

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**



*имени
П. Н. Лебедева*

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

18

А.А. ИОНИН, Ю.М. КЛИМАЧЕВ,
А.Ю. КОЗЛОВ, А.А. КОТКОВ

**НЕЛИНЕЙНОЕ ЗЕЕМАНОВСКОЕ
РАСЩЕПЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-
ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ
СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО
В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

МОСКВА 2009

Нелинейное зеемановское расщепление колебательно-вращательных линий спектра поглощения молекул NO в сильном магнитном поле

А.А. Ионин, Ю.М. Климачев, А.Ю. Козлов, А.А. Котков

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр. 53,
Тел. (499) 132-6230, тел./факс. (499) 783-3690, e-mail: aion@sci.lebedev.ru*

Экспериментально и теоретически исследуется нелинейная зависимость зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий в спектре поглощения молекул окиси азота от величины магнитного поля до 6 Тл. Измерение динамики поглощения излучения молекулами NO в импульсном магнитном поле проводилось путем лазерного зондирования с помощью частотно-перестраиваемого СО- лазера, действовавшего в режиме селекции одной спектральной линии. Временная динамика поглощения была проанализирована с помощью численной модели, в которой нелинейное зеемановское расщепление линий NO рассчитывалось в третьем (кубичном) порядке теории возмущения. Продемонстрирована нелинейность зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий NO. Показано, что описанный метод, учитывающий кубичную нелинейность по полю, можно использовать для измерения сильных магнитных полей.

Nonlinear Zeeman Splitting of Rotational-Vibrational Spectral Lines in Absorption Spectrum of Nitric Oxide Molecule in Strong Magnetic Field

A.A. Ionin, Yu.M. Klimachev, A.Yu. Kozlov, A.A. Kotkov

P.N. Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Sciences, 53 Leninskiy prospect, 119991, Moscow, Russia, phone (499) 132-6230, phone/fax (499) 783-3690, e-mail: aion@sci.lebedev.ru

A nonlinear Zeeman splitting of rotational-vibrational spectral lines in absorption spectrum of nitric oxide molecule in magnetic field up to 6 T was studied both experimentally and theoretically. A time-history of absorption by NO molecules was measured with a single line frequency-tunable CO-laser. The time-history of absorption was simulated with numerical model in which nonlinear Zeeman splitting was calculated in third (cubic) order of perturbation theory. The nonlinear Zeeman splitting of rotational-vibrational spectral lines of NO was demonstrated. The described approach in cubic approximation can be used in order to measure a strong magnetic field.

1. Введение

Зеемановское расщепление спектральных линий в магнитном поле применяется для детектирования и исследования свойств парамагнитных частиц, в частности молекул NO [1-5]. Решение обратной задачи зеемановского расщепления используется для бесконтактного измерения магнитного поля, например, в плазме (см. обзор [6]) или вблизи астрофизических объектов (см. ссылки в [7]). Для исследования кинетики молекул NO в сильном магнитном поле ($B > 4$ Тл [8]) нам понадобилось решить обе эти задачи: прямую задачу, связанную с изучением абсорбционных свойств молекул NO в магнитном поле, и обратную задачу - по измерению импульсного магнитного поля, в котором находились исследуемые молекулы.

Молекула окиси азота NO выделяется среди других двухатомных молекул своей химической активностью и парамагнитными свойствами. Химическая активность молекул NO используется для снижения концентрации атомарного кислорода в электроразрядных генераторах синглетного кислорода [9], которые разрабатываются для мощных кислород-йодных лазеров. Окись азота обладает сравнительно высокой магнитной восприимчивостью [10], поэтому парамагнитные свойства молекулы окиси азота используются при детектировании малых концентраций NO методом лазерного магнитного резонанса [1-3], например, в медицине [4]. Этот метод обладает достаточно высокой чувствительностью и селективностью, чтобы детектировать изотопмер $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ при его относительном содержании $\sim 10^{-7}$ в атмосферном воздухе [5].

Обычно полагают, что зеемановское расщепление спектральных линий NO изменяется пропорционально магнитному полю [3, 11]. Например, в работе [11] при исследовании поглощения УФ излучения (с длиной волны 0.227 мкм) молекулами NO на электронных переходах в полосе $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ было показано, что зеемановское расщепление линий в этой полосе происходит линейно с изменением магнитного поля при магнитной индукции B до 10 Тл, а нелинейность расщепления следует учитывать только при B более 10 Тл. Однако в ИК диапазоне спектра зеемановское расщепление колебательно-вращательных линий молекул NO в состоянии $X^2\Pi$ (длина волны от 5 до 6 мкм) оказалось более чувствительным к изменению магнитного поля. Ранее в работе [12] нами было продемонстрировано, что зависимость зеемановского расщепления от магнитного поля, по крайней мере, для линии R(1.5) колебательной полосы $0 \rightarrow 1$ молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ отличается от линейной при $B > 1$ Тл.

Нелинейность зеемановского расщепления линий в магнитном поле свыше 1 Тл может затруднить идентификацию зеемановских компонент спектральных линий и, тем самым, повлиять на результаты спектрального анализа. Поэтому, прежде всего, необходимо изучить - как зависит зеемановское расщепление различных спектральных линий от магнитного поля. Цель настоящей работы заключается в том, чтобы экспериментально и теоретически исследовать зависимость зеемановского расщепления разных колебательно-вращательных линий в спектре поглощения молекулы NO от величины магнитного поля и выяснить - насколько такая зависимость отличается от линейной.

2. Экспериментальная установка

В наших экспериментах импульсное магнитное поле создавалось при разряде конденсаторной батареи через соленоид. Ранее в нашей работе [12] магнитная индукция достигала 14 Тл внутри небольшого соленоида (длина 0.10 м, внутренний диаметр 17 мм и объем 0.023 л), который был намотан непосредственно на газовую кювету. Магнитное поле, которое создавалось тем соленоидом внутри кюветы, было неоднородным, что значительно усложнило анализ зеемановского расщепления. Поэтому для экспериментов, результаты которых будут обсуждаться далее, был изготовлен соленоид большего размера (длина 0.22 м, внутренний диаметр 50 мм и объем 0.43 л), в центре которого в области наиболее однородного магнитного поля устанавливалась газовая кювета длиной 0.10 м. Соленоид был изготовлен из медного обмоточного провода ПЭТВ-2 (пробивное напряжение не менее 4.9 кВ, класс нагревостойкости 130°C) с номинальным диаметром медной жилы 2.5 мм при внешнем диаметре 2.65 мм, включая полиэфирную изоляцию. Провод был намотан в два слоя (по 80 витков в каждом слое) на винилпластовую трубу с соотношением внешнего и внутреннего диаметров 50 мм / 42 мм. Индуктивность соленоида была равна 0.31 мГн, активное сопротивление 0.30 Ом. Разряд батареи из конденсаторов К41И-7 (0.11 мФ, напряжение до 5 кВ) с общей ёмкостью до 0.87 мФ (запасенная энергия до 11 кДж) коммутировался игнитроном ИРТ-6 (номинальное напряжение от 0.1 до 25 кВ, ток до 0.1 МА). Для запуска игнитрона было разработано разрядное устройство, в котором по сигналу синхронизатора СП-2 (напряжение до 0.4 кВ, длительность импульса 2 мкс) формировался пусковой импульс с напряжением до 3 кВ. Разрядный ток до 7 кА, проходивший через соленоид, измерялся малоиндуктивным шунтом с активным сопротивлением 3.4 мОм.

Для измерения магнитной индукции B импульсного магнитного поля был изготовлен индуктивный зонд. Зонд был выполнен по компенсационной схеме и состоял из двух одинаковых катушек по 5 витков эмальпровода с диаметром медной жилы 0.10 мм, намотанных виток к витку на кварцевую трубку диаметром 9.2 мм. Витки провода были закреплены на трубке лаком «Цапон». Измерительные катушки были намотаны в разные стороны и располагались на расстоянии 2 мм друг от друга вблизи торца трубки длиной 0.3 м. Подводящие провода от каждой катушки были скручены в одинаковом направлении с одинаковым шагом скрутки ~ 1 мм, а обе скрутки проводов были свиты вместе с шагом ~ 10 мм и пропущены по оси кварцевой трубки. На выходе из трубки подводящие провода подсоединялись к кабелю РК-50 так, чтобы ЭДС, наводимые импульсным магнитным полем в измерительных катушках, были подключены параллельно, поскольку при таком подключении компенсируются электромагнитные помехи, которые наводятся импульсным полем в скрутке подводящих проводов. Чтобы получить форму импульса $B(t)$, сигнал индуктивного зонда $U(t) \sim dB(t)/dt$ интегрировался численными методами.

В отличие от индуктивного зонда сигнал фарадеевского датчика, разработанного в ФИРЭ РАН им. А.В. Котельникова (г. Фрязино Моск. обл.), был пропорционален магнитному полю. Принцип работы датчика основан на эффекте вращения поляризации излучения под действием магнитного поля в магнитоактивном кристалле (фарадеевском детекторе). Пробное излучение полупроводникового лазера передавалось от блока управления к фарадеевскому детектору и далее к измерительному блоку по оптоволокну. Сигнал от измерительного блока подавался на четырехканальный цифровой осциллограф Tektronix TDS 2014. Первоначальная калибровка фарадеевского датчика была проведена с помощью индуктивного зонда, а затем уточнена путем анализа спектральных данных по зеемановскому расщеплению линий NO (см. раздел 6).

