

塞曼调制磁旋转光谱线型的研究*

王 辉 陈扬 蔡佩佩 杨晓华 龚天林

国家教委量子光学开放实验室,
中国科学院上海光学精密机械研究所与华东师范大学量子光学联合开放实验室,
华东师范大学物理系, 上海 200062

摘 要 在研究塞曼调制磁旋转光谱线型的过程中, 发现了入射光场的偏振特性对谱线线型的影响, 从而解释了实验中出现的各种线型, 其中包括一些难以解释的除二次微分线型外的其它线型。并且在实验中, 得到了与理论分析一致的结果, 为塞曼调制磁旋转光谱、激光光谱技术、光谱测量精度的进一步改善提供了参考依据。

关键词 塞曼调制, 旋转光谱, 线型。

1 引 言

塞曼调制磁旋转光谱术(Zeeman Modulated Magnetic Rotation Spectroscopy, 以下简称为 ZM-MRS) 是一种高灵敏度、高信噪比和无吸收本底的激光光谱技术, 这种光谱技术结合了塞曼调制光谱和磁旋转光谱两种技术, 采用交变磁场, 对分子或原子进行塞曼调制, 从而使旋光信号获得了调制, 通过同步检相取出基频信号, 而抑制直流信号和高阶信号, 达到高信噪比和塞曼选态(即只有塞曼效应显著的能态之间的跃迁才能被观察到)的目的。人们对塞曼调制磁旋转光谱技术的基本原理及其优点已经作过很多分析^[1-5], 但在线型方面, 开展的研究相对较少。

根据 Litfin 首次提出该技术时用等离子体色散函数理论来研究其线型的结果^[1], 推得塞曼调制磁旋转光谱的线型为二次微分线型, 与传统的吸收光谱不同并具有较窄的线宽。对于这种基本线型以外的其它线型, 例如一次微分线型和变形的二次微分线型(轴对称性被破坏), 由于在实验中有较多的出现, 一些作者提出了相应的解释, 例如谱线的叠加^[2]或二阶塞曼效应的影响^[3]。尽管线型的特殊变化引起了塞曼调制磁旋转光谱研究人员的注意, 但由于这些研究工作的主要目的的不是着重于线型分析, 所以解释还是比较简单, 缺乏非常详细的理论计算及其与实验结果的对照和深入的分析。

本文引入具有很小的椭圆偏振光代替平面偏振光作为入射光, 重新计算了塞曼调制磁旋转光谱的线型, 发现不仅可以解释文献中出现的上述两种异常线型, 而且可以解释在实验中

* 国家自然科学基金资助课题, 波谱与原子分子物理国家重点实验室资助课题。

收稿日期: 1997-03-09; 收到修改稿日期: 1997-11-14

出现的高斯线型。用这种计算方法,成功地模拟了关于塞曼调制磁旋转光谱实验中出现的各种线型;同时,以 N_2 第一正带跃迁的塞曼调制磁旋转光谱为例,改变各种实验条件,得到了和理论计算相一致的结果,证实了用该方法来分析塞曼调制磁旋转光谱线型的正确性和对入射光椭圆偏度考虑的合理性。

在常规磁旋转光谱(没有塞曼调制)研究中,人们已经注意到采用椭圆偏振光进行计算的重要性^[6,7]。然而,这些文献都没有讨论一次微分线型和高斯线型,只考虑了不对称的二次微分线型;另一方面,塞曼调制磁旋转光谱相对于常规磁旋转光谱而言,在实验方法和理论分析上都有其特殊性^[4,8],因此推导和计算方法有所不同。所以,有必要采用塞曼调制磁旋转光谱的一套计算方法,在考虑入射光场的偏振特性的情况下对其线型进行重新计算和研究。

