

# 求解原子光谱线同位素位移的数学描述\*

宋耀祖

(中国科学院工程热物理研究所)

夏学江

(清华大学物理系)

## 提 要

本文介绍了具有同位素位移效应的原子光谱线经扫描式平面法布里-珀罗干涉仪(SFPI)后, 所获得的实验线型的卷积形式。首次报道了利用九参数高斯迭代——最小二乘拟合的退卷积处理方法及其计算程序。由此可获得同位素效应的光谱线位移量、同位素的丰度比及其光谱线的洛仑兹宽度与多普勒宽度。

传统的气压扫描式法布里-珀罗干涉仪(简称SFPI)虽能以高分辨率测量光谱线的同位素位移(实验装置如图1所示)。并已在许多文献中使用了该测量方法<sup>[1~4]</sup>。但都只适于同位素位移量大于谱线宽度的情况。利用SFPI在一个自由光谱区内获得的两个(或多个)峰值来测量同位素的位移量, 如图2(a)所示。若同位素位移量小于谱线宽度, 由于实验线型不再具有双峰(或多个峰), 这时就无法获得同位素位移大小, 如图2(b)所示。下面我们首次报道利用九参数高斯迭代——最小二乘拟合的退卷积处理方法, 就可获得该情况下同位素的位移量。同时还可获得这两种同位素的丰度比及光谱线的洛仑兹宽度与多普勒宽度。利用电子计算机处理这一问题不仅速度快, 而且还能给出该情况下原子光谱线型的定量精确描述。

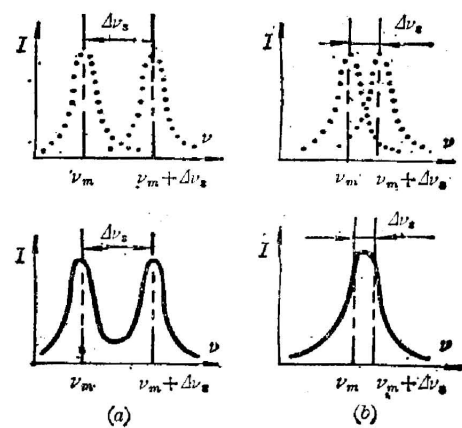


图2 同位素位移的原子光谱线型示意图  
Fig. 2 Diagrams showing atomic spectral profiles with isotopic shifts  
(a) The isotope shift is larger than the profile width of single atom  
(b) The isotope shift is smaller than the profile width of single atom  
( $\Delta\nu_s$ : magnitude of isotope shift; dotted curves-theoretical results; solid curves-experimental results)

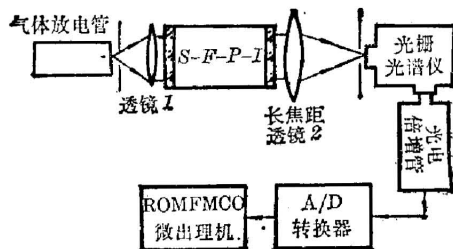


图1 测量原子光谱线同位素位移的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement of isotope shift in atomic spectral profile

收稿日期: 1984年8月31日; 收到修改稿日期: 1985年3月5日

\* 本文曾于1984年7月在“第二届全国基础光学学术报告会”(黑龙江省镜泊湖)上宣读。

## 一、实验线型的数学表达形式

众所周知,大多数情况下原子的光谱线型呈现综合展宽线型。且可以用如下的 Vogit 线型函数  $f_V(\nu_m, \nu)$  来表示<sup>[5]</sup>:

$$\left. \begin{aligned} f_V(\nu_m, \nu) &= \int_{-\infty}^{\infty} f_D(\nu_m, \nu_0) \cdot f_L(\nu_0, \nu) d\nu_0, \\ f_D(\nu_m, \nu_0) &= (1/\Delta\nu_D) \sqrt{\ln 2/\pi} \cdot \exp\{- (\ln 2) \cdot ([\nu_0 - \nu_m]/\Delta\nu_D)^2\}, \\ f_L(\nu_0, \nu) &= \Delta\nu_L/\pi [(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2]. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$f_D$  为谱线的多普勒展宽分量,  $f_L$  为谱线的均匀展宽(洛仑兹型)分量,  $\nu_m$  为 Vogit 线型的中心频率,  $\nu_0$  为发光原子的中心频率(即洛仑兹线型的中心频率)。 $\Delta\nu_D$  和  $\Delta\nu_L$  分别是光谱线的多普勒宽度与洛仑兹宽度。

