

塞曼调制磁旋转激光光谱方法*

陈金海 陈扬毅 蔡佩佩 夏长平 毛文涛 吕 芳 王祖康

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

中国科学院上海光学精密机械研究所、华东师范大学量子光学(联合)开放实验室)

摘 要 首次在可见光波段采用塞曼调制磁旋转激光光谱技术有效地将磁旋转信号(π_+ - π_-)从激光本底以及高阶磁旋转信号中分离了出来, 因而有非常高的测量灵敏度与信噪比以及无吸收本底, 同时又可以抑制高转动量子态的跃迁谱线, 减少谱线重叠现象, 非常适合许多自由基分子的测量。文中给出了这种光谱技术的理论分析, 并以 NO_2 分子作为检验对象, 由理论模拟计算所得谱线的强度、线型和位相与实测结果符合较好, 因此也可以利用这种光谱方法对复杂分子谱线的量子态进行确认。

关键词 场调制, 磁旋光。

1 引 言

瞬态自由基分子经常作为中间生成物出现在化学反应过程中, 它们的光谱研究可以用来解释化学反应的演变以及结果, 因而始终是分子光谱学研究的重要方向。尤其是近十年来对开壳层离子分子的测量, 已成为分子光谱研究的新热点。但是这类分子的寿命极短, 化学活性极强, 生成物的浓度很低, 需要用非常灵敏的光谱技术才能探测到。磁旋转光谱(magnetic rotation spectroscopy, 以下简称 MRS)技术就是这类方法之一, 非常适合可见光和红外波段顺磁性自由基分子光谱的研究, 例如, 最近 McCarthy 等人用这种技术对 NiH , CeF 等瞬态分子进行了测量^[1]。塞曼调制技术(Zeeman Modulation)也常用于红外光谱测量中, 例如 Yamada 等人采用半导体激光光源结合这种技术对 CCl 瞬态分子的探测。这种方法^[2]尤其适用于塞曼效应较大的瞬态自由基分子。但迄今为止塞曼调制技术还没有用于可见光波段。本文将综合这两种技术, 发展一种可见光波段的塞曼调制磁旋转光谱方法(ZM-MRS)。由于它综合了磁旋转光谱技术和塞曼调制技术的各自特点, 不仅有非常高的灵敏度、信噪比和无测量本底的特点, 而且可以通过谱线线型、位相与分子量子态之间的关系确认分子谱线指认的正确性, 使复杂的分子光谱分析工作变得更为可靠, 并通过可见光波段的光谱分析可以给出分子激发态的信息。为了检验塞曼调制-磁旋转光谱方法的特点, 本文采用易于生成且又稳定的顺磁性分子 NO_2 为测量对象给出实验测量结果以及相应的理论分析。

* 波谱与原子分子物理国家重点实验室资助课题和国家自然科学基金。

收稿日期: 1995年5月12日; 收到修改稿日期: 1995年6月26日

2 实验装置

实验方框图如图1所示,用 Ar^+ 激光泵浦染料激光器(coherent599-21)获得 16840 cm^{-1} 附近功率为 30 mW 、线宽为 1 MHz 的单频线偏振光输出,作为 NO_2 分子的激励光源。激光状态由扫描法布里-珀罗干涉仪监测。主光束入射到置于纵向螺线管线圈中的 NO_2 样品池A,螺线管线圈在音频功率源驱动下产生峰值磁场强度为 40 mT 的交流调制信号,音频功率源的调制频率为 340 Hz ,螺线管长度为 400 mm ,在此范围内场强不均匀度小于 5% 。在吸收池的两端放置一对偏振面近正交的格兰棱镜 P_1 和 P_2 ,消光比优于 1×10^{-5} ,透射光强由光电倍增管接收,经锁相放大器同步相检后送入计算机处理,以获得塞曼调制-磁旋转光谱信号。