在已有的几种关于塞曼调制磁旋转光谱的理论计算方法中,经典理论与其它理论得到的线型结果是一致的。所以,为了简单起见,本文仍采用经典理论。

2 塞曼调制磁旋转光谱基本线型

塞曼调制磁旋转光谱的基本原理是利用磁场中原子分子的各向异性,使得光场能够通过一对近似正交的偏振片而获得旋光信号,同时由于该磁场为交变而对原子分子进行塞曼调制,利用同步检相放大最终记录光谱信号,具体实验装置图参见文献[4]。由于吸收池前后有一对近似正交的偏振片 P_1 和 P_2 , 设 P_1 的偏振面取为 x 轴, P_2 的偏振面方向与 y 轴之间有一小夹角 φ , 因此通过 P_2 后的光电场单位矢量近似为

$$\mathbf{P}_{01} = \mathbf{e}_y + \varphi \mathbf{e}_x, \quad (\varphi \ll 1) \quad (1)$$

式中 \mathbf{e}_x 、 \mathbf{e}_y 分别为 x 、 y 方向的单位矢量。此式将用于计算通过 P_2 的光场表达式。

已有的塞曼调制磁旋转光谱线型计算都是基于入射光为线偏振光。众所周知,线偏振光可以看成一对左旋和右旋圆偏振光的合成,当一束 x 方向偏振、 z 方向传播的线偏振光

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{e}_x E_0 \exp [i(kz - \omega t)] \quad (2)$$

通过处于纵向磁场中程长为 L 的气体的样品池后,其电场强度为^[4]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = E_0 \{ & -\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_+ [1 + (ikn_+ - \frac{\alpha_+}{2})L] + \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_- [1 + (ikn_- - \frac{\alpha_-}{2})L] \} \exp [i(kL - \omega t)] \end{aligned} \quad (3)$$

式中下标 “+” 和 “-” 分别代表右旋和左旋偏振光, n 和 α 分别为样品的折射率和吸收系数,它们的值与磁场 B 的大小直接相关,因此当 B 受到调制时, n 和 α 的值也受到调制,其具体计算公式参见文献[9]。其它参数, k 为传播常数, L 为样品的长度, ω 为入射光的圆频率, \mathbf{e}_{\pm} 为左旋和右旋光的单位矢量:

$$\mathbf{e}_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \quad (4)$$

考虑到 P_1 和 P_2 的作用,利用(1)式,通过 P_2 后透射光的电场强度为:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_p = \mathbf{P}_{01} \mathbf{P}_{01} \cdot \mathbf{E} = \\ \mathbf{P}_{01} E_0 \{ \frac{\varphi}{2} [2 + ikL(n_+ + n_-) - \frac{L}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)] + \end{aligned}$$

$$\frac{i}{2} [ikL(n_+ - n_-) - \frac{L}{2}(\alpha_+ - \alpha_-)] \exp [i(kL - \omega t)] \quad (5)$$

透射光强为:

$$I = |E_p|^2 \quad (6)$$

将(5)式代入(6)式即为磁旋转光谱技术中接收到的光强的表达式。在塞曼调制磁旋转光谱实验中, 磁场调制将反映到分子的折射率 n 和吸收率 α 的值也将受到调制, 如果采用基频检相, 应只保留其中 n 或 α 的一次项, 从而得:

$$I_1 = I_0 [-\mathcal{Q}kL(n_+ - n_-) - \frac{L\mathcal{Q}}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)] \quad (7)$$

由于 $\mathcal{Q} \ll 1$, 上式中起主要作用的是第一项。根据上式第一项, 计算机模拟计算可得到已熟知的塞曼调制磁旋转光谱基本线型, 即二次微分线型。