平面法布里-珀罗干涉仪(FPI)的仪器线型  $f_{F-P}$  可以用爱里(Airy)函数来表示(设FPI的腔长为  $l_i$ ):

$$f_{F-P} = T^2/[1 - 2R \cos \delta + R^2],$$

其中  $\delta = 4\pi \cdot n \cdot l_i/\lambda = 4\pi\nu \cdot n \cdot l_i/c$ 。 $n$  为介质的折射率。经简单换算就可得到以 FPI 谐振频率  $\nu_i$  为中心的仪器线型表达式:

$$f_{F-P}(\nu_i, \nu) = T^2/\{1 - 2R \cos [2\pi(\nu - \nu_i)/\Delta\nu_i] + R^2\}, \quad (2)$$

其中  $R, T$  分别是 FPI 反射镜的反射率与透射率。 $\Delta\nu_i = c/2nl_i$  是 FPI 的自由光谱区。因此一束入射光强为  $I_0$ , 具有 Vogit 线型的原子光谱线经 SFPI 后, 透射光强  $I$  的实验线型的数学形式(即光谱线型与仪器线型的卷积表达式)为:

$$I(\nu_m, \nu_i) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0 f_V(\nu_m, \nu) f_{F-P}(\nu_i, \nu) d\nu, \quad (3)$$

将(1)、(2)式代入(3)式, 经计算得<sup>[6,7]</sup>:

$$I(Z) = A \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (Re^{-L})^n \exp(-n^2 D^2/4) \cos nZ \right],$$

其中参数  $L, D$ , 自变量  $Z$  分别为:

$$\begin{aligned} L &= \pi \Delta\nu_L/\Delta\nu_i; \quad D = \pi \Delta\nu_D/(\sqrt{\ln 2} \Delta\nu_i); \quad Z = 2\pi(\nu_m - \nu_i)/\Delta\nu_i; \\ A &= I_0 T^2/(1 + R), \end{aligned} \quad (4)$$

若原子光谱线中同时存在着两种不同同位素原子发出的光, 它们之间的位移量为  $\Delta\nu_s$ , 那么由于不同原子的发光不满足相干条件, 总的光强应是两种原子单独发光强度的代数和。因而经 SFPI 后的透射光强(即实验光谱线型)可以用下式表示:

$$\begin{aligned} I(Z) &= A_1 \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (Re^{-L_1})^n \cdot \exp(-n^2 D_1^2/4) \cdot \cos nZ \right] \\ &+ A_2 \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (Re^{-L_2})^n \cdot \exp(-n^2 D_2^2/4) \cdot \cos nZ' \right], \end{aligned} \quad (5)$$

其中  $L_1, L_2, D_1, D_2$  的定义均与(4)式相同, 分别代表两种同位素原子的谱线宽度参数。 $Z'$  为:

$$Z' = 2\pi \cdot [(\nu_m + \Delta\nu_s) - \nu_i]/\Delta\nu_i = [2\pi \cdot (\nu_m - \nu_i)/\Delta\nu_i] + [2\pi \cdot \Delta\nu_s/\Delta\nu_i] = Z + \Delta Z$$

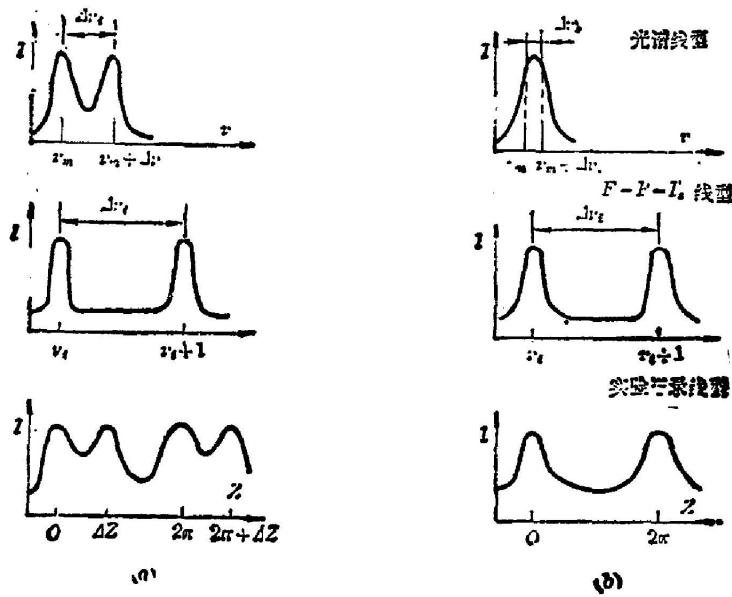


图3 光谱线型、F-P干涉仪仪器线型和实验记录线型示意图  
 Fig. 3 Diagrams showing spectral profiles, F-P-I's profiles and experimental profiles