На **Рис. 2.1,а** представлен импульс разрядного тока $I(t)$, который имел форму затухающих колебаний с периодом $T = 2.40$ мс и с декрементом затухания $(2.6 \text{ мс})^{-1}$ для батареи емкостью 0.44 мФ. Импульс тока имел длительность в один, два или три полупериода колебаний, что было обусловлено режимом работы игнитрона. Магнитная индукция $B(t)$ измерялась фарадеевским датчиком (**Рис. 2.1,б**) и индуктивным зондом (**Рис. 2.1,в**; сигнал зонда $U(t)$ на **Рис. 2.1,г**). При разряде конденсаторной батареи 0.44 мФ, заряженной до 5 кВ, магнитная индукция B внутри соленоида достигала 4.5 Тл. При этом временная динамика магнитного поля $B(t)$ повторяла форму импульса разрядного тока $I(t)$.

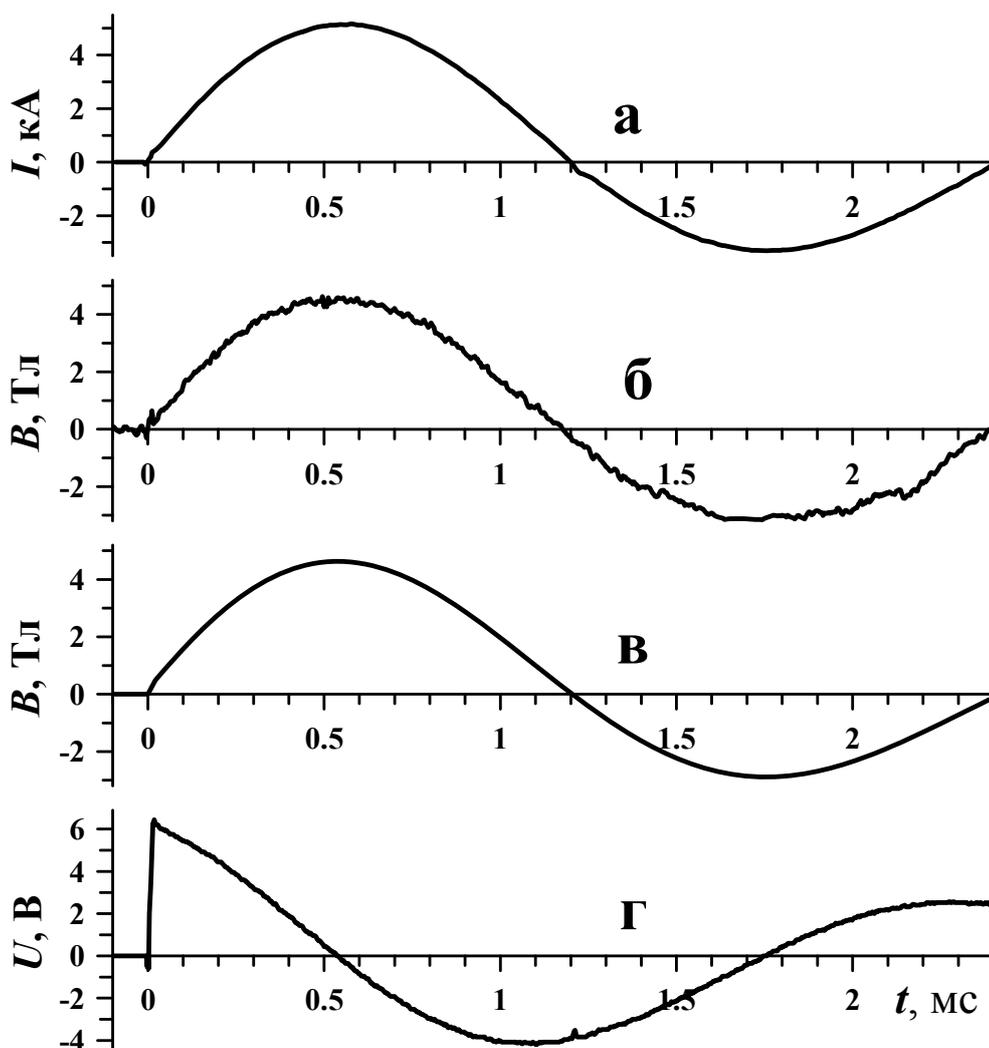


Рис. 2.1. Ток разряда $I(t)$ (а), магнитное поле $B(t)$, измеренное фарадеевским датчиком (б) и индуктивным зондом (в). Сигнал индуктивного зонда $U(t)$ (г).

Продольная составляющая магнитного поля B_x вдоль оси соленоида измерялась с помощью индуктивного зонда (точки на **Рис. 2.2**). Измеренное распределение поля B_x хорошо согласуется с полем, рассчитанным по модели толстого соленоида (см., например, [13]), которое представлено на **Рис. 2.2** сплошной линией. Там же на **Рис. 2.2** схематично показано расположение в соленоиде газовой кюветы, на длине которой среднеквадратичное отклонение расчетной величины B_x от среднего значения внутри кюветы было менее 1%.

На **Рис.2.3** представлена оптическая схема измерений коэффициента поглощения излучения в газовой кювете с NO, помещенной в магнитное поле. Газовая кювета (1 на **Рис.2.3**) была изготовлена из стеклянной трубки (внутренний диаметр 15 мм, толщина стенки 1 мм) с патрубком 2 для откачки и напуска газа. На торцах кюветы были установлены выходные окна 3, которые уплотнялись на вакуумную резину с помощью фланцев диаметром 38 мм из

оргстекла. Два внешних фланца служили для вакуумного уплотнения окна из CaF_2 диаметром 25 мм, а третий фланец обеспечивал кольцевое (вильсоновское) уплотнение для соединения всего блока выходного окна со стеклянной трубкой. Блоки выходных окон были соединены резьбовыми шпильками М4 с крепежом, чтобы обеспечить прижим фланцев в каждом блоке и фиксировать расстояние между выходными окнами.

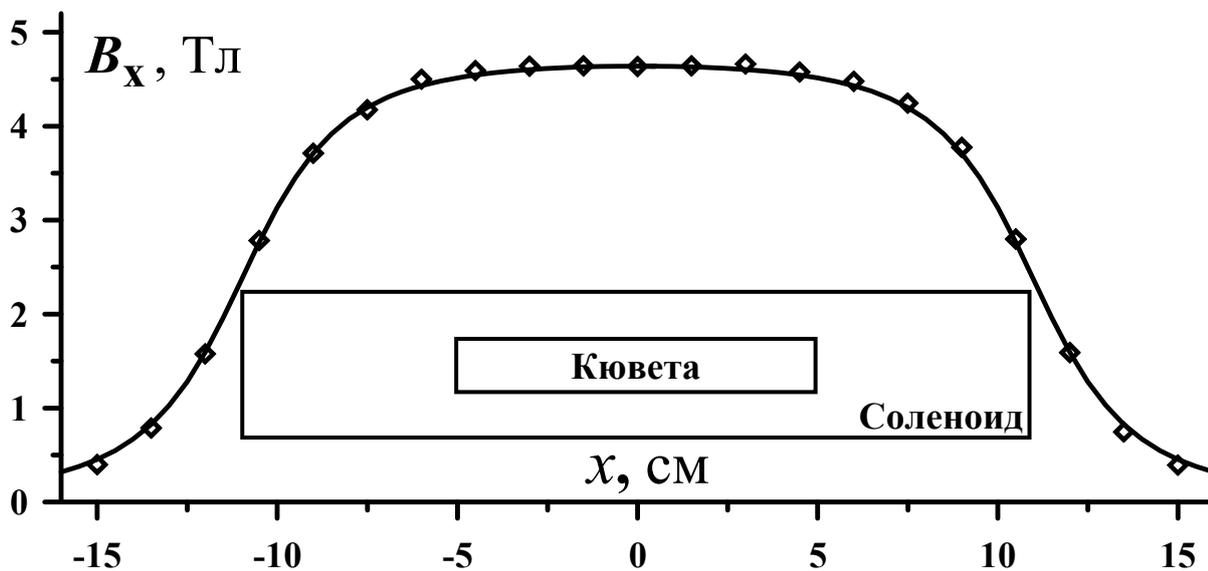
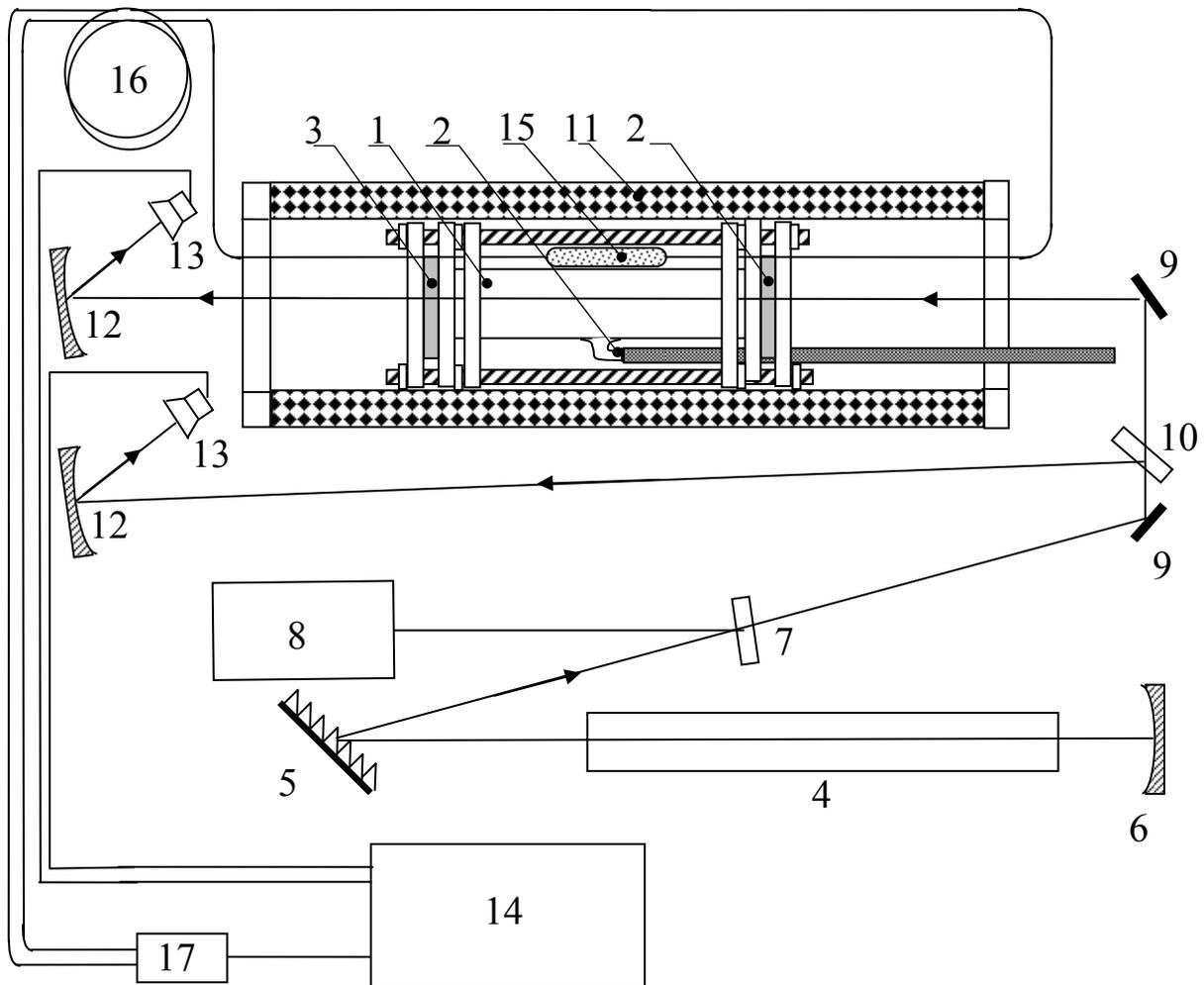