3 塞曼调制磁旋转光谱的异常线型

上述理论基于入射光为完全线偏振光, 然而在实际的实验中, 不仅激光器的输出不是完全的线偏振光, 同时起偏器的消光比并不为零, 而且, 吸收池窗片各向异性的影响也会导致线偏光的椭圆偏振化。所以, 假设整个光学系统引起到达样品的入射光场的消光比 ζ 为 ϵ^2 , 则与(2)式相应的入射光场应改写为椭圆偏振光形式:

$$\mathbf{E}_0 = (e_x - \epsilon e_y) E_0 \exp [i(kz - \omega t)] \quad (8)$$

为简单起见, 假设该入射光为正椭圆偏振光, x 、 y 方向位相差为 $\pi/2$ 。事实上, 在考虑该位相差偏离 $\pi/2$ 的情况下, 推导过程和结果的表达式会复杂一些, 但不影响线型的讨论。这样, 通过处于纵向磁场中长度为 L 的气体分子样品池后, 出射光场为:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = E_0 & \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} e_+ (1 - \epsilon) [1 + (ikn_+ - \frac{\alpha_+}{2})L] + \right. \\ & \left. -\frac{1}{\sqrt{2}} e_- (1 + \epsilon) [1 + (ikn_- - \frac{\alpha_-}{2})L] \right) \exp [i(kL - \omega t)] \end{aligned} \quad (9)$$

与前述推导过程类似, 在考虑基频检相的情况下, 可以得到通过 P_2 后的透射光强中 n 或 α 的一次项部分为:

$$I_1 = I_0 [-\mathcal{Q}kL(n_+ - n_-) + \frac{L\epsilon}{2}(\alpha_+ - \alpha_-) - \frac{L(\mathcal{Q}^2 + \epsilon^2)}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)] \quad (10)$$

上式第一项代表了磁圆偏振的双折射引起的偏振面旋转^[10], 表现为二次微分线型; 第二项代表了二向色性效应引起的椭圆率^[10], 表现为一次微分线型; 第三项显然为高斯线型。由此可见, 在塞曼调制磁旋转光谱实验中获得的谱线线型应该不仅仅是二次微分线型, 而是二次微分线型、一次微分线型和高斯线型的混合线型。在特定的实验条件下, 其中一种线型的贡献可能特别大而主要体现出它的特征, 这些条件主要是指 \mathcal{Q} 、 ϵ 和磁场 B 的大小以及跃迁态上下能级的塞曼分布。通常, 在理论上可以认为 ϵ 无穷小, 因而线型主要由第一项决定, 此时回到了第(7)式。但是, 当实验中由于种种原因, 其中有些是无法避免的原因, 使得 ϵ 比较大, 则可能产生混合线型, 甚至以一次线型或高斯线型为主要特征。在混合线型的情况下, 由于(10)中三项的对称性不一样, 所以混合线型有可能是非对称的。

为了便于线型的讨论, 还可以把(10)式改写为

$$I_1 = I_0 \left[-\mathcal{Q}kL(n_+ - n_-) - \frac{L\mathcal{P}}{2}(\alpha_+ + \alpha_-) \right] + I_0 \left[\frac{L\epsilon}{2}(\alpha_+ - \alpha_-) - \frac{L\epsilon^2}{2}(\alpha_+ + \alpha_-) \right] \quad (11)$$

可见, 其第一项与(7)式相同, 称之为正交偏离项(即 \mathcal{P} 不等于零才有信号)。第二项是由于不为零的消光比引起的, 可以称之为线性偏离项(即 ϵ 不等于零才有信号)。正交偏离项和线性偏离项均由两个子项组成, 由于 $\mathcal{P} \ll 1$, 正交偏离项的第二子项可以忽略, 然而, 为了能够充分和全面地讨论线型, 本文并不假定 ϵ 总是远小于 1, 因而线性偏离项的第二子项在通常情况下不宜忽略。

可以通过改变 \mathcal{P} 角和 ϵ 以及磁场 B 的大小, 用计算机模拟计算得到实验中出现的全部线型。下面列举两种条件下的计算和讨论:

1) 常见情况。取 \mathcal{P} 角等于一个不为零的适当值, 例如等于 0.01, 这是一个信噪比最佳的角度(检偏器消光比为 10^{-4})^[1], 也是实验中最常见的情况。当 ϵ 变化时, 线型的变化可以包括高斯线型、一次线型、二次线型和各种程度的混合线型(图 1)。