(a) The isotope shift is larger than the profile width of single atom  
 (b) The isotope shift is smaller than the profile width of single atom

(5)式中的  $A_1, A_2$  之比  $A_1/A_2 = A_R$  可反映两同位素原子发光强度之比(即反映了两同位素的丰度比)。图3给出了光谱线型、仪器线型与实验线型之间的相互关系。若同位素位移量大于谱线宽度,则实验线型如图3(a)所示。反之如图3(b)所示。

## 二、九参数高斯迭代-最小二乘拟合退卷积的处理方法

利用九参数高斯迭代-最小二乘拟合方法,从实验线型(图3所示)所提供的光强分布值中通过最小二乘拟合可以获得一条与该实验曲线误差最小的理论曲线,并获得该理论曲线的各参数值  $A_1, A_2, L_1, L_2, D_1, D_2, \Delta\nu_0$ 。设实验曲线的  $N$  个测量值用  $Y(I)$  表示,  $I=1, 2, \dots, N$ 。与此相应的最小二乘拟合曲线的理论值用  $Y_T(I) = Y_T(I, A_1, A_2, L_1, L_2, D_1, D_2, \Delta\nu_0)$  表示,  $I=1, 2, \dots, N$ 。为叙述方便起见,上述各参数  $A_1, A_2, L_1, L_2, D_1, D_2, \Delta\nu_0$  分别用  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_7$  表示,则:

$$Y_T(I) = Y_T(I, a_1, a_2, a_3, \dots, a_7), \quad I=1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

最小二乘拟合曲线  $Y_T(I)$  与实验曲线  $Y(I)$  之差的加权平方和为:

$$S = \sum_{I=1}^N W(I) \cdot [Y(I) - Y_T(I)]^2. \quad (7)$$

引入统计权重因子  $W(I)$  是为了尽量减小数据测量误差对拟合结果的影响<sup>[8]</sup>。

将(6)式在待拟合参数点(用下标零表示)按多元台劳级数展开,并取一级近似,则:

$$Y_T(I) = Y_{T_0}(I, a_1, a_2, \dots, a_7) + [\partial Y_T(I)/\partial a_1]_0 \cdot \Delta a_1 + [\partial Y_T(I)/\partial a_2]_0 \cdot \Delta a_2 + \dots + [\partial Y_T(I)/\partial a_7]_0 \cdot \Delta a_7. \quad (8)$$

将(8)式代入(7)式,则有:

$$S = \sum_{I=1}^N W(I) \cdot \{Y(I) - Y_{T_0}(I, a_1, a_2, \dots, a_7) - [\partial Y_T(I)/\partial a_1]_0 \cdot \Delta a_1 - \dots - [\partial Y_T(I)/\partial a_7]_0 \cdot \Delta a_7\}^2。$$

利用最小二乘原理,则有:

$$\begin{aligned} \partial S / \partial \Delta a_1 = 0 &= \sum_{I=1}^N W(I) \cdot \{Y(I) - Y_{T_0}(I) - [\partial Y_T(I)/\partial a_1]_0 \cdot \Delta a_1 - \dots - [\partial Y_T(I)/\partial a_7]_0 \cdot \Delta a_7\} \cdot (-2) \cdot [\partial Y_T(I)/\partial a_1]_0, \\ &\vdots \\ \partial S / \partial \Delta a_7 = 0 &= \sum_{I=1}^N W(I) \cdot \{Y(I) - Y_{T_0}(I) - [\partial Y_T(I)/\partial a_1]_0 \cdot \Delta a_1 - \dots - [\partial Y_T(I)/\partial a_7]_0 \cdot \Delta a_7\} \cdot (-2) \cdot [\partial Y_T(I)/\partial a_7]_0。 \end{aligned} \quad (9)$$

由(9)式所示的七元联立线性方程组可以用如下简单的矩阵方程来表示:

$$Q = S \otimes U, \quad (10)$$

其中矩阵  $Q$ 、 $S$ 、 $U$  分别为:

$$Q = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_7 \end{bmatrix}, \quad S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{17} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{27} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{71} & S_{72} & \dots & S_{77} \end{bmatrix}, \quad U = \begin{bmatrix} \Delta a_1 \\ \Delta a_2 \\ \vdots \\ \Delta a_7 \end{bmatrix}。$$