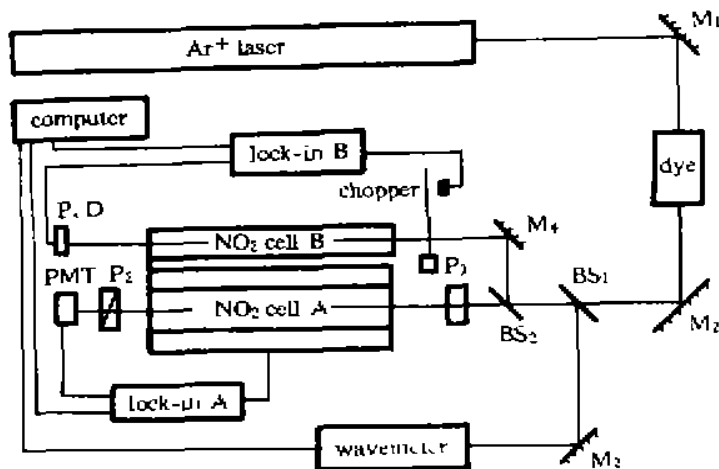


Fig. 1 Experimental set-up

为了实现波长绝对值的准确记录,由分束器分出两束光,一束进入 Burleigh4500 型波长计进行波长的实时测量,精度为 0.01 cm^{-1} 。另一束进入 NO_2 分子吸收池B,同时记录零场 NO_2 分子吸收谱,作为绝对波长值的记录,其数值可由文献[3]进行核对,测量误差为 $\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$ 。 NO_2 气体样品由分析纯硝酸铅经去除结晶水后加热生成,吸收池内气压一般控制在 70 Pa 以内。

3 实验结果

在 $16850.5 \sim 16853.5\text{ cm}^{-1}$ 范围内,对 NO_2 分子的 $X^2A_1 \rightarrow A^2B_2$ 电子态跃迁产生的第99号

转动谱带^[4]进行测量。图2是实验所测到的部分谱线,其中(a)是 NO_2 分子的零场吸收谱,(b)、(c)分别为锁相放大器参考信号频率为 $1\omega_m$ (340 Hz)和 $2\omega_m$ (680 Hz)时所记录的塞曼调制-磁旋转光谱谱线。从测量结果可以明显看到:与零场吸收谱相比,塞曼调制-磁旋转光谱谱线有更高的信噪比,尤其是用 $1\omega_m$ 参考信号相检时,可以得到非常光滑的二次微分吸收线型的谱线,并根据不同的跃迁量子态以相反的位相分布在零基线两侧,完全消除了吸收本底。采用 $2\omega_m$ 参考信号相检所得到的谱线以相同的位相分布在零基线的一侧。实验中发现,在 $2\omega_m$ 相检情况下,改变 P_1 、 P_2 偏离正交的小角度 φ ,塞曼调制-磁旋转光谱的谱线强度保持不变。然而,在 $1\omega_m$ 相检情况下, φ 在小

