

文章编号: 0253-2239(2005)05-691-5

## 光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术\*

Kaniki Kakule<sup>1,2</sup> 吴玲<sup>1,3</sup> 杨铭<sup>1</sup> 郑利娟<sup>1</sup> 杨晓华<sup>1</sup> 陈扬毅<sup>1\*\*</sup>

{  
1 华东师范大学光谱学与波谱学教育部重点实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062  
2 金沙萨大学工程系, 刚果民主共和国 金沙萨  
3 中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071

**摘要:** 介绍了一种针对瞬态分子光谱测量的新技术, 光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术, 这种光谱技术具有很高的灵敏度, 综合了光外差探测技术、磁旋转光谱技术和浓度调制光谱技术的特点, 利用浓度调制光谱技术针对寿命很短的瞬态分子和激发态分子的光谱进行测量, 利用光外差探测技术可以消除来自光源的幅度涨落噪声, 实现散粒噪声的测量极限, 利用磁旋转光谱技术可以对顺磁性分子进行选择性的测量, 并且进一步提高探测灵敏度。详细讨论了这种光谱技术的工作原理, 并用这种技术对 O<sub>2</sub> 分子的  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  三重禁戒跃迁光谱进行测量, 获得了很好的测量信噪比。并对该技术的灵敏度作了详细的分析, 估计最小相对吸收度可达  $1.9 \times 10^{-9}$  以及 O<sub>2</sub> 分子三重禁戒跃迁的吸收截面为  $\sigma = 2.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ 。

**关键词:** 光谱学; 分子光谱学; 光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术; O<sub>2</sub> 分子

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

## Optical Heterodyne-Magnetic Rotation-Concentration Modulation Spectroscopic Technique

Kaniki Kakule<sup>1,2</sup> Wu Ling<sup>1,3</sup> Yang Ming<sup>1</sup> Zheng Lijuan<sup>1</sup> Yang Xiaohua<sup>1</sup> Chen Yangqi<sup>1</sup>

{  
1 Key laboratory of Optical & Magnetic Resonance Spectroscopy, and Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062  
2 Faculty of Engineering, University of Kinshasa, Kinshasa 11, Democratic Republic of Congo  
3 State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071

**Abstract:** A new spectroscopic technique for measuring the spectrum of transient molecules, named optical heterodyne magnetic rotation enhanced concentration modulation spectroscopy (OH-MR-CMS) is introduced. It combines optical heterodyne detection and magnetic rotation spectroscopy with the concentration modulation technique leading to greatly improved sensitivity. The concentration modulation spectroscopy (CMS) is suitable for the detection of the spectrum of short-lifetime transient molecules and excited state molecules. The optical heterodyne (OH) technique is used for eliminating the amplitude fluctuation noise from the laser source so as to realize the detection limit of the shot noise. The magnetic rotation (MR) technique makes a selective detection of paramagnetic molecules, so as to further improve the detection sensitivity. The principle of OH-MR-CMS is interpreted in detail and the technique is used to measure the absorption spectrum of the O<sub>2</sub>  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  forbidden transition with a quite good signal-to-noise (S/N) ratio. The detailed analysis of the sensitivity of this technique is presented, the minimum relative absorption is approximately  $1.9 \times 10^{-9}$  and the absorption cross-section  $\sigma$  of the O<sub>2</sub> forbidden transition is  $2.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

**Key words:** spectroscopy; molecular spectroscopy; OH-MR-CMS; O<sub>2</sub> molecule

\* 国家自然科学基金(10434060, 10204007)和上海市科委基础重大课题(04DZ14009)资助课题。

作者简介: Kaniki Kakule (1962~), 男, 刚果民主共和国金沙萨大学工程系讲师, 2004 年于华东师范大学获得理学博士学位, 主要从事瞬态分子光谱的研究工作。E-mail: mkaniki@yahoo.com