Рис. 2.2. Распределение продольной составляющей магнитного поля B_x вдоль оси соленоида (точки – эксперимент, сплошная линия - расчет), а также схема расположения газовой кюветы в соленоиде.

Многие колебательно-вращательные линии спектра поглощения NO близки к линиям излучения СО лазера (см., например, [14-16]). Поэтому для измерения коэффициента поглощения излучения в NO применялся непрерывный газоразрядный СО лазер низкого давления, охлаждаемый жидким азотом. Этот лазер перестраивался по спектральным линиям СО и был способен работать на ~ 200 колебательно-вращательных линиях [17]. Активная среда СО лазера 4 (**Рис.2.3**) накачивалась разрядом постоянного тока и находилась внутри лазерного резонатора, который состоял из отражательной дифракционной решётки 5 (150 штр/мм), работавшей в режиме автоколлимации, и медного зеркала 6 (радиус кривизны 20 м). Линейно поляризованное лазерное излучение выходило из резонатора через нулевой порядок отражательной дифракционной решетки, поворотом которой производилась перестройка частоты лазерного излучения по линиям СО. Плоскопараллельная пластина 7 из CaF_2 направляла часть лазерного излучения в инфракрасный спектрограф 8 (ИКС-31), с помощью которого контролировался спектр лазерного излучения, ширина которого составляла $\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$ без стабилизации лазерного резонатора. При помощи

поворотных зеркал 9 и плоского полупрозрачного зеркала 10 (коэффициент пропускания 70%) излучение лазера делилось на опорный луч и пробный луч, который проходил внутри соленоида 11 через газовую кювету 1.



- | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| 1. Газовая кювета; | 10. Полупрозрачное зеркало; |
| 2. Патрубок; | 11. Соленоид; |
| 3. Окно из CaF_2 ; | 12. Сферические зеркала; |
| 4. Активная среда CO лазера; | 13. Фотодетекторы; |
| 5. Дифракционная решетка; | 14. Осциллограф; |
| 6. Медное зеркало; | 15. Фарадеевский детектор; |
| 7. Пластина из CaF_2 ; | 16. Оптоволокно; |
| 8. Спектрограф; | 17. Измерительный блок. |
| 9. Поворотные зеркала; | |

Рис. 2.3. Оптическая схема измерения коэффициента поглощения излучения в газовой кювете с NO , помещенной в магнитное поле.

Затем каждый луч фокусировался при помощи сферического зеркала 12 с радиусом кривизны 0.25 м на пленочный Hg-Cd-Zn-Te фотодетектор 13, подключенный к осциллографу 14. Вычисление динамично меняющегося коэффициента поглощения проводилось по методике, которая применялась ранее в экспериментах по многочастотному лазерному зондированию активной среды импульсного СО лазера [17]. Фарадеевский детектор 15 крепился рядом с кюветой и по оптоволокну 16 подключался к измерительному блоку 17, сигнал с которого поступал также на осциллограф 14.

Вакуумная откачка и напуск газа в кювету проводились через патрубок 2 и пластиковую трубку с внутренним диаметром 5 мм. Окись азота напускалась в газовую кювету из стального баллона, наполненного в ООО «Чистые газы» (г. Новосибирск). По паспорту содержание NO в баллоне составляло ~99.85% при содержании примесей углекислого газа CO₂ менее 0.1% и азота N₂ менее 0.05%. Кроме того, при анализе газа в кювете, который был проведен с помощью Фурье-спектрометра АФ-3, изготовленного в НТЦ УП РАН (г. Москва), были обнаружены примеси других окислов азота (**Рис. 2.4**), содержание которых по расчетам, проведенным на основе сечений поглощения излучения из спектроскопической базы данных HITRAN [18], было равно 0.3% N₂O и 0.4% NO₂.

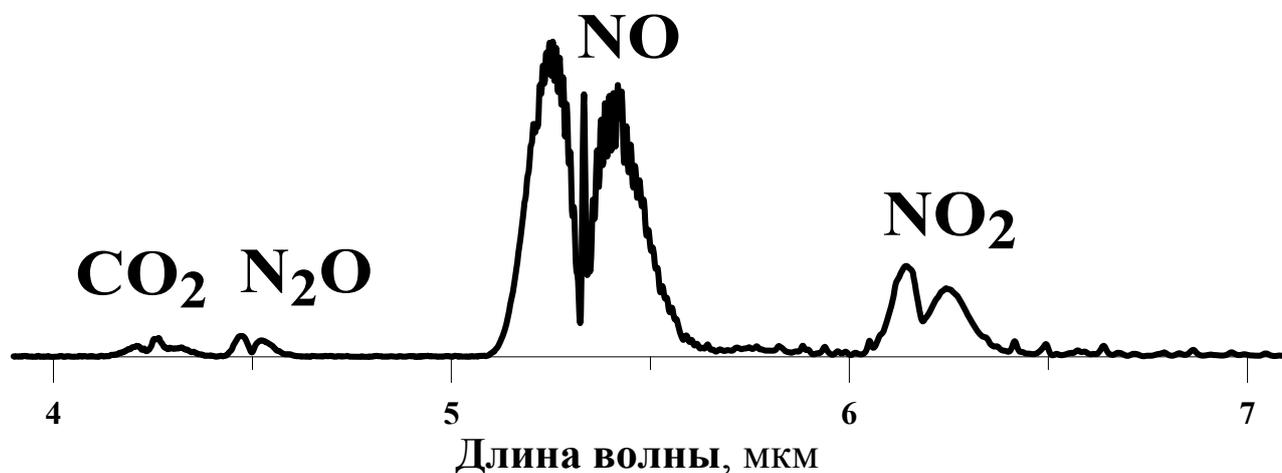


Рис. 2.4. Спектр поглощения в газе из баллона с окисью азота, прописанный на Фурье-спектрометре АФ-3.

3. Экспериментальные результаты

Для исследования временной динамики поглощения излучения молекулами NO в импульсном магнитном поле было выбрано несколько линий СО- лазера, которые в обычных условиях слабо ($\ll 1 \text{ м}^{-1}$) поглощаются в окиси азота. Измерения проводились на линиях, которые соответствуют пяти переходам

молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и перечислены в **Табл. 1**. Поглощение излучения измерялось при комнатной температуре 296 К и при давлении газа NO в газовой кювете 0.02 атм. В условиях, при которых было проведено сравнение результатов измерения разрядного тока и магнитного поля на **Рис. 2.1**, магнитная индукция не превышала 5 Тл. Чтобы увеличить магнитную индукцию, ёмкость конденсаторной батареи была увеличена до 0.87 мФ. При разряде такой батареи, заряженной до напряжения 5 кВ, через соленоид магнитная индукция в соленоиде изменялась с периодом затухающих колебаний $T = 3.5$ мс и достигала 6 Тл (**Рис. 3.1,д**).

Рассмотрим временную динамику коэффициентов поглощения в NO (**Рис. 3.1,а-г**) на протяжении одного периода колебаний магнитного поля. Каждая четверть периода затухающих колебаний магнитного поля отмечена на **Рис. 3.1** вертикальным пунктиром.

Таблица 1. Параметры линий излучения зондирующего СО- лазера.

	Линия СО- лазера	Волновое число, см^{-1}
1.	7→ 6 P(15)	1927.30
2.	9→ 8 P(15)	1876.30
3.	11→10 P(7)	1856.45
4.	11→10 P(8)	1852.71

Примечание: Волновое число указано для центра линий в вакууме.

