

光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术的线型研究*

王荣军 毕志毅 陈扬馥 卢晶晶 蔡佩佩 杨晓华 马龙生

(华东师范大学物理系, 华东师范大学量子光学开放研究实验室, 上海 200062)

摘 要 光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术是一种高灵敏的吸收光谱技术。它同时对激光频率和样品的塞曼效应进行调制, 然后通过双解调来提取微弱的光谱信号。文内导出了该信号的数学表达式, 并对影响线型和灵敏度的多种物理参数进行了分析, 获得了与实验相符合的结果。

关键词 频率调制, 磁旋转光谱技术, 吸收线型, 色散线型。

1 引 言

磁旋转光谱技术(简称 MRS)是 60 年代末 70 年代初发展成熟的一种高灵敏度光谱技术^[1]。80 年代初又产生了对样品进行塞曼调制的磁旋转光谱技术^[2](简称 ZM-MRS)。Wahlquist^[3]、Smith^[4]针对洛伦兹型的吸收和色散, 深入研究了该技术的信号线型。与此同时也产生了对激光频率进行调制的光外差光谱探测技术^[5-7], 它将探测灵敏度提高到散粒噪声所限制的探测灵敏度, 并针对洛伦兹^[8-10]和高斯型^[11]吸收, 深入地研究了它的信号线型。

1994 年 McCarthy 等人首先将激光频率调制和磁旋转技术结合起来, 形成了频率调制磁旋转光谱技术(简称 FM-MRS), 并对其线型进行了初步分析与研究^[12]。华东师范大学量子光学开放实验室于 1998 年首先将激光频率调制和塞曼调制磁旋转光谱技术结合起来, 形成了光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术(简称 OHZM-MRS)^[13], 进一步提高了塞曼调制磁旋转光谱技术的灵敏度, 该技术采用双平衡混频器(DBM)和锁相放大器对上述两种调制进行解调来提取微弱的光谱信号。本文针对洛伦兹型的吸收和色散, 详细推导了该双调制与双解调过程产生的信号的数学表达式, 并对激光调制频率、起偏器和检偏器的消光比、椭偏度、椭偏引起的相移以及偏离正交的角度等参数对灵敏度和线型的影响进行了计算与分析, 获得了与实验相符合的结果。

2 光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术的基本原理

光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术的原理图如图 1 所示, 染料激光器产生线偏振光通过电光晶体(EOM)对入射线偏振光的相位进行调制, 在激光频率 ω_0 两边生成边带 $\omega_0 \pm n\omega_m$, ω_m 为电光晶体的调制频率。经过电光晶体调制后的光场被起偏器 P_1 起偏后通过加纵向调制

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 19974011)和波谱与原子分子物理国家重点实验室资助项目(批准号: 991516)。

磁场的样品池, 纵向磁场对样品的塞曼效应进行调制。经过双调制的透射光再经过和起偏器 P_1 近正交的检偏器 P_2 检偏后到达雪崩二极管 (APD) 探测器进行拍频检测, 其输出经过双平衡混频器在频率 ω_m 处解调和锁相放大器在磁场调制频率处解调后到达计算机进行数据采样和处理, 从而获得样品的吸收光谱信号。

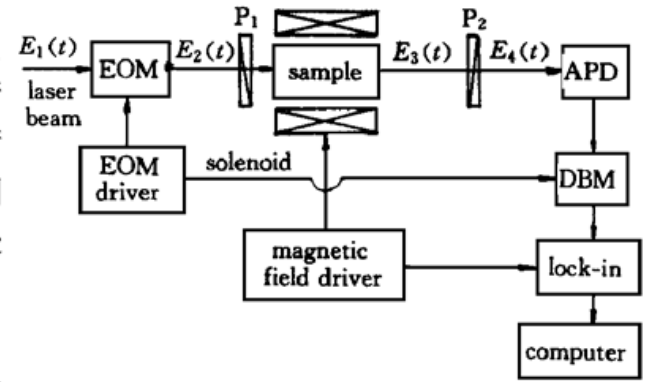


Fig. 1 Schematic of the OHZM-MRS setup

3 光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术的线型分析

先考虑磁场为直流恒定磁场时的光外差-磁旋转信号的线型, 在这种情况下, 光谱信号由双平衡混频器(DBM)直接输出。

3.1 恒定磁场时的信号线型

染料激光器产生线偏振光

$$E_1(t) = E_0 e_x \exp(i\omega t) + C. C. \tag{1}$$

若在电光晶体上加调制场 $M \sin \omega_m t$, 则电光晶体对入射线偏振光的相位进行调制, 在激光频率 ω 两边生成边带 $\omega \pm n\omega_m$, 利用贝塞尔函数展开, 在调制度很小时可取一阶边带作为近似:

$$E_2(t) = E_0 [1 + R \sin(\omega_m t + \Psi_R)] e_x \{ J_0(M) \exp(i\omega t) + J_1(M) \exp[i(\omega + \omega_m)t] - J_1(M) \exp[i(\omega - \omega_m)t] + C. C. \} \tag{2}$$