\*\* 通信联系人。E-mail: yqchen@phy.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2004-07-21; 收到修改稿日期: 2004-10-15

## 1 引 言

瞬态分子是指一些寿命很短的分子,例如离子分子、自由基分子和激发态分子等。这类分子经常出现在化学反应的中间过程、等离子体放电过程、大气的污染过程或者存在于星际空间中。通过这类分子的光谱测量可以提供它们在过程中的动力学行为,以便人们更好地理解进而控制这些过程。但是,这类分子的有效寿命很短,化学活性很强,实验室中的生成浓度很低,对它们的光谱测量就比较困难,尤其是采用吸收光谱的测量,因此发展高灵敏度的光谱技术来探测这类分子是非常必要和有意义的。

1982年 Gudeman 等<sup>[1]</sup>发展了速度调制光谱技术(VMS)。该技术在吸收池内用交流高压辉光放电生成被测的离子分子,离子分子的速度在交流电场中受到放电频率的调制。当入射激光与离子分子产生共振吸收时,由于多普勒效应使速度调制等效于对吸收谱线的频率调制,通过锁相放大器的同步检测,可以获得离子分子的光谱信号。在该技术测量中,由于中性分子不受电场力的作用,它们的速度不会受到调制,因此它的最大特点是可以有效地选择离子分子的光谱进行测量,而避免中性分子光谱的干扰。此外,这种光谱技术是对被测分子自身特性的调制,属于内调制(internal modulation)的光谱技术,可以在很大程度上抑制来自光源的幅度涨落噪声。在放电过程中,瞬态分子的浓度也会受到调制,浓度调制的频率是放电频率的2倍。如果在锁相放大器上采用2倍的放电频率作参考信号(称为2f检测),就构成了浓度调制光谱技术(CMS)。它仍然是一种内调制光谱技术,具有很高的灵敏度,可以用于对瞬态分子光谱的测量。为了进一步提高测量灵敏度,我们将光外差探测(Optical Heterodyne Detection)技术<sup>[2]</sup>和磁旋转(Magnetic Rotation)光谱技术<sup>[3]</sup>结合进来形成光外差-磁旋转-浓度调制光谱(OH-MR-CMS)新技术。本文将对此作一介绍,并以O<sub>2</sub>的三重禁戒跃迁光谱<sup>[4]</sup>的测量为例说明该技术的测量灵敏度。

## 2 基本原理

在浓度调制光谱技术中,交流辉光放电电流为

$$i = i_m \sin(\omega t), \quad (1)$$

如果瞬态分子的寿命很短,在特定跃迁能级上的浓度完全跟随放电电流的变化,因此可以表示为<sup>[5]</sup>

$$N(t) = N_0 + \Delta N_0 |\sin(\omega t)| \approx \Delta N_0 |\sin(\omega t)|, \quad (2)$$

其中 $N_0$ 为特定能态上的本底粒子数, $\Delta N_0$ 为浓度变化的最大幅值。在分子的激发态上(包括振动激发态), $N_0 \approx 0$ 可以是很好的近似。

根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)(吸收)定律,经过吸收池的透射光强为

$$I = I_0 \exp[-\sigma N(t)l], \quad (3)$$

$\sigma$ 为特定态对入射光的吸收截面,表达为

$$\sigma = \lambda^2 \alpha(\nu - \nu_0) / (8\pi\tau),$$

其中 $l$ 为吸收程长, $\tau$ 为吸收态的寿命, $\alpha(\nu - \nu_0)$ 为吸收线型, $\nu_0$ 为跃迁谱线的中心频率。

在弱吸收情况下,透射光强近似为

$$I = I_0 [1 - \sigma \Delta N_0 |\sin(\omega t)| l]. \quad (4)$$

上式的光信号被接收并由锁相放大器经 $2f$ 相检后,输出信号为(假设时间常数为 $T$ )

$$S(\nu) \approx I_0 \sigma \Delta N_0 l \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \times \int_{-T}^T |\sin(\omega t)| \sin(2\omega t + \theta) dt, \quad (5)$$