На **Рис. 3.1,а** представлена временная динамика поглощения излучения СО- лазера на линии 7→6 P(15). На каждой четверти периода наблюдалось по одному пику поглощения, причем высота пиков поглощения постепенно возрастала, примерно в полтора раза за период колебаний магнитного поля. Коэффициент поглощения превышал 6 м^{-1} .

При зондировании поглощения в окиси азота излучением СО- лазера на линии 9→8 P(15) наблюдалось несколько пиков поглощения (**Рис. 3.1,б**). На первом полупериоде колебаний можно выделить по три группы пиков поглощения, которые в соответствии с их характерными особенностями можно условно назвать: «узкий пик», «двойной пик» и «широкий пик», - в порядке их появления в начале импульса. На втором полупериоде колебаний поля «широких пиков» поглощения не наблюдалось. Максимальное значение коэффициента поглощения было 2 м^{-1} .

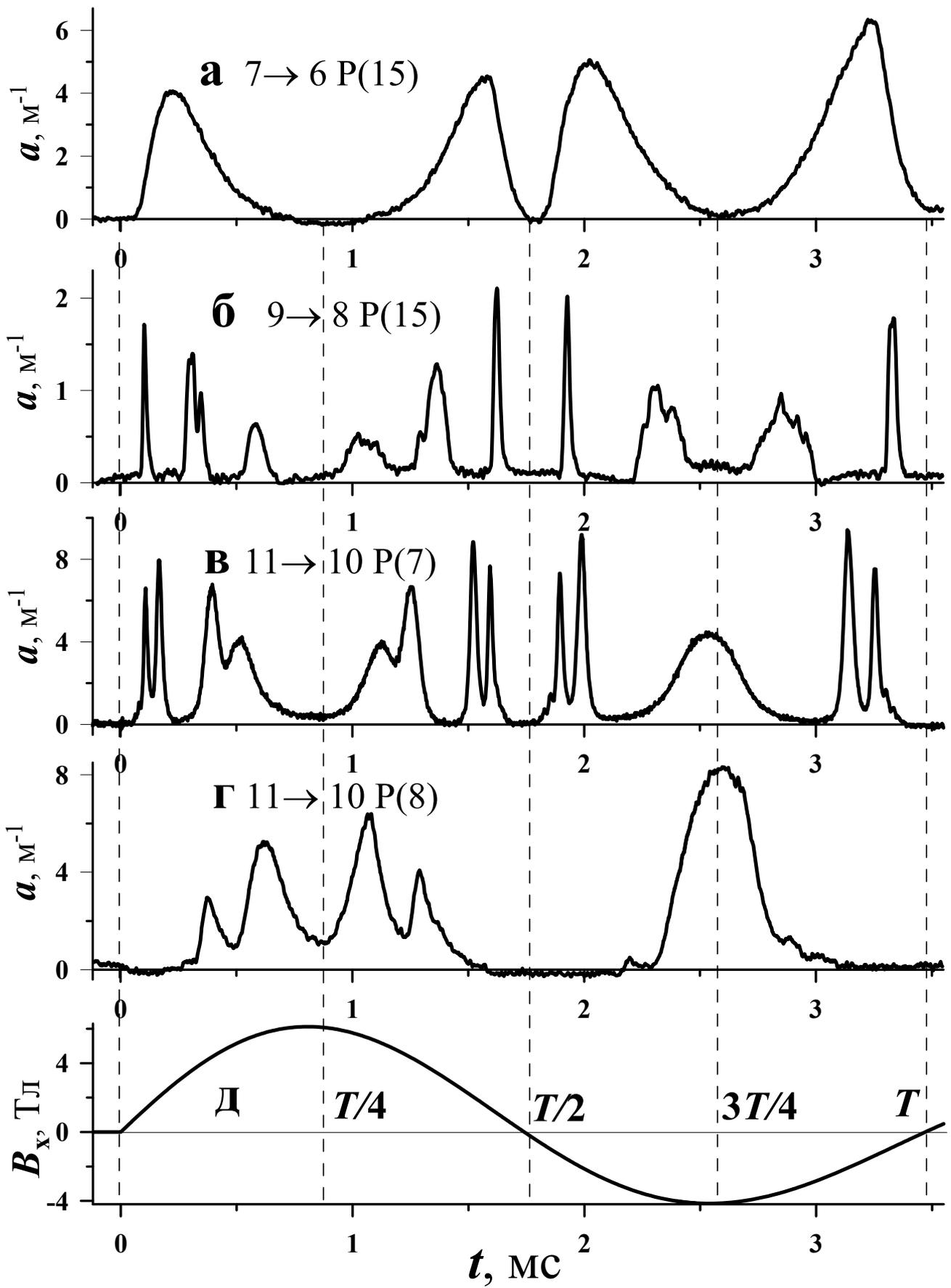


Рис. 3.1. Временная динамика коэффициентов поглощения $a(t)$ излучения СО- лазера на четырех линиях, указанных в **Табл. 1**, и магнитного поля $B(t)$ (д).

Временная динамика поглощения излучения СО- лазера на линии $11 \rightarrow 10 P(7)$ представлена на **Рис. 3.1,в**. На первом полупериоде колебаний в каждой четверти периода колебаний магнитного поля наблюдались по две группы двойных пиков поглощения: группа «узких пиков» и группа «широких пиков». На втором полупериоде из группы «широких пиков» остался только один пик поглощения. Коэффициент поглощения достигал значения 9 м^{-1} .

На **Рис. 3.1,г** представлена временная динамика поглощения излучения СО- лазера на линии $11 \rightarrow 10 P(8)$. На первом полупериоде колебаний в каждой четверти периода колебаний магнитного поля наблюдалось по два пика поглощения, а на втором полупериоде был только один большой пик поглощения, который достигал 8 м^{-1} .

Таким образом, для каждой линии СО- лазера наблюдалась своя, отличающаяся от других линий, временная динамика поглощения зондирующего излучения в импульсном магнитном поле, достигавшем 6 Тл .

4. Расчетная модель

Свойства молекулы NO обусловлены тем, что в электронной оболочке молекулы $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$ имеется неспаренный электрон на π -орбитали. Основное состояние молекул NO является дублетом $^2\Pi$, причем разность энергии между нижними уровнями состояний $^2\Pi_{3/2}$ ($J=1.5$) и $^2\Pi_{1/2}$ ($J=0.5$) равна 125 см^{-1} [19], где J – модуль полного магнитного момента молекулы $J=S+L+R$, который состоит из спинового S , орбитального L и вращательного R моментов. Под действием магнитного поля происходит расщепление энергетических уровней молекулы на зеемановские подуровни, которые отличаются значениями проекции M полного момента J на направление поля. В линейном приближении, в котором зеемановское расщепление уровней пропорционально магнитному полю, коэффициенты пропорциональности можно рассчитать аналитически для двухатомных молекул в состоянии $^2\Pi$ [20] таких как молекулы NO и радикалы OH. Однако для анализа экспериментальных данных по нелинейному зеемановскому расщеплению спектральных линий молекулы NO была разработана расчетная модель, которая позволяла рассчитывать спектры поглощения излучения на различных колебательно-вращательных переходах молекулы NO в третьем (кубичном) порядке теории возмущения по магнитному полю. Кубичное приближение применялось из-за недостаточной точности квадратичного приближения.

Гамильтониан молекулы NO в магнитном поле B можно представить в виде суммы невозмущенного гамильтониана и зеемановского оператора $H=H_0+Z$. Диагональные элементы матрицы невозмущенного гамильтониана H_0 рассчитывались по методике, описанной в работе [19], в которой молекулярные параметры $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ были найдены путем анализа спектроскопических данных по колебательно-вращательным переходам молекулы NO. Выражения для расчета матричных элементов зеемановского оператора Z приводятся в **Приложении**.

При колебательном переходе $\Delta V=1$ молекул NO в пределах основного электронного состояния $^2\Pi$ правилами отбора разрешены переходы с изменением полного момента $\Delta J=0, \pm 1$, которым соответствуют спектральные линии Q-, P- и R- ветвей. В магнитном поле такие линии расщепляются на зеемановские компоненты, соответствующие переходам между зеемановскими подуровнями с различными значениями проекции момента M и с изменением $\Delta M=0, \pm 1$ (π - и σ -компоненты). При распространении зондирующего излучения вдоль магнитного поля, как в нашем эксперименте, поглощение излучения происходит только на σ -компонентах с $\Delta M=\pm 1$. На **Рис. 4.1,а,б** представлено расщепление на зеемановские подуровни верхнего ($V=1, J=2.5$) и нижнего ($V=0, J=2.5$) энергетических уровней молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ для колебательно-вращательного перехода $0\rightarrow 1$ Q(2.5) в магнитном поле B . Зависимость энергии зеемановских подуровней от магнитного поля, рассчитанная в кубичном приближении, на **Рис. 4.1,а,б** мало отличается от линейной зависимости, однако такое различие становится заметным, если рассматривать зависимость от поля частоты переходов между зеемановскими подуровнями, т.е. частоты зеемановских компонент спектральной линии (**Рис. 4.1,в**). В условиях проведенных экспериментов основной вклад в поглощение излучения молекулами NO вносили линии колебательной полосы $0\rightarrow 1$, поэтому далее для краткости и отличия от линий CO-лазера линии поглощения NO будут указываться без номера колебательной полосы. Три зеемановские компоненты линии поглощения Q(2.5) с $\Delta M=+1$ схематично изображены на **Рис. 4.1,а,б** пунктирными стрелками. Зависимость частоты $\Delta \nu(B)$ этих зеемановских компонент от магнитной индукции B представлена на **Рис. 4.1,в** путем сравнения с частотой зондирующего излучения CO-лазера на линии $9\rightarrow 8$ P(15). По мере увеличения магнитной индукции B частота зеемановских компонент с $\Delta M=+1$ возрастает сначала линейно, но при $B > 2$ Тл обнаруживается отклонение зависимости $\Delta \nu(B)$ от линейной, особенно для

компоненты с $M = +1.5$ (переход $M = J - 1 \rightarrow J$, где $J = 2.5$). В переменном магнитном поле сближение центра зеемановской компоненты с центром линии зондирующего излучения приводило к увеличению коэффициента поглощения.