式中 R 为电光晶体在相位调制过程中引起的剩余幅度调制的调制系数, Ψ_R 为剩余幅度调制引起的相移。由于法拉第效应, 线偏振光通过纵向磁场中的顺磁性分子时, 其偏振面会发生旋转。入射线偏振光可分解为左旋和右旋偏振光, 分别引起因纵向磁场而导致分子能级发生分裂的 $\Delta m = +1$ 和 $\Delta m = -1$ 的子能级间的跃迁, 它们之间吸收和色散的差异造成了入射光偏振面的旋转。因此, 考虑光学器件如窗片等引起的椭偏度和一对偏振片的有限消光比, 其综合效应用 ϵ 来表示, 以及用 Ψ_ϵ 来表示由于椭偏引起的相移。同时把线偏振光分解成左旋和右旋偏振光, 这样通过加了磁场的样品池后, 光场为:

$$E_3(t) = \frac{1}{2} E_0 [1 + R \sin(\omega_m t + \Psi_R)] \left(\{ [J_0(M) \exp(i\omega t - i\beta_\omega^+ - \delta_\omega^+) + J_1(M) \exp(i\omega_+ t - i\beta_{\omega_+}^+ - \delta_{\omega_+}^+) - J_1(M) \exp(i\omega_- t - i\beta_{\omega_-}^+ - \delta_{\omega_-}^+)] \} \times \{ (1 - \epsilon) [e_x + e_y \exp(i\pi/2)] + \epsilon e_y \exp(i\Psi_\epsilon) + \epsilon e_x \exp[i(\Psi_\epsilon + \pi/2)] \} + [J_0(M) \exp(i\omega t - i\beta_\omega^- - \delta_\omega^-) + J_1(M) \exp(i\omega_+ t - i\beta_{\omega_+}^- - \delta_{\omega_+}^-) - J_1(M) \exp(i\omega_- t - i\beta_{\omega_-}^- - \delta_{\omega_-}^-)] \{ (1 - \epsilon) [e_x - e_y \exp(i\pi/2)] + \epsilon e_y \exp(i\Psi_\epsilon) - \epsilon e_x \exp[i(\Psi_\epsilon + \pi/2)] \} \} + C. C. \tag{3}$$

在下面的理论分析中将会发现, 相移 Ψ_ϵ 在理论中起着重要的作用。因为, 如果实验中 ϵ 对线型的影响比较大, 且当 $\Psi_\epsilon = 0$ 时, ϵ 将对线型没有影响。(3) 式中的符号含义如下:

$$\omega_+ = \omega + \omega_m, \quad \omega_- = \omega - \omega_m, \quad \beta = nkL, \quad \delta = \alpha L/2$$

n 为样品的折射率, L 为样品吸收程长, α 为吸收系数, β 代表色散, δ 代表吸收, (3) 式中的上标+ 代表左旋偏振光, 上标- 代表右旋偏振光。

通过检偏器时, 考虑两个偏振片近正交放置, 偏离一个很小的角度 φ , 因此通过检偏器的

单位向量为:

$$\mathbf{P}_{OL} = \mathbf{e}_y \cos \varphi + \mathbf{e}_x \sin \varphi \approx \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_x \varphi \quad (4)$$

所以通过第二个偏振片后光场变为:

$$\mathbf{E}_4(t) = \mathbf{P}_{OL} \cdot \mathbf{P}_{OL} \cdot \mathbf{E}_3(t) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_4(t) = \frac{1}{2} E_0 [1 + R \sin(\omega_m t + \psi_R)] & \left(\{ [J_0(M) \exp(i\omega t - i\beta_{\omega^+}^+ - \delta_{\omega^+}^+) + \right. \\ & J_1(M) \exp(i\omega_+ t - i\beta_{\omega_+}^+ - \delta_{\omega_+}^+) - J_1(M) \exp(i\omega_- t - i\beta_{\omega_-}^+ - \delta_{\omega_-}^+)] \times \\ & \{ (1 - \epsilon)(\varphi_+ \exp(i\pi/2) + \epsilon \exp(i\psi_\epsilon) + \epsilon \varphi \exp[i(\psi_\epsilon + \pi/2)]) \} + \\ & [J_0(M) \exp(i\omega t - i\beta_{\omega^+}^- - \delta_{\omega^+}^-) + J_1(M) \exp(i\omega_+ t - i\beta_{\omega_+}^- - \delta_{\omega_+}^-) - \\ & J_1(M) \exp(i\omega_- t - i\beta_{\omega_-}^- - \delta_{\omega_-}^-)] \{ (1 - \epsilon)[\varphi_- \exp(i\pi/2)] + \\ & \left. \left. \epsilon \exp(i\psi_\epsilon) - \epsilon \varphi \exp[i(\psi_\epsilon + \pi/2)] \} \right) \mathbf{P}_{OL} + C. C. \quad (6) \end{aligned}$$

