸收峰都有了明显的增强，信噪比也有了明显的提升，也成功观测到了 B2。但是即使如此，紫外区的信噪比依然较小，一个体现就是紫外区的基线有一个明显的偏移，这也是为什么图 10 中 A1、B1 和 B2 的基线起始不在 0.00 附近的原因。

3.2 计算与结果分析

3.2.1 Gaussian 理论计算

使用 GaussView 软件搭建实验中涉及的 6 个分子，先对分子进行结构优化，将优化后的分子结构作为输入，使用 PBE1PBE/6-311g(2d,p) 对 6 个分子进行 tddft 激发能计算；使用 GaussView 打开结果文件，在 Results/UV-Vis 中查看结果图谱。把理论计算结果与实验测得

结果加以比对, 计算两种方法得到的 λ_{max} 差值, 结果示于表 4。:

$$\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max,exp} - \lambda_{max,calc}$$

表 4 Gaussian 计算与实验测得 λ_{max} 的比较

Table 4 Comparison of λ_{max} obtained by Gaussian calculation and experiment

分子	$\lambda_{max,exp}/nm$	$\lambda_{max,calc}/nm$	$\Delta\lambda_{max}/nm$
(A1)	424.42	372.25	52.17
(A2)	563.72	449.89	113.83
(A3)	652.25	503.84	148.41
(A4)	761.87	552.86	209.01
(B1)	441.41	572.61	-131.20
(B2)	277.96	300.32	-22.36

根据表 4 可以看出, Gaussian 理论计算在预测本次实验的 6 个分子的吸收光谱上表现不甚理想, 大部分计算值与实验值有明显差别, 这可能是使用 Gaussian 基组对复杂分子进行计算时, 大量近似带来的不可忽视的误差导致的。

高斯计算所得的吸收光谱如图 11 所示:

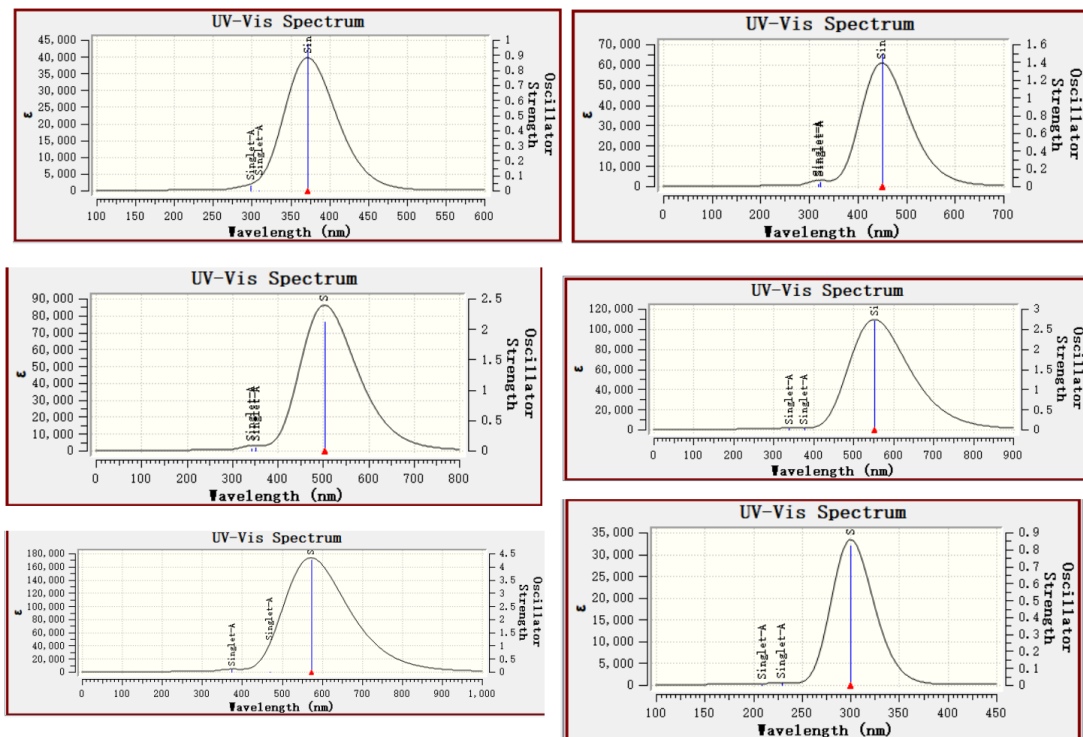


图 11 Gaussian 计算与实验测得 λ_{max} 的比较

Fig. 11 Comparison of λ_{max} obtained by Gaussian calculation and experiment

3.2.2 一维势阱模型的验证

查询 *Lange's Handbook of Chemistry* 获得各化学键的键长数据², 示于表 5。

表 5 各化学键的键长数据
Table 5 Bond length data of each chemical bond

化学键	键长 $l/\text{\AA}$	备注
C=C	1.336	共轭双键
C-C	1.426	共轭双键
C-C	1.395	芳环
C=N	1.320	共轭杂环
C-N	1.353	共轭杂环