$\theta$ 可以看作锁相放大器的相位角,在选择了最佳相位角 $\theta$ 后的信号为(忽略大于 $2\omega$ 的高次项)

$$S(\nu) \propto I_0 \sigma \Delta N_0 l \propto I_0 \Delta N_0 l \alpha(\nu - \nu_0). \quad (6)$$

上式表示浓度调制光谱的测量信号是一个吸收线型,与生成浓度的最大变化量 $\Delta N_0$ 成正比。我们可以定义放电过程对浓度的调制度为

$$M = \frac{\Delta N_0}{N_{\max}} = \frac{\Delta N_0}{N_0 + \Delta N_0}, \quad (7)$$

上式中 $N_{\max}$ 为最大粒子布居数,在一些激发态上,由于 $N_0 \approx 0$ ,浓度的调制度可以接近于1。显然,当吸收态的寿命远长于浓度调制的周期时,调制度变得很小,即浓度几乎不随交流电场而变化。这说明浓度调制光谱技术适用于对寿命很短的分子,例如对激发态分子进行测量,可以避免信号很强的基态分子光谱的干扰。在实际测量中,锁相放大器的测量带宽不可能无限窄,即时间常量 $T$ 不可能无限长,这样必然要引入激光幅度涨落噪声和放电引起的同步干扰噪声。

为了进一步提高测量信噪比,我们将光外差测量技术结合进来。采用电光调制器(EOM)对激光进行 $\omega_m = 500$  MHz的频率调制。调制后的激光除了载波频率 $\omega_0$ 成分外,还具有 $\omega_0 \pm 500$  MHz的二个幅度相等相位相反的边频成分。当调频激光束经过样品吸收池后,由一个雪崩光电二极管探测器(APD)探测载频 $\omega_0$ 和两个边频 $\omega_0 \pm \omega_m$ 的拍频信号,拍频信号的频率即为调制频率 $\omega_m$ 。如果样品分子对激光产生共振吸

收时,拍频信号经过双平衡混频器(DBM)解调后,可以取出吸收信号,它正比于 $\delta_{+1} - \delta_{-1}$ <sup>[6]</sup>。 $\delta_{+1}$ 和 $\delta_{-1}$ 分别为样品对正边频和负边频成分的吸收,二者之差形成一个近似的色散线型。如果样品分子与激光没有产生共振,由于正负边频成分的相位相反,拍频信号刚好抵消, $\delta_{+1} - \delta_{-1} = 0$ 。因此,光外差测量属于无吸收本底的光谱技术,又由于所采用了很高的调制频率(500 MHz),使激光幅度涨落噪声(主要来源于与频率成反比的 $1/f$ 噪声)下降到散粒噪声(shot noise)的极限,提高了光谱测量的信噪比。

同时,我们又结合了磁旋转光谱技术,利用处于磁场中的样品对入射光偏振态的改变,即法拉第效应,可以对顺磁性分子进行选择性的测量,避免了许多稳定分子非常强的光谱线的干扰。磁旋转光谱的微观机理来源于分子的塞曼效应,入射线偏振光在纵向磁场中可以分解成左旋光和右旋光两个成分,分别对应于塞曼子能级间的 $\Delta m = +1$ 和 $\Delta m = -1$ 跃迁,可以导出磁旋转光谱信号主要与二个成分的色散差成正比 $n_+ - n_-$ <sup>[7]</sup>,形成近似的二次微分吸收线型。瞬态分子大都属于顺磁性的分子,磁旋转光谱技术的引入可以进一步降低吸收本底,增强对瞬态分子光谱的测量灵敏度。在实验上,将吸收池放在一个纵向螺线管磁场中,在吸收池的两端放置一对正交的偏振片,分别作为起偏器和检偏器,入射光偏振态的变化可以通过对透射光强度的测量来获得,即实现了磁旋转光谱探测。

