

# 速度调制激光光谱线型的研究\*

高 晖<sup>1)†</sup> 刘煜炎<sup>2)‡</sup> 林洁丽<sup>2)</sup> 石 兢<sup>1)</sup> 熊贵光<sup>1)</sup> 张哲华<sup>1)</sup> 田德诚<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 武汉大学物理系, 武汉 430072)

<sup>2)</sup> 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430071)

<sup>3)</sup> 华东师范大学物理系, 上海 200063)

(2000 年 12 月 24 日收到, 2001 年 2 月 23 日收到修改稿)

考虑了速度调制光谱实验中气体分子碰撞所引起的压力增宽对谱线线型的影响, 对已有的速度调制光谱的理论进行了修正, 并用新的理论对所得到的实验谱线进行了精密仿真. 结果表明, 修正后的理论与实验结果完全符合, 在研究分子离子的碰撞动力学以及进行谱线的高精细分辨等方面将具有广阔的应用前景.

关键词: 速度调制激光光谱, Voigt 线型, Gaussian 线型, Lorentzian 线型, 压力增宽

PACC: 3320E, 3370, 3410, 3580

## 1 引 言

分子离子是自然界中广泛存在的重要的物质形态, 长期以来一直是光谱研究的热点和难点. 速度调制激光光谱技术能够有选择性地探测分子离子, 具有很高的灵敏度和分辨率, 因而是研究分子离子的理想手段<sup>[1]</sup>.

在速度调制激光光谱的研究中, 长期以来人们一直关注谱线的中心频率, 而对于谱线强度、线型的研究重视程度不够. 事实上, 研究谱线的强度以及线型不仅能够得到有关分子结构、物质温度和介质中分子碰撞的信息, 而且对于精确确定谱线的中心频率, 具有十分关键的作用. 另一方面, 分子离子是星际空间中广泛存在的物质形态, 并且有可能在星际空间的物理化学过程中起着主导作用, 研究分子离子的碰撞过程, 对于研究星际空间的各种物理化学现象以及宇宙的演化, 具有极其重要的意义. 这些信息, 均可以通过研究谱线的线型而获得.

然而, 在已有的速度调制激光光谱的理论中, 通常认为谱线的线型为多普勒线型, 忽略了压力增宽对谱线线型的影响<sup>[2,3]</sup>. 这种处理固然能够简化理论, 使得我们能够方便地对理论进行各种近似处理, 却丢失了谱线线型中所表达的有关分子碰撞动力学方面的重要信息. 另外, 忽略压力增宽, 也对精确测

量谱线的中心频率产生重大影响. 为此, 考虑分子碰撞对谱线线型的影响, 是速度调制激光光谱理论发展完善的重要方向.

本文考虑了速度调制光谱实验中气体分子碰撞所引起的压力增宽对谱线线型的影响, 对已有的速度调制激光光谱的理论进行了修正, 并用新的理论对我们得到的  $N_2^+$  的速度调制激光光谱谱线进行了精密仿真. 结果表明, 修正后的理论与实验结果完全符合, 在研究分子离子的碰撞动力学方面以及进行谱线的精细分辨等方面将具有重要的应用前景.

## 2 速度调制激光光谱理论

速度调制激光光谱的基本原理是: 带电粒子在交变电场的作用下速度发生交替变化, 导致其谱线的表观中心频率发生交替的红移和蓝移, 从而对入射激光的吸收也发生交替的变化, 通过锁相放大技术把这种变化检测出来, 就得到分子的吸收光谱.

在外加交变电场的作用下, 离子的运动速度发生交替的变化, 假设外电场  $E$  的变化方式如下式:

$$E = E_0 \sin(\omega t), \quad (1)$$

式中  $E_0$  为电场的振幅, 则离子运动的速度变化如下<sup>[4]</sup>:

$$V = KE_0 \sin(\omega t), \quad (2)$$

\* 波谱与原子分子物理国家重点实验室基金(批准号: T152011)资助的课题.

† 通讯联系人.

式中  $K$  为离子的迁移率,  $\omega$  为放电频率.

由于多普勒效应, 分子的表现中心频率也发生交替的变化. 在粒子的运动速度远小于光速的条件下:

$$\Delta\nu = \nu'_0 - \nu_0 \approx \nu_0 \frac{V}{c} = \frac{\nu_0 KE_0}{c} \sin(\omega t), \quad (3)$$

式中  $\nu'_0$  为分子的表现中心频率,  $\nu_0$  为分子离子在零场下的中心频率,  $c$  为光速.