相应的矩阵元分别为:

$$\begin{aligned} Q_i &= \sum_{I=1}^N W(I) \cdot [\partial Y_T(I)/\partial a_i]_0 \cdot [Y(I) - Y_{T_0}(I)], \quad (1 \leq i \leq 7); \\ S_{ij} &= \sum_{I=1}^N W(I) \cdot [\partial Y_T(I)/\partial a_i]_0 \cdot [\partial Y_T(I)/\partial a_j]_0, \quad (1 \leq i \leq 7; 1 \leq j \leq 7)。 \end{aligned}$$

由(10)式可得:  $S^{-1} \otimes Q = S^{-1} \otimes S \otimes U$ 。其中  $S^{-1}$  是  $S$  矩阵的逆矩阵。即:

$$U = S^{-1} \otimes Q。 \quad (11)$$

求解时,首先设置一组初始拟合参数  $a_1, a_2, \dots, a_7$ , 然后利用(11)式的矩阵方程获得  $\Delta a_1, \Delta a_2, \dots, \Delta a_7$  的值。再利用高斯迭代的原理<sup>[8]</sup>, 经反复迭代, 可使  $\Delta a_1, \Delta a_2, \dots, \Delta a_7$  小于事先给定的拟合精度(如拟合精度可以设为  $10^{-5}$ )。从而即可获得满足最小二乘的拟合参数  $a_1, a_2, \dots, a_7$  (即  $A_1, A_2, L_1, L_2, D_1, D_2, \Delta \nu_s$  的值)。进一步利用(4)式就可以求得同位素的丰度比  $A_R = A_1/A_2$ , 同位素的位移量  $\Delta \nu_s$ , 以及谱线的洛仑兹宽度  $\Delta \nu_{L_1}, \Delta \nu_{L_2}$  与多普勒宽度  $\Delta \nu_{D_1}, \Delta \nu_{D_2}$ 。

对实际的实验数据进行拟合时,还应考虑 SFPI 的扫描频率  $F$  以及扫描开始位置的初始相位  $\varphi$ 。因此对实验曲线的真正拟合形式应该用九参数的表达式如下:

$$\begin{aligned} I(Z) &= A_1 \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (Re^{-L_1})^n \exp(-n^2 D_1^2/4) \cos[n(FZ + \varphi)] \right\} \\ &+ A_2 \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (Re^{-L_2})^n \exp(-n^2 D_2^2/4) \cos[n(FZ' + \varphi)] \right\}。 \end{aligned} \quad (12)$$

对它的处理方法与上述七参数时相同。

利用上述数据处理方法计算所得的各测量参数的准确度依赖于实验线型是否可以用理

论表达式(12)来描述。即所采集的实验数据  $Y(I)$  与理论曲线(12)式的离散程度越小,则由此方法计算所得的各测量参数的准确度也就越高。实验数据的这种离散程度不仅与实验对象有关(如实际的原子光谱线型是否完全可以用 Vogit 线型函数来表示),而且还与实验仪器的性能及实验操作技能有关(如实际的 FPI 的线型可能不是严格的爱里函数<sup>[9]</sup>;光路调整并非处于最佳状态;电子信号处理器所引入的噪声;A/D 变换器的非线性效应等)。文献[8]讨论了利用高斯迭代-最小二乘拟合方法时,各测量参数准确度的估算方法。简单来说,(11)式中逆矩阵  $S^{-1}$  对角元素的均方根就代表了各测量参数的测量误差(即标准差<sup>[8]</sup>)。

除此之外,该方法还提供了如下的判据:

$$S_{\text{lim}} = (N/N-2) \sum_{I=2}^{N-1} W(I) \{Y(I) - 0.5[Y(I-1) + Y(I+1)]\}^2. \quad (13)$$

当理论拟合值与实验值之差的加权平方和  $S$ (见(7)式)小于该判据  $S_{\text{lim}}$  时,表明该实验曲线用此理论表达式来表示是合理的,至少是一个很好的近似。反之,则表明实验曲线用此理论表达式有较大的误差<sup>[8]</sup>。显然,在这种情况下,各拟合参数的测量值是无效的。借助于这一原理,可以通过实验获得该计算方法所能测量到的同位素位移量的最小值。

我们已在计算机上对上述方法进行了模拟试验。即首先假设一组已知条件  $A_1, A_2, L_1, L_2, D_1, D_2, \Delta\nu_s, F, \varphi$ , 并由计算机模拟出一条实验曲线。然后利用上述方法对此模拟曲线进行数据处理。试验表明,经拟合的各参数值与模拟时所用的已知条件是完全一致的。