这样入射到探测器后的拍频光电流为:

$$I_1 = \zeta |\mathbf{E}_4(t)|^2 = \zeta \mathbf{E}_4(t) \cdot \mathbf{E}_4^*(t) \quad (7)$$

其中: $\zeta = cA\eta/8\pi$, A 为探测器的光接收面积, η 探测器的量子效率。

拍频光电流通过双平衡混频器进行检相, 取出含 $\sin \omega_m$ 项的拍频电流信号为:

$$\begin{aligned} I_{\sin} = 2\zeta E_0^2 J_0 J_1 \{ & [(1 - \epsilon)^2 \mathcal{Q}^3 + \epsilon^2 + 2\epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon] \times \\ & (\beta_{\omega_+}^- + \beta_{\omega_-}^- + \beta_{\omega_+}^+ + \beta_{\omega_-}^+ - 2\beta_{\omega^+}^+ - 2\beta_{\omega^-}^-) + \\ & [\epsilon(1 - \epsilon) \sin \psi_\epsilon - \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \sin \psi_\epsilon] \times \\ & (-\beta_{\omega_+}^- - \beta_{\omega_-}^- + \beta_{\omega_+}^+ + \beta_{\omega_-}^+ - 2\beta_{\omega^+}^+ + 2\beta_{\omega^-}^-) + \\ & [(1 - \epsilon)^2 \varphi_+ + \epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon + \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \cos \psi_\epsilon + \epsilon^2 \mathcal{Q}] \times \\ & (\delta_{\omega_+}^+ + \delta_{\omega_-}^+ - \delta_{\omega_+}^- - \delta_{\omega_-}^- + 2\delta_{\omega^-}^- - 2\delta_{\omega^+}^+) \} + \\ & 4\zeta E_0^2 R \cos \psi_R \{ [(1 - \epsilon)^2 \mathcal{Q}^3 + \epsilon^2 + 2\epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon] \times \\ & [J_0^2(1 - \delta_{\omega^+}^+ - \delta_{\omega^-}^-) + J_1^2(1 - \delta_{\omega_+}^+ - \delta_{\omega_+}^-) + J_1^2(1 - \delta_{\omega_-}^+ - \delta_{\omega_-}^-)] + \\ & [\epsilon(1 - \epsilon) \sin \psi_\epsilon - \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \sin \psi_\epsilon] \times \\ & [J_0^2(\delta_{\omega^-}^- - \delta_{\omega^+}^+) + J_1^2(\delta_{\omega_+}^- - \delta_{\omega_+}^+) + J_1^2(\delta_{\omega_-}^- - \delta_{\omega_-}^+)] + \\ & [(1 - \epsilon)^2 \varphi_+ + \epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon + \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \cos \psi_\epsilon + \epsilon^2 \mathcal{Q}] \times \\ & [J_0^2(\beta_{\omega^+}^+ - \beta_{\omega^-}^-) + J_1^2(\beta_{\omega_+}^+ - \beta_{\omega_+}^-) + J_1^2(\beta_{\omega_-}^+ - \beta_{\omega_-}^-)] \} \quad (8) \end{aligned}$$

取出含 $\cos \omega_m$ 项的拍频电流信号为:

$$\begin{aligned} I_{\cos} = 2\zeta E_0^2 J_0 J_1 \{ & [(1 - \epsilon)^2 \mathcal{Q}^3 + \epsilon^2 + 2\epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon] \times \\ & (\delta_{\omega^-}^+ - \delta_{\omega_+}^+ + \delta_{\omega^-}^- - \delta_{\omega_+}^-) + \\ & [\epsilon(1 - \epsilon) \sin \psi_\epsilon - \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \sin \psi_\epsilon] \times \\ & (\delta_{\omega^-}^+ - \delta_{\omega_+}^+ - \delta_{\omega^-}^- + \delta_{\omega_+}^-) + \\ & [(1 - \epsilon)^2 \varphi_+ + \epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon + \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \cos \psi_\epsilon + \epsilon^2 \mathcal{Q}] \times \\ & (\beta_{\omega_+}^+ - \beta_{\omega^-}^+ + \beta_{\omega^-}^- - \beta_{\omega_+}^-) \} + \\ & 4\zeta E_0^2 R \sin \psi_R \{ [(1 - \epsilon)^2 \mathcal{Q}^3 + \epsilon^2 + 2\epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon] \times \\ & [J_0^2(1 - \delta_{\omega^+}^+ - \delta_{\omega^-}^-) + J_1^2(1 - \delta_{\omega_+}^+ - \delta_{\omega_+}^-) + J_1^2(1 - \delta_{\omega_-}^+ - \delta_{\omega_-}^-)] + \\ & [\epsilon(1 - \epsilon) \sin \psi_\epsilon - \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \sin \psi_\epsilon] \times \\ & [J_0^2(\delta_{\omega^-}^- - \delta_{\omega^+}^+) + J_1^2(\delta_{\omega_+}^- - \delta_{\omega_+}^+) + J_1^2(\delta_{\omega_-}^- - \delta_{\omega_-}^+)] + \\ & [(1 - \epsilon)^2 \varphi_+ + \epsilon(1 - \epsilon)\varphi \cos \psi_\epsilon + \epsilon(1 - \epsilon)\mathcal{Q}^3 \cos \psi_\epsilon + \epsilon^2 \mathcal{Q}] \times \end{aligned}$$