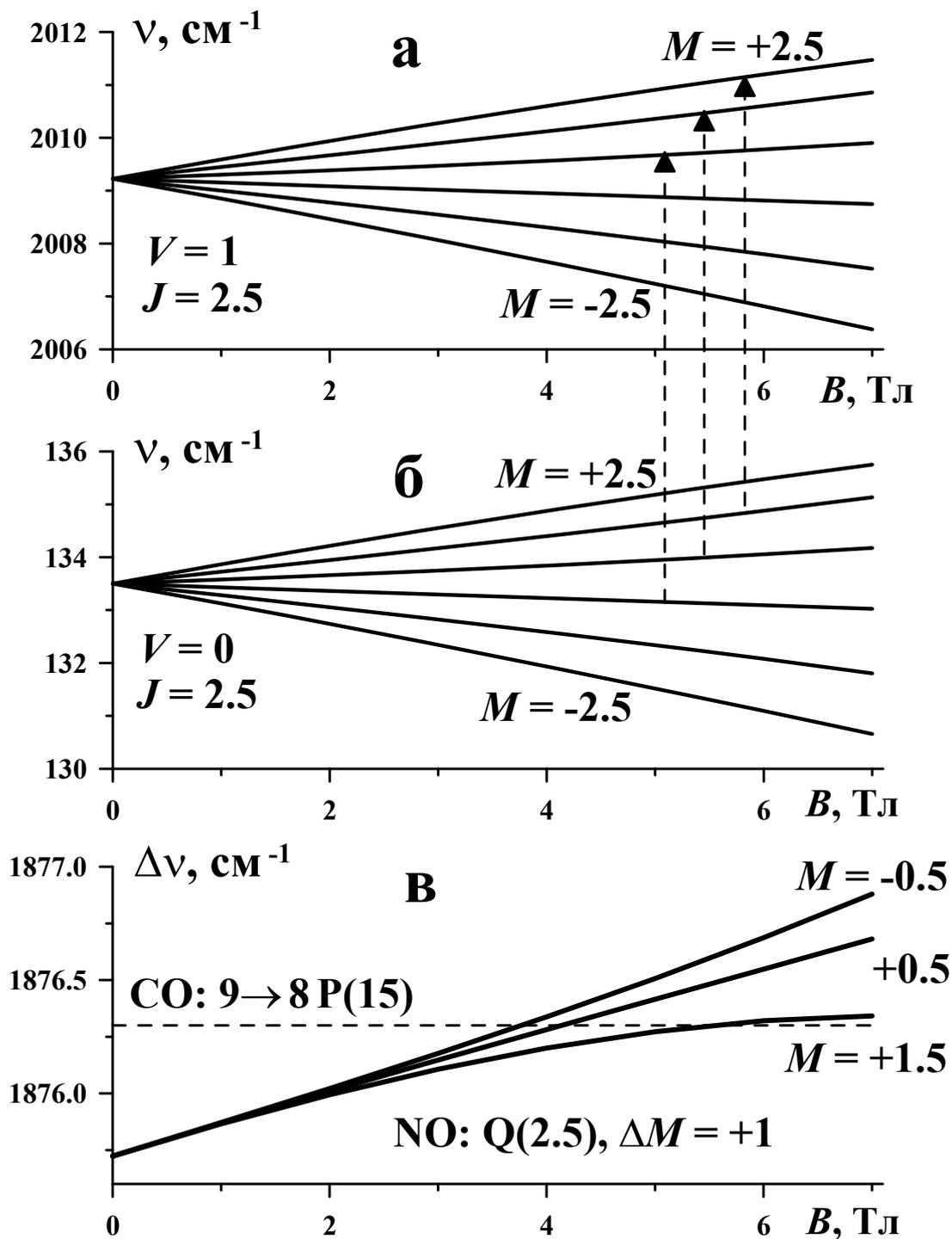


Рис. 4.1. Зеемановское расщепление верхнего (а) и нижнего (б) уровней ν перехода $Q(2.5)$ молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ и частота $\Delta\nu$ (в) трех зеемановских компонент линии с $\Delta M = +1$, схематично изображенных

пунктирными стрелками (**а**, **б**), по сравнению с частотой зондирующего излучения СО- лазера на линии $9 \rightarrow 8$ P(15) в магнитном поле B .

В наших экспериментах при затухающих колебаниях поля $B(t)$ коэффициент поглощения $a(t)$ достигал пикового значения при наименьшей (по модулю) отстройке центра зеемановской компоненты линии поглощения $\Delta \nu(B(t))$ от фиксированного положения центра линии излучения СО- лазера.

Нелинейную зависимость частоты зеемановских компонент линий от магнитной индукции B можно представить в виде полинома $\Delta \nu(B) = p_1 B + p_2 B^2 + p_3 B^3 + \dots$, в котором полиномиальные коэффициенты p_k , где k – натуральное число, существенным образом зависят от полного момента J . В качестве примера на **Рис. 4.2** представлены рассчитанные нами зависимости от момента J коэффициентов p_1 , p_2 и p_3 для зеемановских компонент линий Q(J), которые соответствуют переходам с наибольшим линейным расщеплением $M = J - 1 \rightarrow J$, молекул NO в состоянии ${}^2\Pi_{1/2}$ (**Рис. 4.2,а-в**) и в состоянии ${}^2\Pi_{3/2}$ (**Рис. 4.2,г-е**). Для сравнения на **Рис. 4.2,а,г** в виде кривых представлены аналитические зависимости [20] линейных коэффициентов p_1 от J , которые хорошо согласуются с рассчитанными нами значениями. Отметим, что при увеличении момента J коэффициенты p_1 , p_2 и p_3 для молекул NO в состоянии ${}^2\Pi_{3/2}$ стремятся к нулю быстрее, чем соответствующие коэффициенты в состоянии ${}^2\Pi_{1/2}$. Это в частности означает, что зеемановское расщепление колебательно-вращательных линий NO в состоянии ${}^2\Pi_{1/2}$ может при значениях полного момента $J > 10$ превышать расщепление тех же линий в состоянии ${}^2\Pi_{3/2}$.

Для каждой линии зондирующего излучения СО лазера была рассчитана зависимость коэффициента поглощения излучения от величины магнитного поля. В условиях проведенных экспериментов (NO при давлении 0.02 атм, температура 296 К) вклад в контур линий поглощения вносили как доплеровское уширение с шириной 0.0043 см^{-1} , так и ударное уширение с шириной от 0.0025 до 0.0029 см^{-1} в зависимости от линии поглощения [18], поэтому при расчетах применялся контур Фойгта (см, например, [21] с.80).

Интенсивности спектральных линий NO брались из базы данных HITRAN [18] суммированием интенсивностей компонент сверхтонкой структуры и Λ - удвоения линий. В расчётах пренебрегалось малым сдвигом центров линий NO, зависящим от давления газа $-0.0017 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ [22]. Соотношение между интенсивностями зеемановских компонент линий, которые соответствуют различным значениям проекции момента M и переходам ΔM , рассчитывались по

модели симметричного волчка с помощью факторов Хенля-Лондона $S(J, \Delta J; M, \Delta M)$, представленных в Табл. 2 (по работе [23], см. также [24] с.335).