可以看出, 当 ϵ 很小时, 线型变化不大, 主要是二次微分线型。但当 ϵ 较大时, 各种线型都出来了。值得指出的是, 图 1 还清晰地体现了当线型对称性遭到严重破坏时, 其最大值点或过零点偏离谱线中心很远, 例如第一列第一图偏离达 0.01 cm^{-1} , 实验中的测量误差为 0.005 cm^{-1} , 所以谱线测量中如果忽视线型的影响, 会引入很大的误差。而在本实验中, ϵ 的产生程度上很大是来自于样品池两端的窗片。这是由于吸收池处于低气压状态($< 150 \text{ Pa}$) 导致两端窗片承受一定的内应力, 从而使从起偏器出射的线偏振光经样品池全会获得附加位相差而具有一定的椭圆偏度, 并由检偏器检出。更换不同类型的窗片, 所引起的椭圆偏程度不同。实验观察证明, 椭圆偏度越大引起线型的不对称性越严重。作者已获得多组与图 1 相互印证的数据。为保证光谱测量的精度, 可对所用窗片进行精心的挑选以确保系统有尽可能高的消光比。

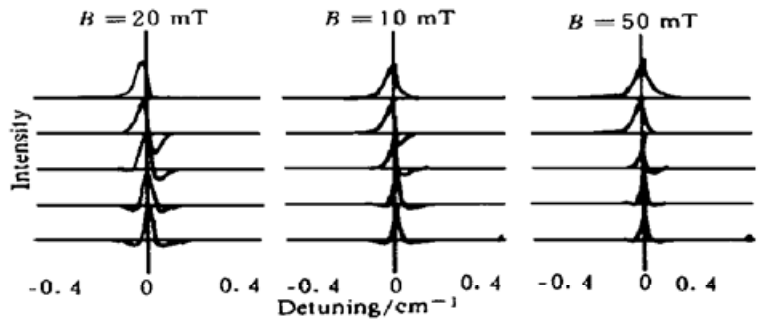


Fig. 1 Theoretical lineshapes of ZM-MRS with $\mathcal{P} = 0.01$; up to down $\epsilon = 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1, 0.5$. The horizontal axis is the off-resonance frequency, the vertical axis is the relative intensity after normalization

图 2 给出了氮分子第一正带(11-7)支带的一段实验谱图, 它是在入射光场线偏振度非常

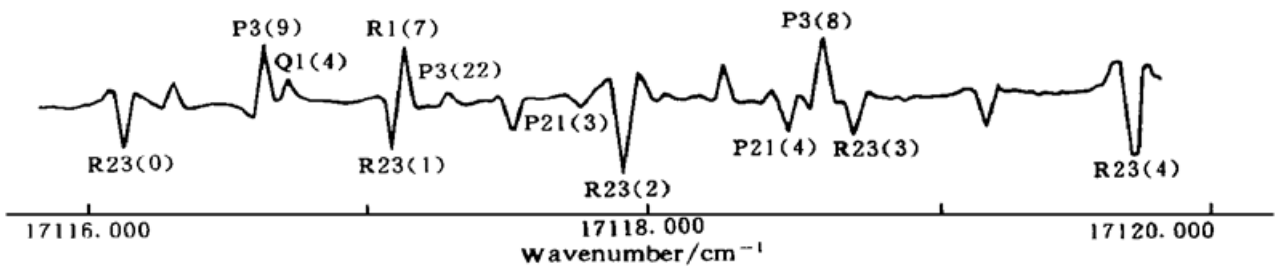


Fig. 2 ZM-MRS spectra of the first positive system of N_2 molecule measured with $B = 20 \text{ mT}$, $\mathcal{P} = 0.01$, $\epsilon \sim 10^{-3}$