当激光在介质中传播时, 介质对激光的吸收满足 Lambert-Beer 定理

$$I = I_0 e^{-\alpha(\nu, \nu'_0)L}, \quad (4)$$

式中  $\alpha(\nu, \nu'_0)$  为介质分子对特定频率激光的吸收系数,  $L$  为参与吸收的介质的长度,

$$\alpha(\nu, \nu'_0) = \rho(t) \alpha_0 f(\nu, \nu'_0), \quad (5)$$

式中  $\rho(t)$  为激光通过介质的路径上单位长度内的粒子数,  $\alpha_0$  为只与介质有关的常数,  $f(\nu, \nu'_0)$  为分子吸收谱线的线型函数. 为简化理论, 假设离子的寿命远小于调制周期, 并且离子的浓度随着外加电场的变化而同步变化, 此时, 有下式成立:

$$\rho(t) = \rho_0 |\sin(\omega t)|. \quad (6)$$

在介质的吸收很小时 (4) 式可以近似写为下式:

$$I = I_0 (1 - \alpha(\nu, \nu'_0)L). \quad (7)$$

当激光通过介质后, 由探头探测到的信号经由锁相放大器进行同频鉴相, 根据锁相放大器的工作原理, 得到的信号可由下式表示:

$$S_{1f} = C_m \int_0^T I \sin(\omega t) dt, \quad (8)$$

式中  $S_{1f}$  为通过锁相放大器一倍频鉴相得到的信号,  $C_m$  为仪器因子, 它与探头的响应以及锁相放大器的前置放大器的放大倍数有关.  $T$  为辉光放电的周期.

将 (5)(6)(7) 式代入 (8) 式可得到

$$S_{1f} = -C_m \rho_0 \alpha_0 \int_0^T |\sin(\omega t)| f(\nu, \nu'_0) \sin(\omega t) dt. \quad (9)$$

在多普勒加宽占主导地位的系统, 可以忽略压力增宽的影响, 因而上式中  $f(\nu, \nu'_0)$  为 Gaussian 线型函数  $f_G(\nu, \nu'_0)$ ; 在均匀加宽占统治地位的系统, 则可以忽略多普勒加宽的影响, 上式中  $f(\nu, \nu'_0)$  为 Lorentzian 线型函数  $f_L(\nu, \nu'_0)$ ; 通常情况下, 谱线的线型为 Gaussian 线型和 Lorentzian 线型的混合线型, 因而谱线的线型函数由下式给出<sup>[5]</sup>:

$$f(\nu, \nu'_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_G(\nu, \nu'_0) f_L(\nu - \nu', \nu'_0) d\nu'$$

$$= \frac{\sqrt{\ln 2/\pi}}{\Delta\nu_D} K(x, y), \quad (10)$$

式中  $\Delta\nu_D$  为多普勒线宽,  $K(x, y)$  为 Voigt 函数,

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{(x-t)^2 + y^2} dt, \quad (11)$$

式中

$$x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu'_0}{\Delta\nu_D}, \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_D}{\Delta\nu_L}, \quad (12)$$

式中  $\Delta\nu_L$  为 Lorentzian 线宽, 与气体的压强成正比,  $\Delta\nu_D$  主要由分子的平动温度决定. 将 (3)(10), (11) 式代入 (9) 式, 并进行化简, 可以得到锁相放大器的输出信号满足如下表达式:

$$S_{1f} = -\frac{C}{\Delta\nu_D} \int_0^{2\pi} \sin\theta |\sin\theta| K(x, y) d\theta, \quad (13)$$

式中

$$C = \sqrt{\ln 2/\pi} C_m \rho_0 \alpha_0 / \omega, \quad \theta = \omega t. \quad (14)$$

(9) 和 (12) 式中,  $\nu'_0$  由 (3) 式确定.

根据 (13) 式, 我们可以采用数值方法对实验谱线进行仿真, 以获取有关的实验参量, 研究分子结构以及相关的动力学过程.

### 3 $N_2^+$ 的速度调制激光光谱及谱线仿真

我们用自制的速度调制激光光谱仪测量了  $N_2^+ A_2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(2, 0)$  带跃迁谱线. 关于谱仪的详细描述可见文献 [6, 7]. 实验中所用的激光光源为氙离子激光抽运的连续波钛宝石激光器 (Ti:sapphire 899-29). 气体样品为流动的氮气与氦气的混合气体, 在氦气与氮气混合气体的辉光放电中, 很难观察到  $N_2^+$  的信号. 氮气与氦气的混合气体的总气压约为  $1.33 \times 10^3$  Pa. 在这一气压下, 谱线加宽方式为混合增宽. 实验中, 为了增强谱线的信噪比, 采用了两束激光相向通过样品池, 然后进行差分的方法. 最终我们获取的谱线的最佳信噪比优于 500:1. 我们选取了  $P_{21}(12), Q_{22}(12), R_{11}(8), R_{11}(10), R_{11}(9)$  这 5 条比较靠近的谱线作为谱线仿真的对象. 选取这几条谱线基于以下几个原因: 首先, 这几条谱线的强度较强, 信号的信噪比很高, 因而在谱线仿真的过程中噪音的影响较小; 其次, 这几条谱线位置十分靠近, 谱线有相当程度的重叠, 在进行谱线精密仿真时, 可以比较清楚的看出拟合结果的优劣, 而对于单条谱线, 由于缺乏足够的参照物, 谱线拟合的好坏难