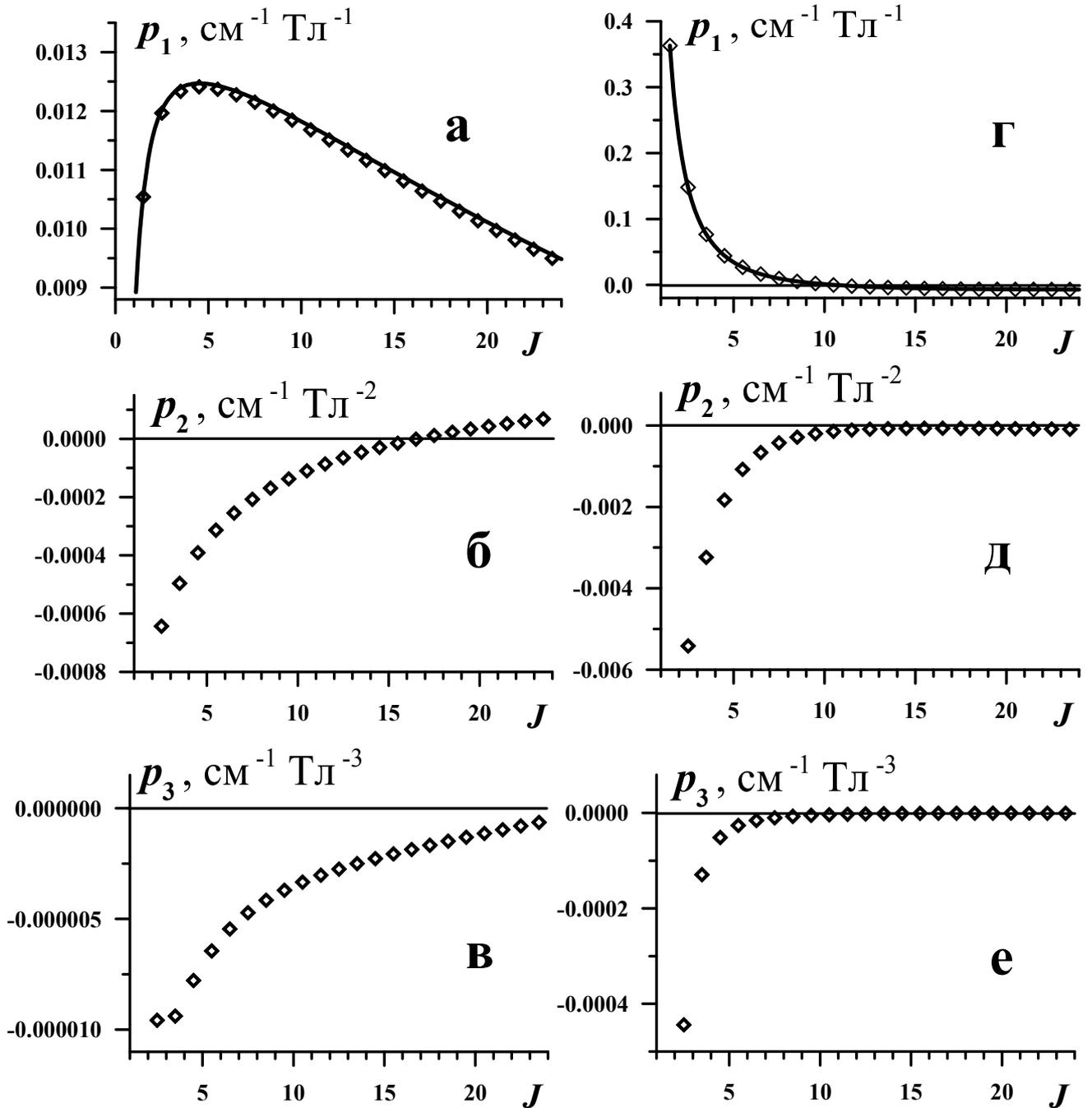


Рис. 4.2. Полиномиальные коэффициенты p_k , где $k = 1, 2, 3$, разложения по магнитному полю изменения частоты зеемановских компонент $M = J - 1 \rightarrow J$ линий $Q(J)$ молекул NO в состояниях $^2\Pi_{1/2}$ (а-в) и $^2\Pi_{3/2}$ (г-е) в зависимости от величины полного момента J . Для сравнения на рисунках (а, г) в виде кривых представлены аналитические зависимости линейного зеемановского расщепления [20].

Таблица 2. Факторы Хенля-Лондона (по работе [23] с.290).

S	$\Delta M = -1$	$\Delta M = +1$
$\Delta J = -1$ $P(J)$	$\frac{(J+M-1)(J+M)}{4J}$	$\frac{(J-M-1)(J-M)}{4J}$
$\Delta J = 0$ $Q(J)$	$\frac{(J-M+1)(J+M)(2J+1)}{4J(J+1)}$	$\frac{(J+M+1)(J-M)(2J+1)}{4J(J+1)}$
$\Delta J = +1$ $R(J)$	$\frac{(J-M+2)(J-M+1)}{4(J+1)}$	$\frac{(J+M+2)(J+M+1)}{4(J+1)}$

Примечание: Нижнему уровню перехода соответствуют J и M , а верхнему уровню $J+\Delta J$ и $M+\Delta M$.

На **Рис. 4.3** представлены коэффициенты поглощения $a(B)$, рассчитанные для зеемановского расщепления в линейном приближении (изображены тонкими линиями) и в кубичном приближении (толстые линии), в зависимости от величины магнитного поля B . Расчеты проводились для т.н. «истинного» поглощения, т.е. соответствуют зондированию монохроматическим излучением, частота которого совпадает с частотой центра каждой из линий СО-лазера [25], использовавшихся в экспериментах (**Табл. 1**).

На **Рис. 4.3,а** представлены расчетные зависимости $a(B)$ для центра линии СО-лазера $7 \rightarrow 6$ $P(15)$, который близок к центру линии поглощения $R(15.5)$ молекул NO $^2\Pi_{3/2}$ при отстройке¹ -0.021 $см^{-1}$. Зависимость $a(B)$ практически не менялась при переходе от линейного к кубичному приближению зеемановского расщепления, т.к. тонкая линия для линейного приближения находится в пределах толстой линии для кубичного приближения. Связано это с тем, что нелинейность зеемановского расщепления линий (величина коэффициентов p_2 и p_3) для молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ при увеличении момента J быстро стремится к нулю. Поэтому в эксперименте нелинейность зеемановского расщепления линии $R(15.5)$ практически не проявлялась, хотя в поглощении зондирующего излучения принимали участие 24 зеемановские компоненты из 63 компонент линии $R(15.5)$. Наибольшей нелинейностью обладали две зеемановские компоненты линии $R(15.5)$, для которых на **Рис. 4.4** представлена зависимость частоты от магнитного поля, однако изменение частот этих двух

¹ Здесь и далее указана отстройка центра линии поглощения от центра линии зондирующего излучения при отсутствии магнитного поля.

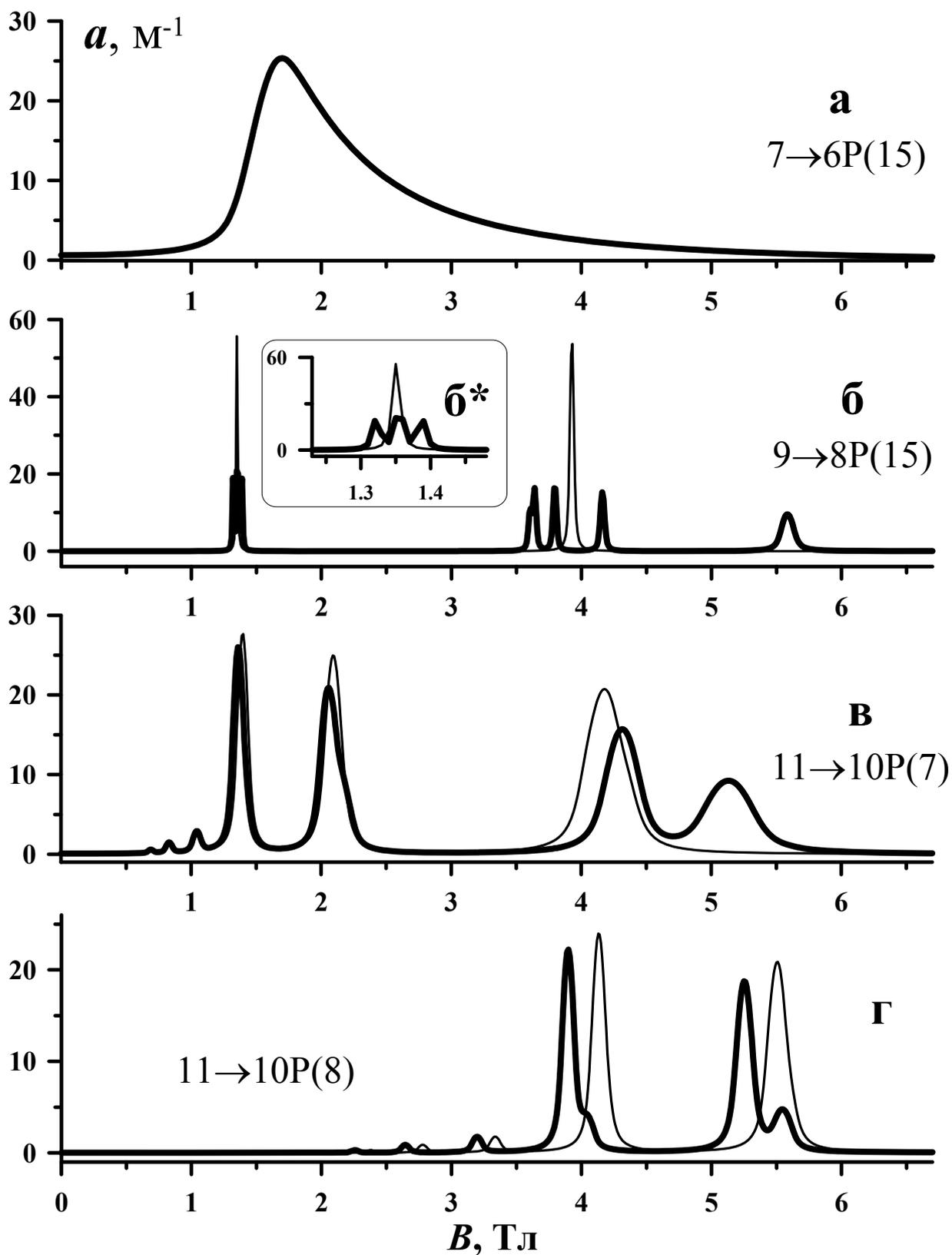


Рис. 4.3. Коэффициенты поглощения $a(B)$ в NO (0.02 атм, 296 К), рассчитанные в первом (тонкая линия) и третьем (толстая линия) порядке теории возмущения, в зависимости от магнитного поля B для монохроматического зондирующего излучения на частотах центров линий СО-лазера, указанных в **Табл. 1**.

компонент при магнитной индукции до 6 Тл не превышало 0.004 см^{-1} , и в условиях проведенного эксперимента изменение их частот происходило в пределах ширины контура линии поглощения 0.007 см^{-1} , т.е. эти σ -компоненты линии R(15.5) в импульсном магнитном поле вели себя как нерасщепленные π -компоненты. Таким образом, проведенный анализ продемонстрировал, что для молекул NO в состоянии ${}^2\Pi_{3/2}$ даже при сравнительно большом значении момента $J = 15.5$ следует учитывать нелинейность зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий.