结合了光外差技术和磁旋转技术后,所得到的

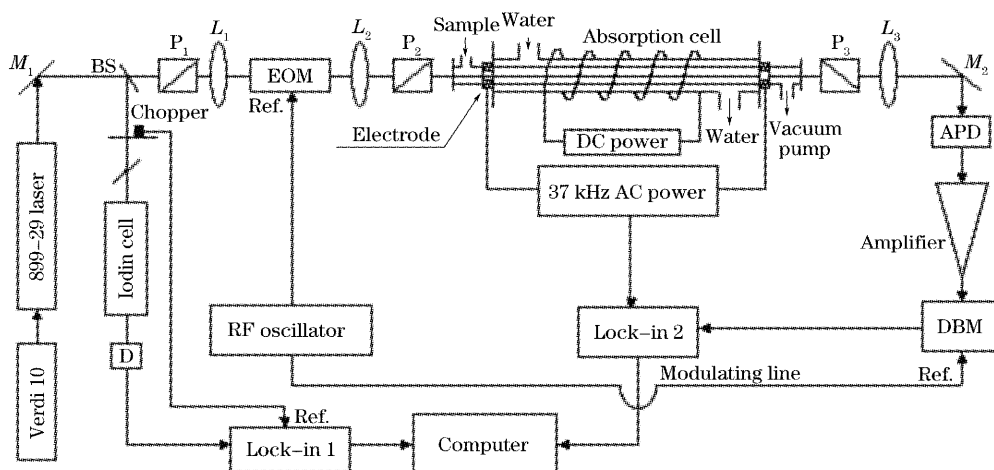


图1 测量 $O_2$ 光谱运用的光外差-磁旋转-浓度调制光谱实验装置

Fig. 1 The OH-MR-CMS experimental configuration used to detect spectra of  $O_2$  molecules

采用光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术,通过氧气(40 Pa)和氩气(500 Pa)的混合放电,在 $17600 \sim 17800 \text{ cm}^{-1}$ 波段获得 $O_2$ 分子的三重禁戒

吸收信号可以表述为<sup>[8]</sup>

$$\Delta S(\nu) \propto I_0 \Delta N_0 l \{ [n_{+1}^+(\nu - \nu_0) - n_{+1}^-(\nu - \nu_0)] - [n_{-1}^+(\nu - \nu_0) - n_{-1}^-(\nu - \nu_0)] \}, \quad (8)$$

上式中上标+和-分别代表左旋光和右旋光,下标+1和-1分别代表正一级和负一级边带。由(8)式可以给出光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术的测量线型,它相当于两个二次微分线型之差,近似一个三次微分线型。

### 3 实验和结果

实验装置如图1所示。激光源采用相干公司的899-29型钛宝石连续型激光器。激光束经过 $LiNbO_3$ 晶体构成的电光调制器实现500 MHz频率调制。吸收池是长度为 $l = 40 \text{ cm}$ ,内径为1 cm的圆柱型放电管,通过管内两个电极进行放电,产生瞬态分子的浓度调制。放电频率为37 kHz,放电电流峰值约为300 mA,放电管由水冷系统进行冷却。吸收池放在一个由直流水冷的螺线管磁场中,最大纵向磁场强度为0.04 T。 $P_2$ 和 $P_3$ 均为格兰棱镜,分别作为起偏器和检偏器,消光比为 $5 \times 10^{-5}$ 。透射光由雪崩光电二极管探测器探测,并经500 MHz选频放大器放大后输入到双平衡混合器中进行500 MHz拍频信号的解调,再由锁相放大器在二倍放电频率( $2 \times 37 \text{ kHz}$ )上解调,最后由计算机记录和处理数据。绝对波长的校正通过同步测量 $I_2$ 分子光谱来实现的,精度为 $0.005 \text{ cm}^{-1}$ 。