以明确进行比较,第三,由于这几条谱线有相当程度的重叠,因而用根据本理论编制的程序进行谱线精密仿真,有力地检验了本程序在进行谱线精细分辨方面的能力。

在应用(13)式进行谱线的精密仿真时,数值计算的工作量主要由 Voigt 函数  $K(x, y)$  的计算决定。本程序采用由 Humlicek 等<sup>[8]</sup>发展的矢量化算法计算 Voigt 函数,可以大大减小计算量,提高计算效率,并且具有很高的计算精度。在程序中(13)式中对  $\theta$  的积分采用 Gauss 积分,使得计算效率得到了很大的提高。非线性最小二乘拟合程序则采用 Levenberg-Marquardt 算法。本程序既可以对单一谱线进行精密仿真,也可以同时对多条谱线进行处理。对于单一一条谱线,拟合的参量有谱线中心频率、多普勒线宽、Lorentzian 线宽,调制幅度、谱线强度以及谱线基线的偏移量。对于多条谱线的拟合,所有谱线的调制幅度、多普勒线宽、Lorentzian 线宽以及谱线基线的偏移量等参量均可合并为相应的统一的参量。因而对于多条谱线的拟合,总共有  $2n + 4$  个参量,其中  $n$  为谱线的数目。

图1为  $N_2^+ A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(2, 0)$  带跃迁的速度调制激光光谱及忽略压力增宽进行谱线仿真的曲线图。图2为考虑压力增宽进行谱线仿真的曲线图。在进行最小二乘拟合时,由于调制幅度与谱线强度的线性相关度很高,因而在拟合过程中,把调制幅度固定在实验测量以及理论计算值上。在本实验中,根据实验测量以及理论计算的结果,  $\Delta\nu_M \approx \frac{1}{2} \Delta\nu_D$ ,

式中  $\Delta\nu_M$  为调制幅度。从图1可以看出,在不考虑压力增宽时,谱线仿真的结果较差。尤其在谱线的两翼,拟合结果与实验结果有很大的差别。这主要是由于在不考虑压力增宽的因素时,谱线的线型近似为 Gaussian 线型,谱线两翼下降较快,吸收峰比较尖锐,而 Lorentzian 线型的两翼下降比较平缓。从图1可见实验谱线的线型明显受到压力增宽的影响。更进一步从图2可以看出,考虑压力加宽后,拟合谱线与原来的实验谱线几乎完美的重合,由此说明在总气压为  $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$  时,谱线的压力增宽已经成为不可忽视的因素,修正后的理论与实验结果符合几乎完美,可见我们对速度调制激光光谱理论的修正是成功的。因而,在研究速度调制激光光谱的线型时,谱线的线型应该用 Voigt 线型进行研究,压力增宽对谱线线型的影响不可随意忽略。在用 Voigt 线型进行谱线仿真研究的过程中,我们还发现,谱线

$R_{11}(8)$  的中心频率必须为  $12719.8845 \text{ cm}^{-1}$ ,与文献[9]中的计算值更为接近。由此从另一个侧面显示了本程序在进行谱线高精细分辨方面的巨大潜力。