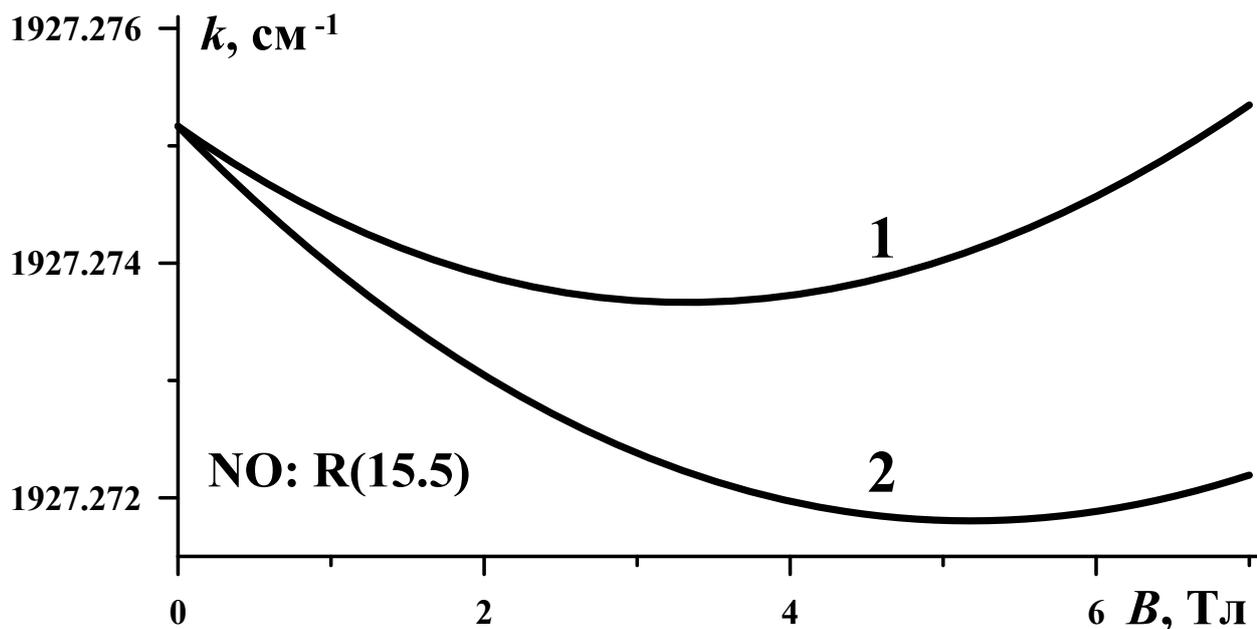


Рис. 4.4. Частоты зеемановских компонент с $\Delta M = +1$ для $M = -15.5$ (1) и $M = -14.5$ (2) колебательно-вращательной линии R(15.5) молекул NO в состоянии ${}^2\Pi_{3/2}$ в магнитном поле B .

На **Рис. 4.3,б** представлены зависимости поглощения излучения с частотой центра линии СО-лазера $9 \rightarrow 8$ P(15). Такое излучение поглощается молекулами NO в состоянии ${}^2\Pi_{3/2}$ на двух линиях Q-ветви при большой отстройке: на линии Q(1.5) при отстройке -0.490 см^{-1} и на линии Q(2.5) при отстройке -0.581 см^{-1} (см. структуру зеемановских подуровней и расщепление линии Q(2.5) на **Рис. 4.1**). В линейном приближении этим линиям соответствуют два высоких пика поглощения (с коэффициентом поглощения более 50 м^{-1}): на линии Q(1.5) при $B = 1.35 \text{ Тл}$ и на линии Q(2.5) при $B = 3.9 \text{ Тл}$. В кубичном приближении картина поглощения становится более сложной - пики поглощения уменьшаются (максимум 21 м^{-1}), при этом зеемановские компоненты линии Q(1.5) составляют группу из трех пиков поглощения вблизи 1.5 Тл (**Рис. 4.3,б***), а компоненты линии Q(2.5) образуют три пика поглощения в интервале B от 3.5 до 4.5 Тл и

четвертый пик при $B = 5.6$ Тл, который соответствует переходу $M = 1.5$ с $\Delta M = +1$. Отметим, что в кубичном приближении (Рис. 4.5,а) картина зеемановского расщепления линии Q(2.5) значительно отличалась от расщепления в квадратичном приближении (коэффициенты поглощения отложены вниз на Рис. 4.5,б). В частности в кубичном приближении зеемановские компоненты линии Q(2.5) располагались в меньшем интервале B от 3.6 до 4.9 Тл. Таким образом, обнаружение пика поглощения при $B = 5.6$ Тл будет свидетельствовать как о нелинейности расщепления линий Q-ветви молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$, так и о том, что для анализа зеемановского расщепления линий NO в сильном магнитном поле следует применять кубичное приближение или более высокий порядок теории возмущения.

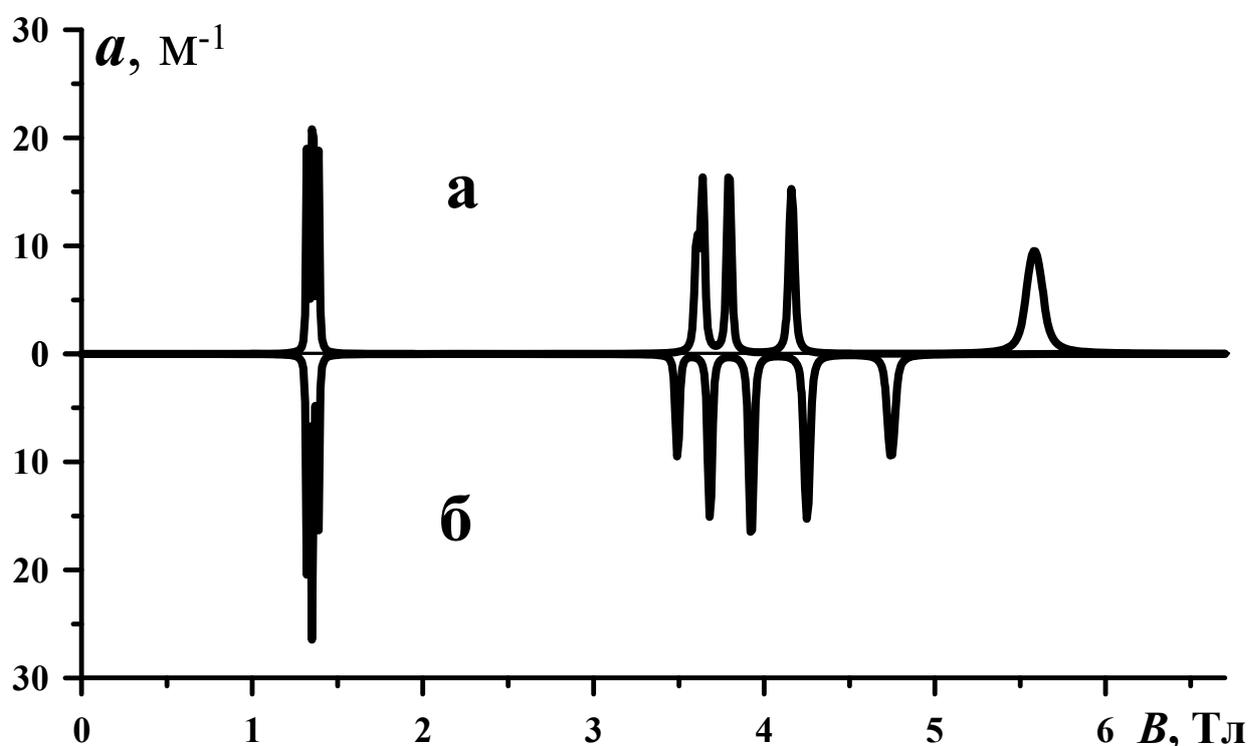


Рис. 4.5. Коэффициенты поглощения $a(B)$ в NO (0.02 атм, 296 К), рассчитанные в третьем (а) и втором (б) порядке теории возмущения, в зависимости от магнитного поля B для монохроматического зондирующего излучения на частоте центра линии СО-лазера $9 \rightarrow 8$ P(15).

На Рис. 4.3,в представлен коэффициент поглощения излучения с частотой центра линии СО-лазера $11 \rightarrow 10$ P(7) молекулами NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ на линии P(5.5) (отстройка 0.074 см^{-1}). Поглощение зондирующего излучения обусловлено девятью зеемановскими компонентами линии (Рис. 4.6), основные параметры которых указаны в Табл. 3. Два самых высоких пика расчетного

поглощения создавались компонентами с номерами 4 и 6, которые связаны со значениями проекции полного момента $M = -J = -5.5$ и $M = -J + 1 = -4.5$ при $\Delta M = +1$. Нелинейность зеемановского расщепления проявляется в том, что зеемановские компоненты линии, которые в линейном приближении образуют пик поглощения при $B = 4.2$ Тл, разделяются в кубичном приближении на два пика поглощения 8 и 9, один из которых (9) $M = 1.5$ с $\Delta M = -1$ сдвигается к $B = 5.1$ Тл. Таким образом, обнаружение пика поглощения вблизи 5.1 Тл будет указывать на нелинейность расщепления линий Р-ветви молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$. Следует отметить, что зеемановские компоненты под номерами 8 и 9 соответствуют поглощению излучения на переходах с разной круговой поляризацией излучения: правой круговой поляризации соответствует компонента 8 с $\Delta M = +1$, а левой – компонента 9 с $\Delta M = -1$. Значит, с помощью магнитного поля можно селективно поглощать в NO излучение с различным направлением вращения поляризации.