跃迁 $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ 的 $v' = 7 \leftarrow v'' = 3$ 振转带的光谱。图2(a)和图2(b)是所获得的部分谱图,尽管属于禁戒跃迁,但测量的信噪比仍然较高。谱线的线

型近似于吸收线型的三次微分,它来源于光外差技术的一次微分和磁旋转技术的二次微分。图 2(c)给出根据(8)式计算的理论模拟线型,与实验线型基本一致。谱线信号随磁场的增加而线性增强<sup>[9]</sup>,这得益于磁旋转光谱技术的引入。在 O<sub>2</sub> 分子的 *b*

<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> - X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> 跃迁中,下态 X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> 属于自旋三重态,有较强的塞曼效应而导致磁旋转效应。此外,不同的分子支带具有不同的谱线相位<sup>[10]</sup>,例如图 2(a)和图 2(b)中的 *P* 支谱线和 *R* 支谱线的相位刚好相反,这有利于复杂的分子谱线的指认工作。

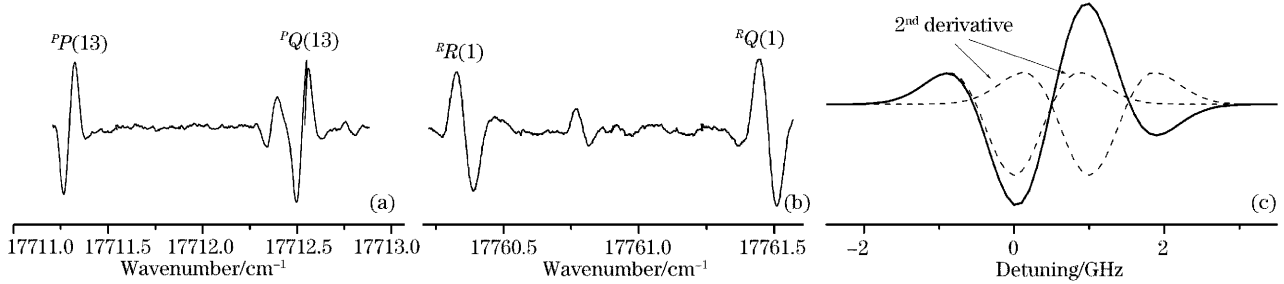


图 2 (a),(b)利用光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术探测到的 O<sub>2</sub> 分子光谱,  
(c)根据(8)式获得的光外差-磁旋转-浓度调制光谱模拟线形

Fig. 2 The OH-MR-CMS spectra. (a), (b) are the observed spectra of the O<sub>2</sub> molecule, (c) is the simulated lineshape of OH-MR-CMS according to Eq. (8)

#### 4 灵敏度的讨论

吸收度的绝对测量非常困难,我们可以根据实验条件对测量灵敏度作一粗略的估算。

令(8)式中的

$$\Delta\delta = \Delta N_0 \{ [n_{+1}^+(\nu - \nu_0) - n_{+1}^-(\nu - \nu_0)] - [n_{-1}^+(\nu - \nu_0) - n_{-1}^-(\nu - \nu_0)] \},$$

$\Delta\delta$  即为对光强的相对吸收度  $(I_0 - I)/I_0$ 。根据文献[8],光电探测器上接收到的光电流信号  $i_s$  由下式决定:

$$\bar{i}_s^2 = \frac{1}{8} \left[ \frac{e\eta}{\hbar\omega} G P_0 J_0(\beta) J_1(\beta) \varphi \Delta\delta f(\beta) \right], \quad (9)$$

$P_0$  是入射光功率,经过光外差探测后的信号与载频和一阶边频成分的乘积成正比, $J_0(\beta)$  和  $J_1(\beta)$  分别是载频和一阶边频的贝塞尔函数, $\beta$  为频率调制度; $\eta$  为探测器的量子效率, $G$  为探测器的增益, $\varphi$  为磁旋转探