$$[J_0^2(\beta_{\omega^+}^+ - \beta_{\omega^-}^-) + J_1^2(\beta_{\omega^+}^+ - \beta_{\omega^+}^-) + J_1^2(\beta_{\omega^-}^+ - \beta_{\omega^-}^-)] \quad (9)$$

如果到达双平衡混频器的参考信号和光电流信号存在一个相位差 θ , 即参考信号为 $\sin(\omega t + \theta)$ 时, 通过双平衡混频器的光信号为:

$$I = I_{\sin} \cos \theta + I_{\cos} \sin \theta \quad (10)$$

(10) 式即为直流恒定磁场时的光外差-磁旋转信号。

3.2 光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术的线型

(8) 式、(9) 式中 δ 和 β 为磁场的函数, 当磁场以 $\sin \omega t$ 被调制时, 通过锁相放大器后将解调出包含 $\sin \omega t$ 的项。作者已对吸收线型分别为洛伦兹或高斯线型时的信号线型作了推导和计算, 两者的变化趋势类似。因此, 由于篇幅有限, 下面仅以洛伦兹线型为例, 研究诸多因素对信号线型和灵敏度的影响。洛伦兹吸收线型:

$$\delta_{LA}(\omega) = \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja}^2}{(\omega - \omega_a)^2 + \Gamma_{ja}^2} \quad (11)$$

式中 ω 为激光频率, ω_a 为从发生塞曼分裂的终态 j 到始态 a 之间的跃迁频率:

$$\begin{aligned} \omega_a &= \omega_0 + (2\pi/h) \mu_B B_M (g_2 M_2 - g_1 M_1) \sin \omega t = \\ &\omega_0 + \Delta_{ja} \sin \omega t = \omega_0 + x \end{aligned} \quad (12)$$

式中 ω_0 为零磁场时的跃迁频率, $\Delta_{ja} = (2\pi/h) \mu_B B_M (g_2 M_2 - g_1 M_1)$, $x = \Delta_{ja} \sin \omega t$, B_M 为磁场调制的峰值, ω_0 为磁场的调制频率, μ_B 为玻耳磁子, M 为磁量子数, 下标 1、2 分别表示能级的下态和上态。令 $\omega_s = \omega - \omega_0$, 这样洛伦兹吸收线型演变为:

$$\delta_{LA}(x) = \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja}^2}{(\omega_s - x)^2 + \Gamma_{ja}^2} \quad (13)$$

在 $x = 0$ 处泰勒展开:

$$\delta_{LA}(x) = \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja}^2}{\omega_s^2 + \Gamma_{ja}^2} + \frac{2\omega_s \delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja}^2 x}{(\omega_s^2 + \Gamma_{ja}^2)^2} + O(x^2) \quad (14)$$

式中 $O(x^2)$ 为包含 x^2 的二次项, 经过锁相放大器之后取傅里叶级数的一次谐波, 有:

$$\delta_{LA}(\omega) = \frac{2\omega_s \delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja}^2 \Delta_{ja}}{(\omega_s^2 + \Gamma_{ja}^2)^2} = \frac{2\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja}^2 \Delta_{ja} (\omega - \omega_0)}{[(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_{ja}^2]^2} \quad (15)$$

洛伦兹色散线型:

$$\beta_{LD}(x) = \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja} (\omega_s - x)}{(\omega_s - x)^2 + \Gamma_{ja}^2} \quad (16)$$

在 $x = 0$ 处泰勒展开:

$$\beta_{LD}(x) = \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja} \omega_s}{\omega_s^2 + \Gamma_{ja}^2} + \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja} (\omega_s^2 - \Gamma_{ja}^2)}{(\omega_s^2 + \Gamma_{ja}^2)^2} x + O(x^2) \quad (17)$$

经过锁相放大器之后取傅里叶级数的一次谐波, 有:

$$\beta_{LA}(\omega) = \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja} (\omega_s^2 - \Gamma_{ja}^2)}{(\omega_s^2 + \Gamma_{ja}^2)^2} \Delta_{ja} = \frac{\delta_{\text{peak}} \Gamma_{ja} [(\omega - \omega_0)^2 - \Gamma_{ja}^2]}{[(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_{ja}^2]^2} \Delta_{ja} \quad (18)$$