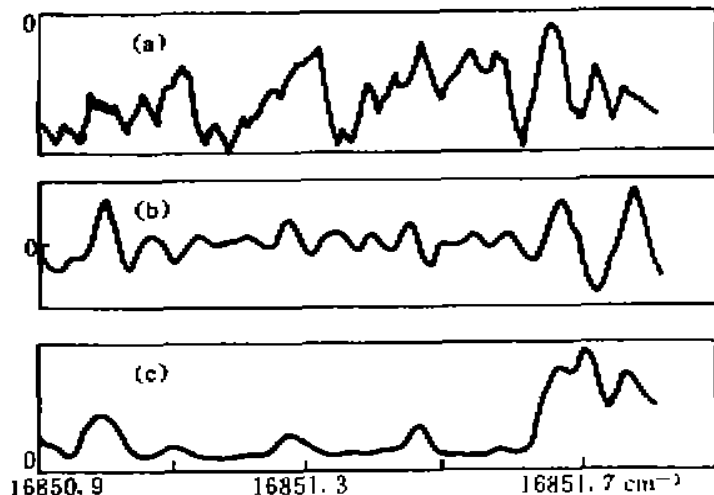


Fig. 2 (a) absorption spectra, (b) first order ZM-MRS, (c) second order ZM-MRS

角度的小角度 φ ,塞曼调制-磁旋转光谱的谱线强度保持不变。然而,在 $1\omega_m$ 相检情况下, φ 在小

角度范围内($<5^\circ$), 塞曼调制-磁旋转光谱的谱线强度则随 φ 角的增加而增强。

4 理论与分析

4.1 外磁场作用下, 吸收气体的透射光强与气体分子折射率及吸收系数的关系

由于气体分子的极化率 $\chi \ll 1$, 当一束线偏振光通过处于纵向磁场中程长为 L 的气体分子样品池后, 其电场强度为:

$$\begin{aligned} E_{\omega}(L, t) = E_0 \left\{ -\frac{1}{\sqrt{2}} e_+ \left[1 + (ikn_+ - \frac{\alpha}{2})L \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} e_- \left[1 + (ikn_- - \frac{\alpha}{2})L \right] \right\} \exp [i(kL - \omega t)] \end{aligned} \quad (1)$$

相对于纵向磁场, 线偏振光可以看成一对左旋和右旋偏振光的合成, 上式中下标“+”和“-”分别代表左旋和右旋光, n 和 α 分别为样品的折射率和吸收系数, k 为传播系数, L 为样品的程长, ω 为入射光的圆频率。 e_{\pm} 为左旋光和右旋光的单位矢量:

$$e_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (e_x \pm ie_y) \quad (2)$$

其中 e_x, e_y 分别为 x, y 方向的单位矢量。

由于在塞曼调制-磁旋转光谱方法中, 吸收池前后有一对近正交的偏振片 P_1 和 P_2 , P_1 的偏振面方向取为 x 轴, P_2 的偏振面方向与 y 轴之间有一很小的夹角 φ 。入射光偏振面处于 x 轴方向。因此, 经过 P_2 后的光电场单位矢量近似为

$$P_{\alpha} = e_x + \varphi e_y, \quad (\varphi \ll 1) \quad (3)$$

考虑到 P_1, P_2 的作用, 通过 P_2 后透射光的电场强度为

$$E_t = P_{oL} P_{oL} \cdot E_{\omega}(L, t) = P_{oL} E_0 \left[\varphi - \frac{kL}{2} (n_+ - n_-) - \frac{iL}{4} (\alpha_+ - \alpha_-) \right] \exp [i(kL - \omega t)] \quad (4)$$

由此可以得到透射光强为

$$I = I_0 \left[\varphi^2 - \varphi kL (n_+ - n_-) + \frac{k^2 L^2}{4} (n_+ - n_-)^2 + \frac{L^2}{16} (\alpha_+ - \alpha_-)^2 \right] \quad (5)$$

上式即为磁旋转光谱强度的表达式。其中第一项 $I_0 \varphi^2$ 直接反映了在探测器处的激光噪声与本底, 由于 $\varphi \ll 1$, 这项很小。第二项为一阶磁旋转信号。第三、四项反映了高阶磁旋转效应, 与第二项相比, 其贡献要小些。由于 $\varphi \ll 1$, 激光噪声被 φ^2 抑制, 使信噪比大大地增加。

4.2 磁圆偏振的双折射(MCB)和二向色性(MCD)