根据一维势阱模型, 长度为 L 的势阱中, 量子数为 n 的电子能量为:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

吸收光子从 n 态跃迁到 $n+1$ 态, 光子能量等于能级差, 有:

$$\Delta E = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

故预测吸收光波长:

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{(2n+1)h}$$

根据表 5 数据和图 2 各分子结构, 估计一维势阱长度 L (这里 A 组分子计算从一端苯环到另一端苯环的距离, B 组分子计算共轭体系长度, 假设键角为 120°), 判断量子数 n , 用一维势阱模型计算最大吸收波长 $\lambda_{max, quant}$ (quant for quantum), 并与实验值 $\lambda_{max, exp}$ 对比, 相关数据示于表 6。

表 6 一维势阱模型计算 λ_{max}
Table 6 Calculation of λ_{max} via one-dimensional potential well model

分子	$\lambda_{max, exp}/\text{nm}$	n	$L/\text{\AA}$	$\lambda_{max, quant}/\text{nm}$
(A1)	424.42	9	12.54	272.9
(A2)	563.72	10	14.94	350.4
(A3)	652.25	11	17.33	430.5
(A4)	761.87	12	19.72	512.9
(B1)	441.41	10	23.91	898.0
(B2)	277.96	3	7.17	242.7

表 6 计算得到的数据与实验值差异异常大, 可能的原因一是势阱长度 L 的估计太过粗糙, 与真实值差距极大; 二是题中所提供的分子具有复杂的平面结构, 用一维势阱模型计算本身就是精确度很低的。

我们可以发现,对于共轭体系较小且没有苯环的分子(B2),一维势阱模型计算的结果与实验值相对比较接近,说明一维势阱模型对于该类简单的线性共轭分子是很好的近似;而对于复杂的、具有苯环的平面共轭分子,使用一维势阱模型进行估算会造成很大误差。

4 讨论与结论

4.1 实验讨论

4.1.1 杂质的探究

在测量 B1 和 B2 时,我们发现除了分子自身的吸收峰外,还有两个较强的吸收峰,其 λ_{max} 约为 530 nm 和 530 nm,如图 12 所示:

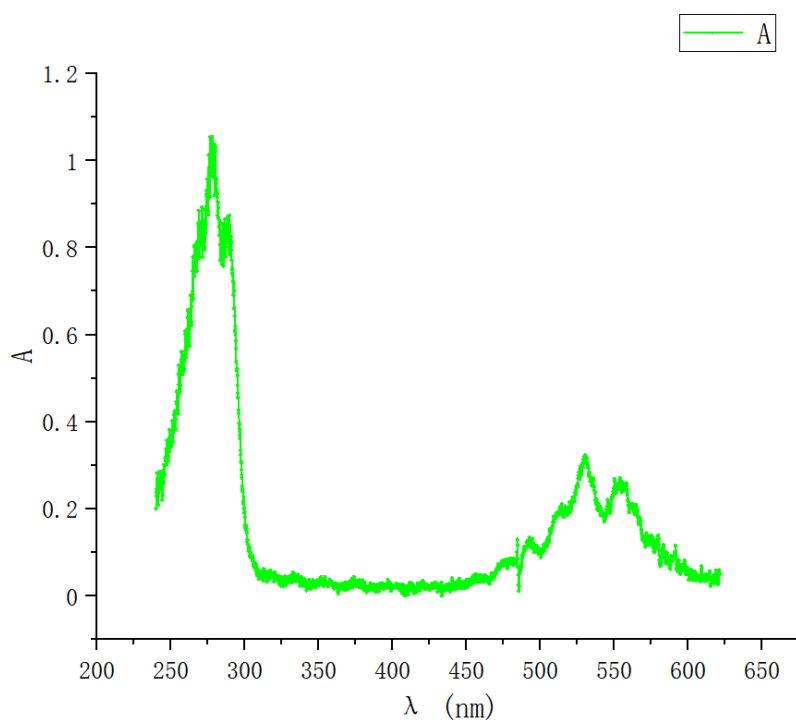


图 12 A3 分子的吸收光谱

Fig. 12 Absorption spectra of A3 molecules

起初我们人为这时单次实验的误差,但是在重复测量时,这两个峰的位置始终没有发生变化,我们认为这是因为溶液中存在杂质导致的。但是当我们使用更加专业的仪器测量吸光度时,这两个峰的位置并没有出现,因此我们认为这是因为我们自己组装的仪器存在某些问题,但横向对比其他组的数据,我们发现其他组的数据也存在这两个峰。