测时所用的一对偏振片偏离正交的小角度, $f(B)$  为磁旋转增强因子。通过实验测量可获得信号和磁场的关系为  $f(B) = 1 + k_B B$ , 以及  $k_B = 44 \text{ mT}$ ,  $B$  为磁场强度,实验中为  $0.04 \text{ T}$ , 因此  $f(B) = 1.760$ 。采用了光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术后,幅度涨落噪声可以被抑制掉,剩余的噪声主要来源于热噪声  $i_{th}$  和散粒噪声  $i_{sh}$ , 分别表述如下:

$$\bar{i}_{th}^2 = \frac{4kT}{R} \Delta f, \quad (10a)$$

$$\bar{i}_{sh}^2 = 2G^2 e \frac{e\eta}{\hbar\omega} \varphi^2 P_0 \Delta f F, \quad (10b)$$

上式中  $\Delta f$  为测量带宽, $R$  为探测电路的输入阻抗, $F$  为探测器的附加噪声因子。由(9)式、(10)式,可以给出信噪比的表达式:

$$\frac{S}{N} = \frac{(e\eta/\hbar\omega) P_0 G J_0(\beta) J_1(\beta) \Delta\delta \varphi f(B)}{2\sqrt{2} [(4kT\Delta f/R) + 2G^2 (e^2 \eta/\hbar\omega) \varphi^2 P_0 \Delta f F]^{1/2}}. \quad (11)$$

$\Delta\delta$  为相对吸收度。根据我们的实验条件,由(11)式可以估算出在  $S/N = 1$  时的最小相对吸收度为  $\Delta\delta_{\min} = 1.9 \times 10^{-9}$  (1 s 的时间常数)。

在室温时 ( $T = 300 \text{ K}$ ), 充入  $40 \text{ Pa}$  的高纯氧气, 相当于总的氧分子数密度为  $N = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。不放电时, O<sub>2</sub> 分子 X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> 的  $\nu' = 3$  激发振动态和  $\nu'' = 0$  基振动态的布居数之比为(振动频率  $\omega_e = 1580 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>

$$\frac{n_{\nu'=3}}{n_{\nu''=0}} = \exp \left\{ - \left[ \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar c / kT \right\} = 1.1 \times 10^{-5}. \quad (12)$$

这说明不放电时,绝大多数的分子处于基态,而在  $\nu' = 3$  的振动激发态上的分子数  $N_0$  (300 K) 几乎为零。当吸收池放电时,平均振动温度可达  $T = 6000 \text{ K}$ <sup>[12]</sup>, 可以计算出此时  $\nu' = 3$  振动能级上的分子数与总分子数  $N$  的比例为

$$\frac{n_{\nu'=3}}{N} = \exp\left(\frac{-3.5\omega_e hC}{kT}\right) / \left\{ \sum_{\nu=0}^{57} \exp\left[\frac{-\omega_e(\nu+1/2)hC}{kT}\right] \right\} = 0.10, \quad (13)$$

即有近 10% 的分子布居到  $\nu'=3$  的振动激发态上, 相应于  $O_2$  分子的数密度大致为  $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。由于我们的实验是转动分辨谱, 在转动温度为  $T_r = 600 \text{ K}^{[12]}$  的情况下, 可以估计出每个转动能级上的  $O_2$  分子的平均数密度为  $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。由此可以获得  $O_2$  分子  $X^3\Sigma_g^-\nu'=3$  振转态的吸收截面为  $\sigma = \Delta\delta_{\min}/N(t)l \approx 2.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ , 这个数量级与  $O_2$  分子禁戒跃迁的吸收截面相符合, 与  $NO_2$  分子在可见光波段很强的吸收截面  $\sigma = 1.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  相比, 要小 7 个数量级, 但采用光外差-磁旋转-浓度调制光谱技术仍然可以获得很好的测量信噪比。