图4给出了用九参数高斯迭代-最小二乘拟合求解同位素位移量及其谱线参数的计算程序框图。

从理论上说只要选用更多的拟合参数就可以获得三种以上同位素原子光谱线的位移量和相应的谱线参数。

该方法的主要优点乃是由于数据处理时已考虑了 FPI 的仪器线型。因此对 FPI 反射率的要求较低。这样不仅可以有效地解决提高 FPI 仪器分辨率与透射光强下降的矛盾,而且还扩展了可测参数的范围,提高了所测参数的精度。

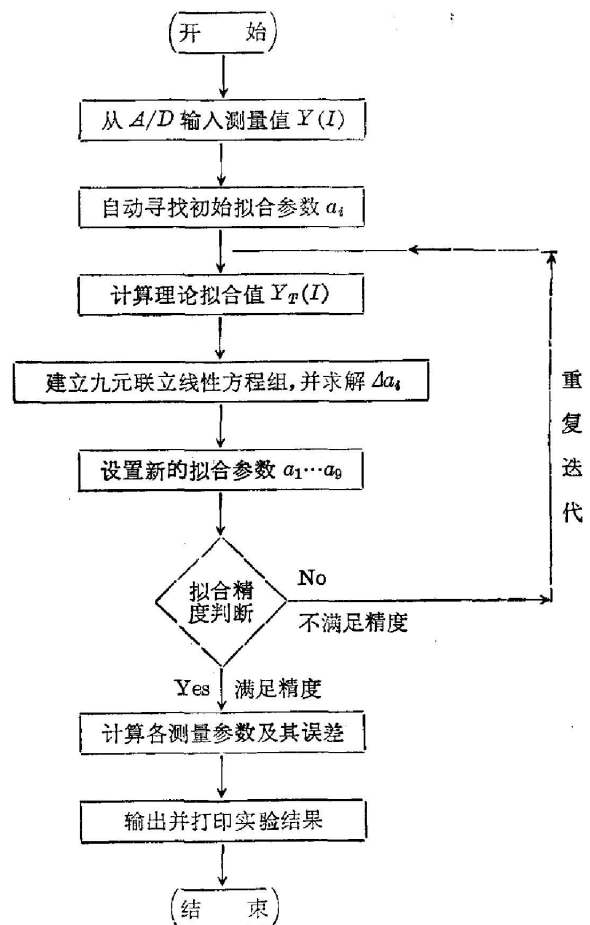


图4 确定原子光谱线同位素位移的计算程序框图

Fig. 4 Flow chart of computer program for determining isotope shifts in atomic spectral profiles

## 参 考 文 献

- [1] S. T. Detal; *Proc. R. Soc.*, 1973, **A332**, No. 1588 (Feb), 129.
- [2] D. N. Stacey *et al.*; *J. Phys.*, 1974, **E7**, No. 5 (May), 405.
- [3] A. T. Doble *et al.*; *J. Phys.*, 1974, **B7**, No. 1 (Jan), 26.
- [4] P. E. G. Baird *et al.*; *Proc. R. Soc. London*, 1974, **A341**, No. 1626 (Dec), 399.
- [5] H. G. Kuhn; *Atomic Spectral*, (Longmans, London, 1961), 390.
- [6] E. A. Ballik; *Applied Optics*, 1966, **5**, No. 1 (Jan), 170.
- [7] 宋耀祖等;《中国激光》, 1984, **11**, No. 9 (Sep), 554.
- [8] W. R. Bennett Jr; *Scientific and Engineering Problem Solving with the Computer*, (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1976), 321, 322, 323.
- [9] M. Platasa *et al.*; *Optics and Laser Technology*, 1983, **15**, No. 4 (Aug), 209.

## Evaluation of isotope shifts in atomic spectral profiles from profiles of Fabry-Perot interferograms

SONG YAOZU

(*Institute of Engineering Thermophysics, Academia Sinica*)

XIA XUEJIANG

(*Department of Physics, Tsinghua University*)

(Received 31 August 1984; revised 5 March 1985)

### Abstract

In this paper a convolution form of atomic spectral profiles having isotope shifts transformed by a scanning planar Fabry-Perot interferometer (SFPI) is presented. The method and corresponding code of deconvolution of the spectral line profile obtained by SFPI are proposed and are characterized by using the nine-parameter Gauss iteration of the least squares fitting for the first time. By this method the magnitude of isotope shift, isotope abundance ratio, Lorentz width and Doppler width of the spectral profile can be deduced.