到此已经得出光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术信号解析式中的 δ 和 β 的表达式。

4 光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术线型的理论分析与数值计算

分析 N_2 分子第一正带 $B^3\Pi_g$ 三重态到 $A^3\Sigma_u^+$ 三重态^[14] 中的一些谱线对应的能级发生塞曼分裂时, 对应 $\Delta M = +1$ 跃迁时的 $\Sigma(g_2 M_2 - g_1 M_1)$ 和对应 $\Delta M = -1$ 跃迁时的 $\Sigma(g_2 M_2 - g_1 M_1)$ 正好相位相反, 绝对值相等。从上述线型分析可以发现, 信号强度与 $g_2 M_2 - g_1 M_1$ 成正比, 同时假定同一支带中的所有 $\Delta M = +1$ 和 $\Delta M = -1$ 时跃迁几率相等, 可以发现分别对于

ω 、 $\omega + \omega_m$ 、 $\omega - \omega_m$ 时的吸收项或色散项对应的右旋或左旋跃迁项如果同号，则两项正好抵消，也就是对于正弦项中的 $\beta_{\omega^+}^- + \beta_{\omega^-}^- + \beta_{\omega^+}^+ + \beta_{\omega^-}^+ - 2\beta_{\omega^+}^+ - 2\beta_{\omega^-}^-$ 项为零，对于余弦项中的 $\delta_{\omega^+}^- - \delta_{\omega^+}^+ + \delta_{\omega^-}^- - \delta_{\omega^-}^+$ 项为零。剩余调制度 R 约为 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ ，因此可以忽略与 R 有关的项，信号线型的解析式为：

$$\begin{aligned}
 I = & 2\mathcal{E}^2 J_0 J_1 \{ [\epsilon(1-\epsilon) \sin \psi_\epsilon - \epsilon(1-\epsilon) \mathcal{P}^3 \sin \psi_\epsilon] \times \\
 & (-\beta_{\omega^+}^- - \beta_{\omega^-}^- + \beta_{\omega^+}^+ + \beta_{\omega^-}^+ - 2\beta_{\omega^+}^+ + 2\beta_{\omega^-}^-) + \\
 & [(1-\epsilon)^2 \mathcal{P} + \epsilon(1-\epsilon) \mathcal{P} \cos \psi_\epsilon + \epsilon(1-\epsilon) \mathcal{P}^3 \cos \psi_\epsilon + \epsilon^2 \mathcal{Q}] \times \\
 & (\delta_{\omega^+}^+ + \delta_{\omega^-}^+ - \delta_{\omega^+}^- - \delta_{\omega^-}^- + 2\delta_{\omega^-}^- - 2\delta_{\omega^+}^+) \} \cos \theta + \\
 & 2\mathcal{E}^2 J_0 J_1 \{ [\epsilon(1-\epsilon) \sin \psi_\epsilon - \epsilon(1-\epsilon) \mathcal{P}^3 \sin \psi_\epsilon] \times \\
 & (\delta_{\omega^+}^- - \delta_{\omega^+}^+ - \delta_{\omega^-}^- + \delta_{\omega^-}^+) + \\
 & [(1-\epsilon)^2 \mathcal{P} + \epsilon(1-\epsilon) \mathcal{P} \cos \psi_\epsilon + \epsilon(1-\epsilon) \mathcal{P}^3 \cos \psi_\epsilon + \epsilon^2 \mathcal{Q}] \times \\
 & (\beta_{\omega^+}^+ - \beta_{\omega^+}^- + \beta_{\omega^-}^- - \beta_{\omega^-}^+) \} \sin \theta \quad (19)
 \end{aligned}$$

从上式可看出，线型主要取决于 \mathcal{Q} 、 ϵ 和因椭偏引起的相移 ψ_ϵ 。如果因椭偏引起的相移为零，则线型也将与 ϵ 无关，只与 \mathcal{P} 角有关，下面就信号吸收线型为洛伦兹线型时的理论计算和实验结果进行比较。

4.1 当椭偏引起的相移和 \mathcal{P} 角恒定时，线型随 ϵ 的变化

图 2(a) 中所示的光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术信号线型是根据上述理论在 ω_0 为 $17132.569 \text{ cm}^{-1}$ 、 ω_m 为 500 MHz 、椭偏引起的相移为 1° 、 \mathcal{P} 角等于 1° 、交流磁场的峰峰值为 0.04 T 时计算的线型，图 2(b) 为上述条件下的实验结果。从理论计算线型和实验结果相比较可以发现， ϵ 小于 0.01 时理论计算的线型已为比较对称的三次微分线型，与实验结果吻合得很好，而当 ϵ 大于 0.01 时光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术信号线型将发生比较明显的畸变。本实验所采用的一对偏振片的消光比优于 10^{-5} ，图 2(b) 的测量线型比较接近三次微分线型，但稍有不对称失真。这说明因偏振片的消光比而对线型的影响完全可以忽略，然而实验中诸如窗片、反射镜的各向异性等因素而引起的椭偏将对线型略产生影响，其影响低于 10^{-2} 。这与理论结果一致，即实验中上述因素引起的椭偏度过大，将使信号线型发生畸变。