从吸收曲线(图 13)上,我们可以看到测量 B2 溶液时有明显的在 530 nm-530 nm 区间的吸收,这是在测量其他溶液时没有的现象。笔者不知道为什么会出现这种情况,希望可以在后续讨论等环节解答疑惑。

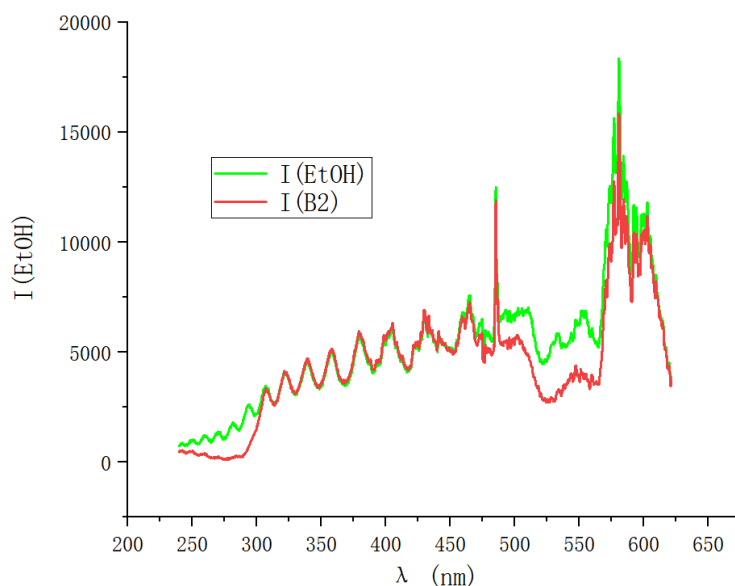


图 13 各共轭分子的吸收光谱

Fig. 13 Absorption spectra of various conjugated molecules

4.1.2 误差分析

本次实验中搭建了紫外可见光谱仪，对比了不同浓度和不同分子的吸收光谱，在 400 至 800 nm 的区间内，可以得到与商用光谱仪非常接近的数据，但还是存在一些步骤可能会引入误差，这里对可能引入误差的步骤进行分析：

1. 搭建仪器：本次实验中，我们使用的仪器是自己搭建的，因此在搭建仪器的过程中，很多地方无法做到绝对的精确，比如在搭建光路时光路不够直，光路上的镜子不够平整，光线不够平行等等，这些都会引入误差。
2. 标定仪器：在标定仪器时，我们使用的是氘灯，但是氘灯的光强并不是均匀的，ccd 的角度以及凹面镜的位置都会影响最终吸收到的光线。同时因为时间缘故，我们的实验分为两周进行，其间温度压强等环境因素都会发生变化，这些都会影响最终的结果。

4.2 实验结论

本实验利用实验室提供的器件自主搭建了紫外可见光谱仪，利用氘灯对光谱仪进行标定，确定了 λ -index 的线性换算关系。本次实验中搭建了紫外可见光谱仪，对比了不同浓度和不同分子的吸收光谱，在 400 800 nm 的区间内，可以得到与商用光谱仪非常接近的数据，但紫外区的信噪比还是偏低。用所搭建的光谱仪测定了同一物质不同浓度的溶液的吸收光谱，观察不同浓度下吸收光谱的差异。对比了氘灯光源和卤钨灯光源的区别，讨论了选取光源的依据。对所给的 6 个共轭分子的吸收光谱进行了测定，计算了各分子的摩尔消光系

数 ε 。利用 Gaussian 程序模拟和一维势阱模型对 6 个共轭分子的吸收光谱或最大吸收波长 λ_{max} 进行了计算, 比较了计算结果与实验结果的差异, 探讨了差异可能的原因。

5 Supporting Information

本实验所有的原始数据、高斯计算文件、shell 文件、python 代码、实验报告的 LaTeX 源代码均可在 https://github.com/wzhstat/Physical_Chemistry_Experiments 找到, 原始数据也会邮箱发送给助教。

参考文献

- [1] 北京大学化学与分子工程学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 2023.
- [2] John Aurie Dean et al. *Lange's handbook of chemistry*, volume 15. McGraw-Hill New York, 1992.
- [3] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.