由于磁圆偏振的双折射和二向色性效应, 处于纵向磁场中的气体会对入射光偏振面产生旋转。根据 Buckingham 和 Stephens^[5] 的处理结果可知, 磁圆偏振的双折射效应引起的偏振面旋转角为:

$$\phi = \frac{\omega}{2c} (n_- - n_+) \quad (6)$$

二向色性效应引起的椭偏率为:

$$\theta = \frac{\omega}{2c} (\alpha_- - \alpha_+) \quad (7)$$

磁圆偏振的双折射和二向色性效应的根本物理机制来自于分子的塞曼效应, θ 与 ϕ 都直接与分

子跃迁谱线的量子态有关。如果分子吸收圆频率为 ω 的光，从始态 S 跃迁至终态 T ，则 ϕ 、 θ 与分子跃迁量子态有如下关系：

$$\phi(S \rightarrow T) = -\frac{4\pi N_0 \omega^2}{\hbar c} \left[-\frac{f'(\omega, \omega_0)A}{\hbar} + f(\omega, \omega_0)B + \frac{f(\omega, \omega_0)C}{kT} \right] H_z \equiv \phi_r H_z \quad (8)$$

$$\theta(S \rightarrow T) = -\frac{4\pi N_0 \omega^2}{\hbar c} \left[-\frac{g'(\omega, \omega_0)A}{\hbar} + g(\omega, \omega_0)B + \frac{g(\omega, \omega_0)C}{kT} \right] H_z \equiv \theta_r H_z \quad (9)$$

式中：

$$f(\omega, \omega_0) = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \text{ 属一次微分吸收线型。}$$

$$g(\omega, \omega_0) = \frac{\omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \text{ 属吸收线型。}$$

$f'(\omega, \omega_0)$ 、 $g'(\omega, \omega_0)$ 分别为 $f(\omega, \omega_0)$ 、 $g(\omega, \omega_0)$ 对 ω_0 的一阶导数，分别属二次和一次微分吸收线型。 ω_0 为无外场时分子始终态间跃迁的圆频率。 H_z 为外加的磁场强度， Γ 为分子跃迁谱线的线宽， k 为波尔兹曼常数， N_0 为无外场时基态分子数密度。 A 、 B 、 C 为旋光系数，与分子的电、磁偶极矩在各个量子态中的矩阵元有关，有非常复杂的表达形式，一旦分子量子态确定后，就可利用文献[6]中的处理方法进行计算。

4.3 调制与相检

实验中采用场调制技术，所加的交流调制磁场为：

$$H_z = H_{z0} \sin \omega_m t \quad (10)$$

由(5)~(9)式可以得到有调制时透过检偏器 P_2 的信号强度：

$$I_2 = I_0 \left\{ \varphi^2 + \frac{2\varphi c k L \phi_r H_{z0}}{\omega} \sin \omega_m t + \left(\frac{k^2 L^2 c^2 \phi_r^2}{2\omega^2} + \frac{L^2 c^2 \theta_r^2}{8\omega^2} \right) H_{z0}^2 \left[1 + \sin \left(2\omega_m t - \frac{\pi}{2} \right) \right] \right\} \quad (11)$$

由上式可以看到采用了塞曼调制-磁旋转光谱技术后，在 $1\omega_m$ 相检的情况下，只能检测到(11)式中的第二项，它反映了一阶磁旋转信号 ($n_+ - n_-$)，形成二次微分吸收线型，不仅可以消除反映激光本底的第一项，而且又可以消除代表高阶磁旋转效应的第三项，与传统的磁旋转光谱方法相比，灵敏度、信噪比可以进一步得到改善。信号的强度主要取决于 ϕ_r 、场调制幅度 H_{z0} 以及偏振片 P_1 、 P_2 偏离正交的角度 φ ，这与实验结果完全一致。信号的位相主要取决于 ϕ_r 的正负号，由跃迁谱线的量子态所决定。此外，由于塞曼调制-磁旋转光谱方法是基于分子的塞曼效应而获取信号的，对于特定的量子态而言，通常转动量子态较低的跃迁谱线才有较大的塞曼频移，因此这种技术可抑制高转动量子态的跃迁，在一定程度上可减少谱线的重叠，使谱线的分辨率提高以及使谱带结构在一定程度上得到简化，同时避免许多非顺磁性分子谱线的干扰，这一特性已在红外谱的研究中得到证实^[7]。