4.2 ϵ 取 0.001 、椭偏引起的相移取 10° 时，线型随 \mathcal{P} 角引起的变化

图 3(a) 为 $\epsilon = 0.001$ 、而其它条件不变时，光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术的理论线型随 \mathcal{P} 角的变化。可以看出，当 $\mathcal{P} = 0$ 时，为二次吸收线型，随着 \mathcal{P} 的增大，向三次微分线型过度，在 $\mathcal{P} = 0.4^\circ$ 时，已完全是三次微分线型，这和图 3(b) 的实验结果符合得比较好。这一计

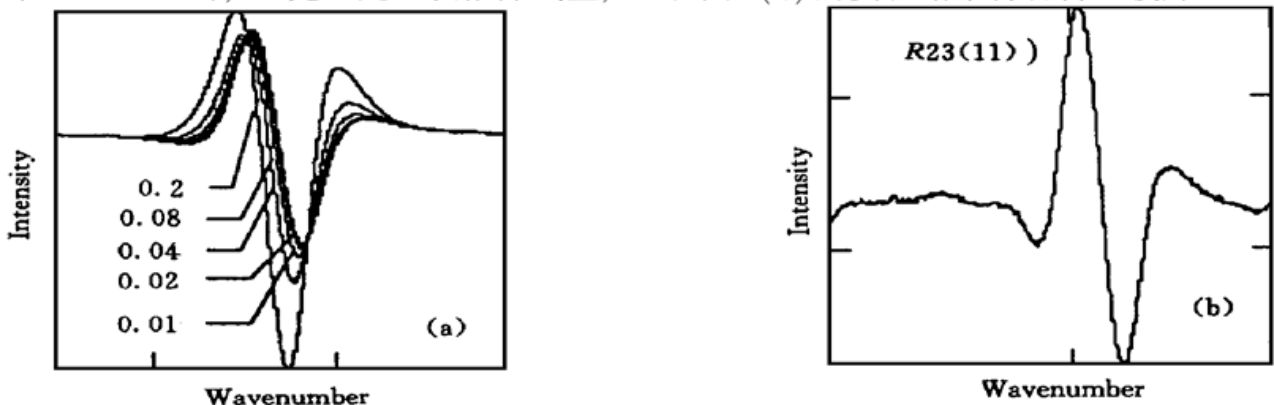


Fig. 2 (a) Theoretical line shapes for OHZM-MRS signals as a function of laser frequency for different ϵ , where $\mathcal{P} = 1^\circ$. (b) When \mathcal{P} is small, the experimental line shape of R23(11) for OHZM-MRS signal

算结果表明, 随 φ 角的增大, 信号幅度随之增大。因此, 实验中可以通过增大 φ 角提高信号的灵敏度, 但 φ 角过大会引起探测器饱和。

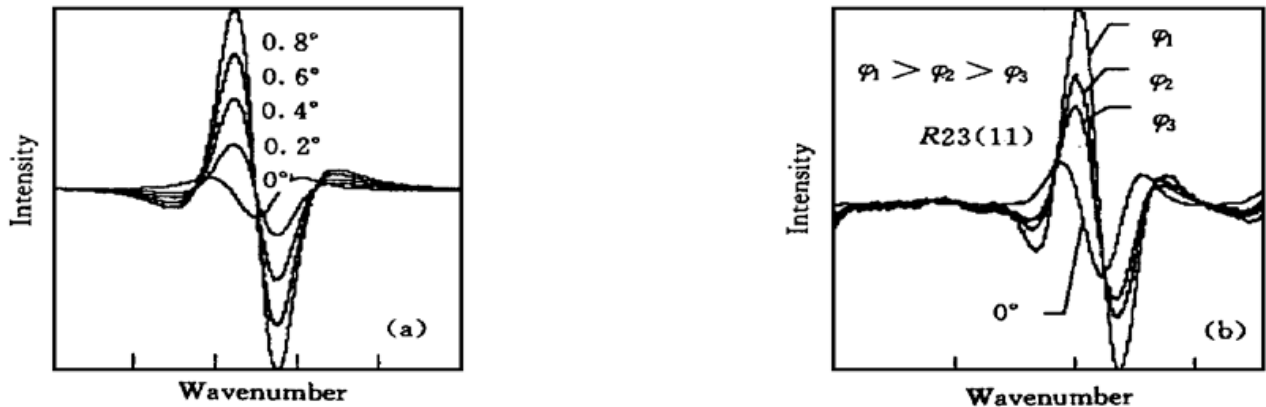


Fig. 3 (a) Theoretical line shapes for OHZM-MRS signals as a function of laser frequency for several analyzer offset angles, where $\epsilon = 0.001$. (b) Experimental results of $R23(11)$ for OHZM-MRS signals for different φ