好的情况下进行的, 因此谱线都为二次微分线型, 并且大多数谱线的对称性较好。图 3 给出了氮分子第一正带(11-7)支带 Q11(8) 线的实测线型在入射光场线偏振度较差的情况下随 B 的变化过程(从一次微分线型到吸收线型的变化), 对应于图 1 第二行的变化。

2) 极端情况。一种极端情况是 $\varphi=0$, 即起偏器和检偏器完全正交。此时, 通常认为塞曼调制磁旋转光谱信号应为零, 见(7)式。但本实验结果表明, 此时仍可以有明显信号, 与(10)式的计算结果吻合(图 4)。另一种极端情况是 $\epsilon=0$ (消光比 ζ 近似为零) 且 $\varphi \ll 1$, 此时回到(7)式, 即基本线型情况。

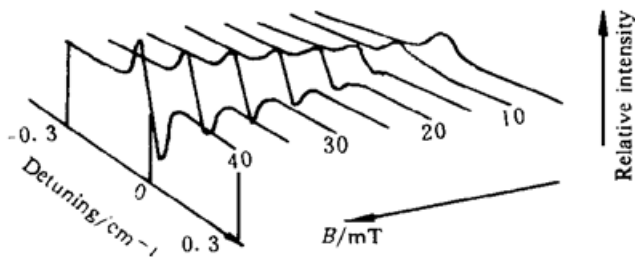


Fig. 3 Lineshapes of ZM-MRS with different B measured with $\varphi=0.01$, $\epsilon \sim 10^{-1}$

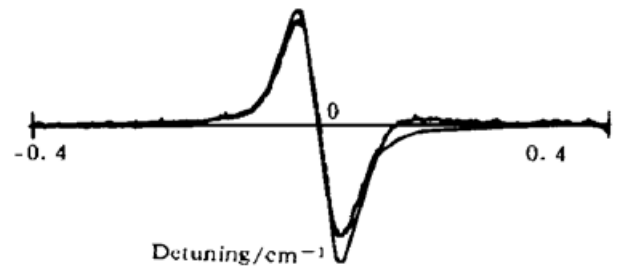


Fig. 4 Observed and theoretical lineshapes of ZM-MRS with $\varphi=0$, $\epsilon=0.01$, the dashed curve is the theoretical line shape

上述线型计算与实验结果的对比研究表明了考虑入射光场偏振特性的重要性。对于一般情况, 应从(11)式的结构直接研究。显然, 当 ϵ 很小以至可以忽略线性偏离项时, 线型主要为二次微分线型。当 $\epsilon \gg \varphi$ 时, 线型的主要贡献来自于线性偏离项, 则线型表现为随 ϵ 的增大而从一次微分线型向高斯线型过渡, 中间过程会有明显的不对称线型出现。当 $\varphi \sim \epsilon$ 时, 情况十分复杂, 计算表明, 各种线型都可能出现, 并与 B 和 φ 、 ϵ 的具体数值大小有明显关系。当然, 不同分子不同跃迁态上、下能级的塞曼效应对线型的影响也是一个十分重要的因素。

结 论 在入射光场为平面偏振光的假定下, 塞曼调制磁旋转光谱的光谱线型计算为标准的二次微分线型, 这是人们熟知的塞曼调制磁旋转光谱线型。但是, 实验表明, 实际的光谱经常会出现偏离二次微分线型的异常线型。这些异常线型的出现对谱线中心位置的准确标定带来了很大的困难, 影响谱线的正确标识。线型研究除了可以帮助解决这些问题之外, 还有助于人们发现新的物理机制。

在入射光场为椭圆偏振光的假定下, 较为全面的考虑和讨论结果表明, 塞曼调制磁旋转光谱的光谱线型为高斯线型、一次微分线型、二次微分线型的混合线型。总体上可以这样简单的理解: 1) 塞曼调制磁旋转光谱信号由正交偏离项和线性偏离项两项组成, 其中, 正交偏离项为基本线型; 2) 当 ϵ 远小于 1 时, 线性偏离项主要表现为一次微分线型, 当 ϵ 适当大时, 线性偏离项主要表现为高斯线型; 3) 一次微分线型与其它两种线型的混合会带来线型明显的非对称性, 引起谱线中心的偏离, 在光谱测量中应注意修正; 4) 磁场的大小也会给线型带来一定的影响, 磁场较小时线型的对称性变化较小。