在采用 $2\omega_m$ 相检时，根据(11)式中的第三项，可以检测到代表高阶磁旋转效应 ($n_+ - n_-$)² 和 ($\alpha_+ - \alpha_-$)² 的谱项，由于它的谱型比较复杂，用于谱线分析比较困难。谱线相位均为正向，在零基线以上，其强度与 φ 角无关，这也与实验结果相一致。

4.4 计算与拟合

根据(11)式中的第二项，对一阶塞曼调制-磁旋转光谱信号进行计算，并与实测谱线进行比较。由于 NO_2 分子是近长对称陀螺分子，且有电子自旋 $S = 1/2$ ，因而引起 $J = N \pm 1/2$ 的 F_1 、 F_2 自转动双分裂能级。在计算旋光系数 A 、 B 、 C 中所含的电偶极跃迁矩阵元时，由分子的非对称引起的影响很小，所以可将 NO_2 分子近似地看作对称陀螺分子。利用文献[8]中的

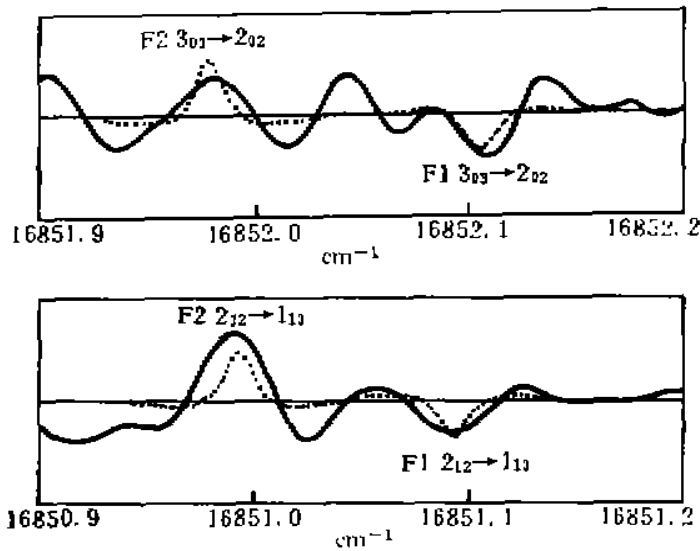


Fig. 3 Comparison of computer simulation and measured result of first order ZM-MRS

利用这种拟合方法可以对自旋双分裂的一对谱线进行确认。对 $K \neq 0$ 的子带，旋光系数 A 、 B 、 C 均不为零，由于(8)式右边的第二项可与第一项比拟，所以旋光谱的线型将由于 B 的引入而有相应的变化，但仍以二次微分吸收线型为主。 NO_2 分子的可见光谱结构非常复杂，Stevens 等人对 593 nm 波段转动谱线作了部分标识^[9]。在计算塞曼调制-磁旋转光谱线时，本文选择已经被指认的谱线作对象。图 3 是两对已知跃迁 $3_{03} \rightarrow 2_{02}$ (F_1 , F_2) 和 $2_{12} \rightarrow 1_{11}$ (F_1 , F_2) 模拟计算的结果与 $1\omega_m$ 相检情况下的塞曼调制-磁旋转光谱测量结果的对照图(实线为测量结果，虚线为模拟结果)， $2_{12} - 1_{11}$ 的 F_1 、 F_2 即是图 3 中已被指认的一对谱线。可以看出，无论是强度、线型还是位相，利用旋光理论进行模拟计算的结果均与实验谱线符合较好。因此利用塞曼调制-磁旋转光谱谱线的强度、线型和位相，还有助于对复杂的分子谱线进行分析。

结 论 本文提出了高灵敏度、高信噪比的塞曼调制-磁旋转激光光谱方法，利用了 $1\omega_m$ 相检情况下，可以有效地将磁旋光信号($n_+ - n_-$)从激光本底以及高阶磁旋转信号中分离出来，使所测分子谱线不仅有非常高的灵敏度、信噪比和无测量本底的特点，同时利用谱线强度与位相的特征又可以进一步对跃迁谱线的量子数进行确认。因此，塞曼调制-磁旋转激光光谱方法非常适用于对一些生成浓度极低的顺磁性自由基分子的测量，以及用于复杂分子谱带结构的分析。