4.3 ϵ 取 0.001、椭偏引起的相移取 10° 、 φ 取 1° 时, 信号线型随磁场 B 的变化

图 4(a) 为信号与调制磁场强度的关系, 可以看出磁场对线型没有影响, 而只影响信号强度。当调制磁场强度为零时, 将没有信号, 说明利用磁场调制或塞曼调制, 可以对顺磁性分子进行选择测量, 即没有塞曼分裂能级之间的吸收信号不能被观测到, 从而减少了非顺磁性分子光谱线的干扰。而随着磁场的增强, 信号也将随着增强。图 4(b) 为对 N_2 分子 $R23(11)$ 谱线测量的结果。这一组实验结果是在 φ 近似等于零的条件下得到的, 因此线型既不是二次吸收线型, 也不是三次微分线型, 而是这两种线型的叠加, 这和图 3 理论结果相一致。结果表明, 在实验中可以通过增加磁场强度, 来提高信号的灵敏度。

4.4 信号线型与电光晶体调制频率的关系

图 5(a) 是吸收线型为洛伦兹线型时, 光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术线型随电光晶体调制频率的变化曲线。理论计算时, 谱线线宽取为 1 GHz。当调制频率大于 600 MHz 时信号幅度变化不大, 但谱线被展宽。因此, 可以说明吸收线宽为 1 GHz 时, 600 MHz 为电光晶体的最佳调制频率。图 5(b) 为 $\omega = \omega_0$ 时信号幅度随电光晶体调制频率的变化曲线, 可以清楚地

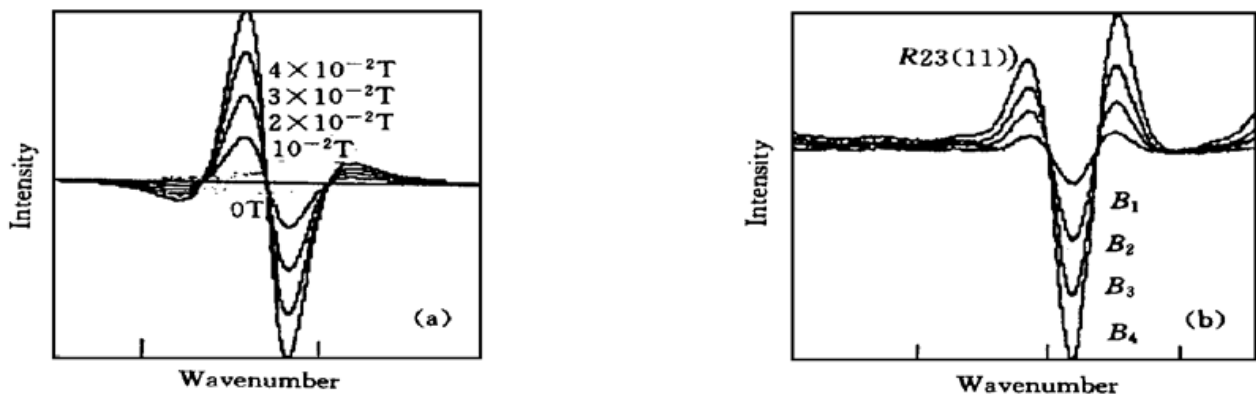


Fig. 4 (a) Theoretical line shapes for OHZM-MRS signals as a function of laser frequency for different magnetic field strengths, where $\varphi = 1^\circ$, $\epsilon = 0.001$. (b) Experimental results of $R23(11)$ for OHZM-MRS signals for different magnetic field strengths, where the analyzer offset angle is very small and near to zero. $B_1 = 10^{-2} \text{ T}$, $B_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ T}$, $B_3 = 3 \times 10^{-2} \text{ T}$, $B_4 = 4 \times 10^{-2} \text{ T}$