如果入射到吸收池上的激光功率为 100 mW, 相应于被吸收掉的光功率为  $1.9 \times 10^{-10} \text{ W}$ , 每个入射光子的能量为  $3.5 \times 10^{-19} \text{ J}$  (波数为  $\nu = 17750 \text{ cm}^{-1}$ )。根据光束在吸收池内的体积, 可以计算出单位体积对光子的吸收速率为  $1.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 以及每个  $O_2$  分子每秒钟的吸收光子的几率仅为  $5.5 \times 10^{-6}$ , 也说明了  $O_2$  分子禁戒跃迁的特性。

## 5 结 论

将光外差光谱技术、磁旋转光谱技术与浓度调制光谱技术相结合, 可以实现以非常高的灵敏度对瞬态分子进行光谱测量。通过对  $O_2$  分子禁戒跃迁振转光谱的测量, 最小相对吸收度可达  $1.9 \times 10^{-9}$ , 由此可以估计  $O_2$  分子  $X^3\Sigma_g^-$  基态  $\nu'=3$  振动能级的吸收截面约为  $\sigma = 2.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ 。

## 参 考 文 献

- 1 C. S. Gudeman, R. J. Saykally. Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions[J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35**: 387~418
- 2 G. E. Hall, S. W. North. Transient laser frequency modulation spectroscopy[J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **51**: 243~274
- 3 G. Litfin, C. R. Pollock, R. F. Curl *et al.*. Sensitivity enhancement of laser absorption spectroscopy by magnetic rotation effect[J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(12): 6602~6605
- 4 P. H. Krupenie. The spectrum of molecular oxygen[J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, **1**(2): 423~535
- 5 Gao Hui, Liu Hongping, Duan Chuanxi *et al.*. A novel differential concentration modulation spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(4): 417~421 (in Chinese)  
高 晖, 刘红平, 段传喜 等. 差分浓度调制激光光谱技术[J]. 光学学报, 2001, **21**(4): 417~421
- 6 G. C. Bjoklund. Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersion[J]. *Opt. Lett.*, 1980, **5**(1): 15~17
- 7 A. Hinz, J. Pfeiffer, W. Bohle *et al.*. Mid-infrared laser magnetic resonance using the Faraday and Voigt effects for sensitive detection [J]. *Mol. Phys.*, 1982, **45**(6): 1131~1139
- 8 Ming Luo, Zhiyi Bi, Peipei Cai *et al.*. Optical heterodyne magnetic rotation enhanced velocity modulation spectroscopy: A sensitive absorption-based scheme for paramagnetic molecular ions[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(6): 2691~2696
- 9 Gan Yujie, Li Wei, K. Kaniki *et al.*. Optimization of optical heterodyne magnetic rotation enhanced velocity modulation spectroscopy[J]. *Chin. J. Quantum Electron.*, 2004, **21**(3): 295~301 (in Chinese)  
甘雨洁, 李 伟, K. Kaniki 等. 光外差磁旋转速度调制光谱技术的参量优化[J]. 量子电子学报, 2004, **21**(3): 295~301
- 10 Wang Hui, Cai Peipei, Xia Changping *et al.*. Analysis of the zeeman-modulation magnetic rotation spectroscopy of the first positive band of  $N_2$ [J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 1997, **10**(2): 117~123 (in Chinese)  
王 辉, 蔡佩佩, 夏长平等.  $N_2$  第一正带的塞曼调制磁旋转光谱分析[J]. 化学物理学报, 1997, **10**(2): 117~123
- 11 G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* [M]. Princeton: D. Van Nostrand Company, Inc., 1950
- 12 H. Zhuang, X. Yang, S. Wu. Study on the (1,2) and (2,3) bands in the comet-tail system of  $^{12}C^{16}O^+$  by optical heterodyne magnetic rotation enhanced velocity modulation spectroscopy[J]. *Mol. Phys.*, 2001, **99**(17): 1447~1455

1 C. S. Gudeman, R. J. Saykally. Velocity modulation infrared laser