作者感谢丁良恩教授、夏慧荣教授对本实验的帮助。感谢 J. E. Thomas 教授、R. F. Curl 教授在理论上的有益讨论。

所示的对称陀螺方向余弦矩阵元可计算上述的电偶极跃迁矩阵元。由于 NO_2 分子的 X^2A_1 和 A^2B_2 态均属非简并电子态，其轨道角动量为零，所以分子总磁偶极算符 $\mu = \mu_n = -(2\beta_n/\hbar)S$ 。在计算旋光系数 A 、 B 、 C 中所含的磁偶极跃迁矩阵元 $\langle JK | \mu | JK \rangle$ 时，须将耦合表象 $|JK\rangle$ 展开成独立表象 $|NK\rangle |s\rangle$ 的线性组合，具体数值可通过 $C-G$ 系数的计算获得。由 A 、 B 、 C 的数值以及(8)式计算结果表明：对 NO_2 分子 $K=0$ 的子带，旋光系数 $B=0$ ， A 、 $C \neq 0$ ，(8)式右边的第一项远大于第三项，所以塞曼调制-磁旋转光谱线型均属二次微分吸收线型： $F_1(J=N+1/2)$ 和 $F_2(J=N-1/2)$ 两个双分裂成份具有相反的位相，因此，

参 考 文 献

- [1] M. C. McCarthy, R. W. Field, The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra: An application to NiH and CeF. *Chem. Phys.*, 1992, **96**(10): 7237~7244
- [2] C. Yamada, K. Nagai, E. Hirota., Diode laser spectroscopy of the CCl radical. *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **85**(2): 416~426
- [3] H. Uehara, H. Sasada, *High Resolution Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 559 ~ 597 nm*, Berlin Heidelberg, New York, Yokyo, Springer-Verlag, 1984: 51~53
- [4] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, The fluorescence excitation spectrum of rotationally cooled NO₂. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**(11): 4977~4989
- [5] A. D. Buckingham, P. J. Stephens, Magnetic optical activity. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1966, **17**: 399~433
- [6] L. Seamans, A. Moscovitz, On the magneto-optical activity of singlet-triplet transitions in near-symmetric tops. *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **54**(3): 412~436
- [7] T. Amano, Difference frequency laser spectroscopy of free radicals and molecular ions. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1983, **92**(6-7): 565~577
- [8] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra* (3rd Edition), New York, 1984: 30~35
- [9] C. G. Stevens, R. N. Zare, Rotational analysis of the 5933 Å band of NO₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **56**(2): 167~187

Zeeman Modulation Magnetic Rotation Laser Spectroscopy

Chen Jinhai Chen Yangqin Cai Peipei Xia Changping
Mao Wentao Lu Feng Wang Zugeng

(Department of Physical, East China Normal University, Shanghai 200062

Joint Laboratory for Quantum Optics, Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics

Chinese Academy of Sciences and East China Normal University)

(Received 12 May 1995; revised 26 June 1995)

Abstract Zeeman modulation-magnetic rotation laser spectroscopy (ZM-MRS) was first used to separate the magnetic rotation signal ($n_+ - n_-$) effectively from the laser background and the high order terms of magnetic rotation signal in visible region. It not only has very high sensitivity, high signal to noise ratio and no absorption background and also can suppress the rotational spectrum with high quantum number for simplifying complex electronic spectra. In this paper the theoretical analysis of this technique is presented. As an example the intensity, lineshape and phase of NO₂ ZM-MRS is simulated by computer. The results are fitted well with the experiment. This spectroscopic method is valuable for measuring free radicals and helpful for assignment of molecular spectrum.

Key words zeeman modulation, magnetic rotation.