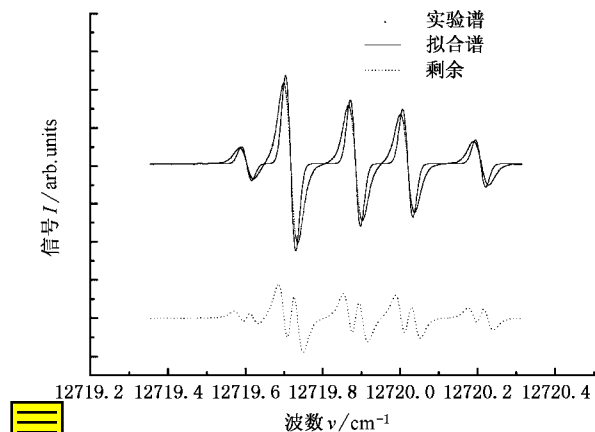


图1 不考虑压力增宽时的谱线仿真

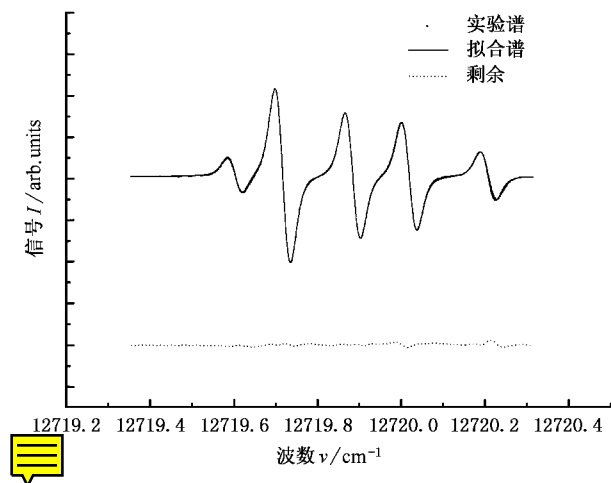


图2 考虑压力增宽时的谱线精密仿真

## 4 讨 论

本文在研究速度调制激光光谱的谱线线型时,考虑了压力增宽对谱线线型的影响,用 Voigt 线型对速度调制激光光谱理论进行了修正,并据此对  $N_2^+ A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g^+(2, 0)$  带谱线进行了精密仿真研究。结果表明,在考虑了压力增宽的影响后,谱线仿真的结果明显优于不考虑压力增宽的结果。由此说明,压力增宽在谱线线型的研究中起着重要的作用。研究速度调制激光光谱中的压力增宽,对于研究分子离子的碰撞动力学,有着重要的意义。谱线精密仿真的过程也显示了依据修正后的理论编制的程序在

进行谱线高精细分辨等方面具有十分广阔的应用前景. 另外, 利用谱线的精密仿真提取关键实验参量,

并据此研究各种实验条件变化对谱线线型的影响, 是本课题研究的重要方向.

- [ 1 ] C. S. Gudeman, R. J. Saykally, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35** (1984), 387.
- [ 2 ] H. Solka, W. Zimmermann, D. Reinert, A. Stahn, A. Dax, W. Urban, *Appl. Phys.*, **B48** (1989), 235.
- [ 3 ] John W. Farley, *J. Chem. Phys.*, **95** (1991), 5590.
- [ 4 ] X. J. Xu, D. C. Zhu, *Physics of Gas Discharge* (Fudan University Press, Shanghai, 1995), p. 31 [in Chinese] 徐学基、诸定昌, *气体放电物理* (复旦大学出版社, 1995), 第 31 页].
- [ 5 ] F. Schreier, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48** (1992), 743.
- [ 6 ] Y. Y. Liu, H. Gao, H. P. Liu, *et al.*, *Chin. Sci. Bulletin*, **45** (2000), 1486 [刘焯炎、高 晖、刘红平等, *科学通报*, **45** (2000), 1486].
- [ 7 ] H. Gao, H. P. Liu, C. X. Duan, *Spectroscopy and Spectroscopic Analysis*, to be accepted (in Chinese) [高 晖、刘红平、段传喜等, *光谱学与光谱分析*, 已接受].
- [ 8 ] J. Humlicek, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **27** (1982), 437.
- [ 9 ] I. Hadj Bachir, H. Bolvin, C. Demuyne, J. L. Destombes, A. Zellagui, *J. Mol. Spectrosc.*, **166** (1994), 88.

## ON THE LINE SHAPE OF VELOCITY MODULATION LASER SPECTROSCOPY\*

GAO HUI<sup>1,2)</sup> LIU YU-YAN<sup>2,3)</sup> LIN JIE-LI<sup>1)</sup> SHI JIN<sup>1)</sup> XIONG GUI-GUANG<sup>1)</sup> ZHANG ZHE-HUA<sup>1)</sup> TIAN DE-CHENG<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

<sup>2)</sup> State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

<sup>3)</sup> Department of Physics, Chinese East Normal University, Shanghai 200063, China)

(Received 24 December 2000; revised manuscript received 23 February 2001)

### ABSTRACT

The effect of pressure broadening on the line shape of velocity modulation laser spectroscopy is considered here, which is induced by the collisions of the gas molecules. The old theory on velocity modulation spectroscopy is revised and new theory is setup to get the precise simulation of our experimental spectrum. It has been shown that the new theory agrees with experiments perfectly, and has potential applications in the investigation of the dynamics of the collisions of molecular ions and obtaining more precisely resolved spectrum.

**Keywords**: velocity modulation spectroscopy, voigt line shape, gaussian line shape, Lorentzian line shape, pressure broadening

**PACC**: 3320E, 3370, 3410, 3580

\* Project supported by the Foundation of State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, China (Grant No. T152011).

† To whom all correspondences should be addressed.