看出, 当调制频率大于 600 MHz 时信号幅度基本不再变化, 结果表明, 实验中电光晶体调制频率略大于谱线半线宽时, 信号最佳, 灵敏度最大。

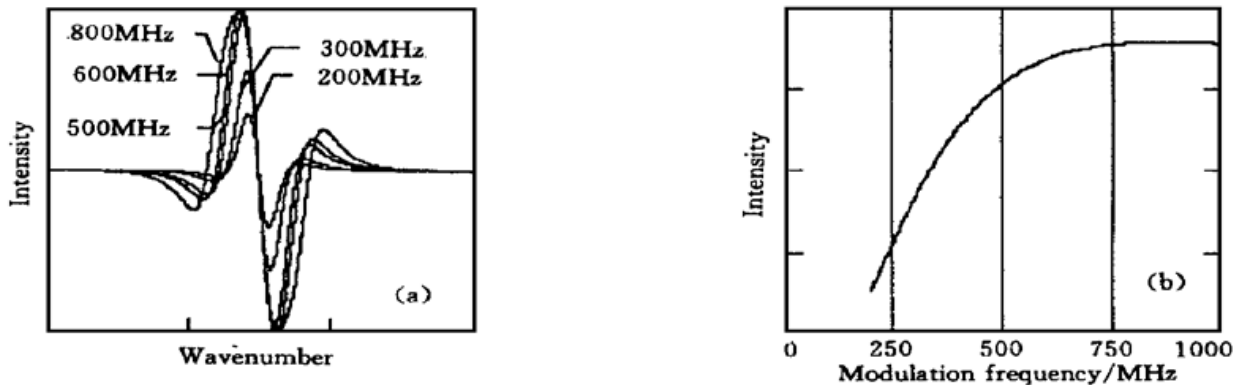


Fig. 5 (a) Theoretical line shapes for OHZM-MRS signals as a function of laser frequency for different modulation frequency of EOM. (b) Theoretical line for OHZM-MRS signal as a function of modulation frequency of EOM, where $\omega = \omega_0$

结 论 全面分析了光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术的线型, 解决与线型和灵敏度有关的诸多因素, 以及它们对线型和灵敏度的影响。讨论了光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术双调制中的复杂检相问题, 理论结果和实验符合得相当好, 同时对实验起着重要的指导作用。

参 考 文 献

- [1] Buckingham A D, Stephens P J. Magnetic optical activity, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1966, **17**: 399~432
- [2] Litfin G, Pollock C R, Curl Jr. R F *et al.*. Sensitivity enhancement of laser absorption spectroscopy by magnetic rotation effect. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(12): 6602~6605
- [3] Hugo Wahlqhisl. Modulation broadening of unsaturated Lorentzian lines. *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**(5): 1708~1710
- [4] Smith R L. Practical solutions of the Lock-in detection problem for Lorentz and dispersion resonance signals. *J. Opt. Soc. Am.*, 1971, **61**(8): 1015~1022
- [5] Bjorklund G C. Frequency-modulation spectroscopy: A new method for measuring weak absorptions and dispersions. *Opt. Lett.*, 1980, **5**(1): 15~17
- [6] Bjorklund G C, Levenson M D. Sub-Doppler frequency-modulation spectroscopy of I₂. *Phys. Rev. (A)*, 1981, **24**(1): 166~169
- [7] Hall J L, Hollberg L, Baer T *et al.*. Optical heterodyne saturation spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **39**(9): 680~682
- [8] Argawal G S. Frequency-modulated spectra of coherently driven systems. *Phys. Rev. (A)*, 1981, **23**(3): 1375~1381
- [9] Schenzle A, Devoe R G, Rewer R G. Phase-modulation laser spectroscopy. *Phys. Rev. (A)*, 1982, **25**(5): 2606~2621
- [10] Bjorklund G C, Levenson M D, Lenth W *et al.*. Frequency modulation (FM) spectroscopy: Theory of lineshapes and signal-to-noise analysis. *Appl. Phys. (B)*, 1983, **32**(1): 145~152
- [11] North S W, Zheng X S, Fei Rui *et al.*. Line shape analysis of Doppler broadened frequency-modulated spectra. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(6): 2129~2135
- [12] McCarthy M C, Block J C, Field R W. Frequency-modulation enhanced magnetic rotation spectroscopy: A sensitive and selective absorption scheme for paramagnetic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(9): 6331~6346

- [13] 陈扬鬯, 毕志毅, 马龙生等. 光外差-塞曼调制磁旋转光谱技术. 科学通报, 1999, **44**(2): 156~ 159
[14] 王 辉, 蔡佩佩, 夏长平等. N₂ 第一正带的塞曼调制磁旋转光谱分析. 化学物理学报, 1997, **10**(2): 117~ 123

Line Shape Analysis of Optical Heterodyne Zeeman Modulation Magnetic Rotation Spectroscopy

Wang Rongjun Bi Zhiyi Chen Yangqin Lu Jingjing
Cai Peipei Yang Xiaohua Ma Longsheng

(*Department of physics, East China Normal University, Laboratory for Quantum Optics, East China Normal University, Shanghai 200062*)

(Received 23 August 1998; revised 19 October 1998)

Abstract Optical heterodyne Zeeman modulation magnetic rotation spectroscopy (OHZM-MRS) is a high sensitive spectroscopy technique. In this spectroscopy, both laser frequency and Zeeman effect of a sample are modulated, and then the signal with high signal-to-noise will be obtained by double demodulation. The expression of OHZM-MRS signal is derived, and the influences on the line shape of OHZM-MRS are discussed by the extinction coefficient of polarizers, ellipticity, phase shift induced by elliptical polarization, φ angle (where φ is the small uncrossing angle between two nearly crossed polarizers) and residual amplitude modulation. The results of theory and experiment are in agreement each other.

Key words frequency modulation, magnetic rotation spectroscopy, absorption line shape, dispersion line shape.