尽管不为零的消光比给塞曼调制磁旋转光谱的研究带来的是负面影响, 在实验中应尽量克服, 但有时也有可以利用的地方。例如取 $\varphi=0$ 时, 可以出现一次微分线型, 给实验者增加了一个选择新的研究对象的机会。此时, 尽管信号可能很小, 但同时噪声也可以进一步得到很大的抑制^[1], 所以信噪比虽然不及最佳角度时, 但仍然可以接受, 如图 3 所示。一次微分线

型由于其中中心过零特性, 至少带来两个优点: 测量方便和具有鉴频特性, 后者在激光稳频中十分有用。

本文主要讨论了塞曼调制磁旋转光谱中可能出现的各种线型及它们出现的条件, 解释了文献中提到的与本实验中的一些所谓的异常线型。对于各种线型变化的规律尤其是与磁场强度的关系、不同支带线型的变化规律以及谱线强度随 φ 、 ϵ 、 B 的变化规律, 将另文阐述。

参 考 文 献

- [1] G. Litfin, C. R. Pollock, R. F. Curl *et al.*, Sensitivity enhancement of laser absorption spectroscopy by magnetic rotation effect. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(12) : 6602~ 6605
- [2] P. G. Carrick, A. J. Merer, R. F. Curl, $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ infrared electronic transition of C_2H_2 . *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(6) : 3652~ 3658
- [3] W. B. Yan, R. F. Curl, J. Merer *et al.*, Magnetic rotation observation of the $C_2b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ transition using a color laser. *J. Mol. Spectrosc.*, 1985, **112**(2) : 436~ 446
- [4] 陈金海, 陈扬, 蔡佩佩等, 塞曼调制磁旋转激光光谱方法. *光学学报*, 1996, **16**(5) : 612~ 617
- [5] M. C. McCarthy, R. W. Field, The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra: An application of NiH and CeF. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**(10) : 7237~ 7244
- [6] M. Yamamoto, J. Hanari, Y. Takubo, Analytical detection sensitivity of the laser-probed resonant Voigt effect. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1986, **3**(10) : 1245~ 1250
- [7] Y. Takubo, K. Muroo, S. Miwa *et al.*, Resonant magneto-optic spectra of the $b^1\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_g^-$ transition of oxygen molecules. *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **178**(2) : 31~ 39
- [8] G. A. Laguna, Source noise reduction in diode laser spectroscopy using Faraday effect. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(13) : 2155~ 2158
- [9] J. M. Brown, A. D. Buckingham, D. A. Ramsay, High resolution observation of magnetic optical activity in the $\dot{A}_2 - \dot{A}_1$ system of formaldehyde. *Can. J. Phys.*, 1976, **54**(6) : 895~ 905
- [10] A. D. Buckingham, J. Stephens, Magnetic optical activity. *Ann. Rev. Phys.*, 1966, **17**(2) : 399~ 432

Study on Lineshape of Zeeman Modulation Magnetic Rotation Spectroscopy

Wang Hui Chen Yangqin Cai Peipei

Yang Xiaohua Gong Tianlin

(Laboratory for Quantum Optics, The State Education Commission of China,
Joint Laboratory for Quantum Optics, Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences and East China Normal University;
Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

(Received 9 March 1997; revised 14 November 1997)

Abstract The ellipticity of incident light is considered as an important factor of the Zeeman modulation magnetic rotation spectroscopy (ZM-MRS), by which all the lineshapes measured before are explained. The observed lineshapes of ZM-MRS agree with the theoretical prediction, and the analysis is very helpful to improve the measuring accuracy of ZM-MRS.

Key words Zeeman modulation, rotation spectroscopy, lineshape.