На **Рис. 4.3,г** представлен коэффициент поглощения излучения с частотой центра линии СО-лазера $11 \rightarrow 10$ Р(8) молекулами NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ на линии Р(6.5) (отстройка 0.176 см^{-1}). Поглощение излучения обусловлено семью зеемановскими компонентами линии (**Рис. 4.7**), основные параметры которых указаны в **Табл. 4**. Два самых высоких пика расчетного поглощения создавались компонентами с номерами 4 и 6, которые связаны со значениями проекции полного момента $M = -J = -6.5$ и $M = -J + 1 = -5.5$ при $\Delta M = +1$. Оба эти пика поглощения в кубичном приближении возникают при значениях магнитной индукции $B = 3.90$ Тл и $B = 5.25$ Тл, которые примерно на 0.2 Тл меньше, чем в линейном приближении (**Рис. 4.3,г**).

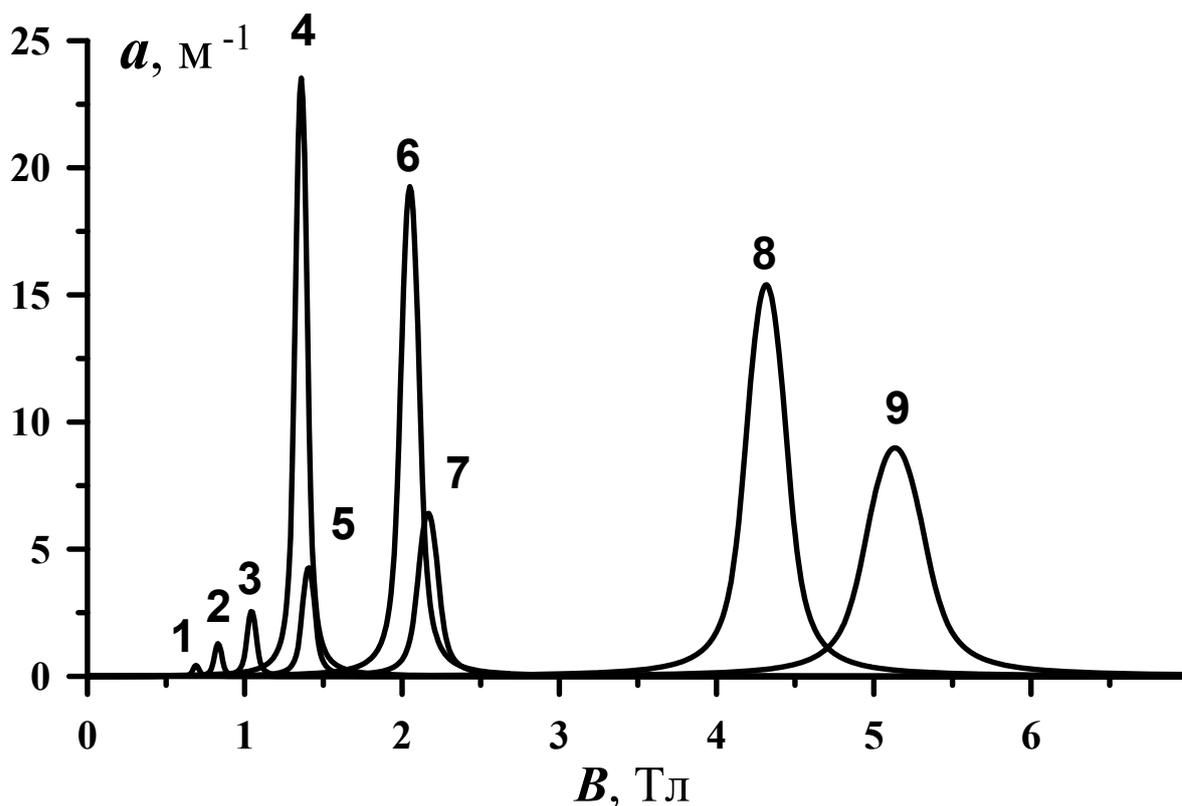


Рис. 4.6. Рассчитанные коэффициенты поглощения излучения с частотой центра линии $11 \rightarrow 10$ P(7) CO-лазера девятью зеемановскими компонентами линии P(5.5) молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ в зависимости от магнитного поля B .

Таблица 3. Параметры зеемановских компонент линии поглощения P(5.5) молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$, представленных на **Рис. 4.6.**

Номер компонент	M	ΔM	B_p , Гл
1.	-3.5	-1	0.69
2.	-2.5	-1	0.83
3.	-1.5	-1	1.04
4.	-5.5	+1	1.36
5.	-0.5	-1	1.41
6.	-4.5	+1	2.05
7.	+0.5	-1	2.17
8.	-3.5	+1	4.32
9.	+1.5	-1	5.13

Примечание: B_p – поле, при котором на данной компоненте достигается пиковое значение коэффициента поглощения.

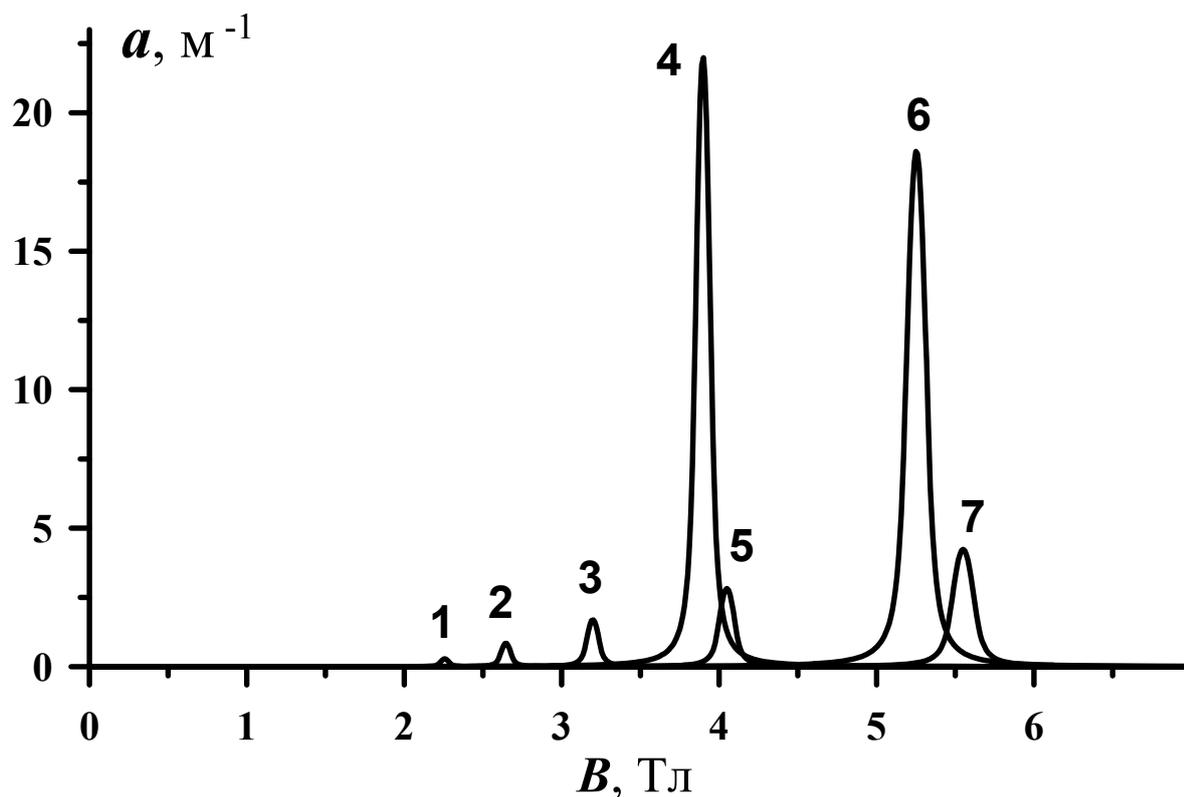


Рис. 4.7. Рассчитанные коэффициенты поглощения излучения с частотой центра линии $11 \rightarrow 10$ P(8) CO-лазера семью зеемановскими компонентами линии P(6.5) молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ в зависимости от магнитного поля B .

Таблица 4. Параметры зеемановских компонент линии поглощения P(6.5) молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$, представленных на **Рис. 4.7.**

Номер компонент	M	ΔM	B_p , Тл
1.	-4.5	-1	2.26
2.	-3.5	-1	2.65
3.	-2.5	-1	3.20
4.	-6.5	+1	3.90
5.	-1.5	-1	4.05
6.	-5.5	+1	5.25
7.	-0.5	-1	5.55

Примечание: B_p – поле, при котором на данной компоненте достигается пиковое значение коэффициента поглощения.

5. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных проводилось путем сравнения измеренной временной динамики (далее динамики) и рассчитанной динамики коэффициентов поглощения (далее поглощения) излучения молекулами окиси азота в импульсном магнитном поле. При этом сравнивалось поглощение, нормированное на максимальное значение за импульс магнитного поля, уменьшая, тем самым, влияние таких факторов, как точность измерения коэффициентов поглощения и ширины линий зондирующего излучения. На рисунках измеренное поглощение отложено вверх, а рассчитанное поглощение - вниз в виде почти зеркального отражения. Внизу на рисунках представлена динамика магнитного поля $B(t)$, а в качестве временного масштаба каждая четверть периода затухающих колебаний магнитного поля отмечена вертикальным пунктиром.

На **Рис. 5.1** представлена динамика измеренного и рассчитанного поглощения $a(t)$ излучения СО- лазера на линии $7 \rightarrow 6$ P(15). Зондирующее

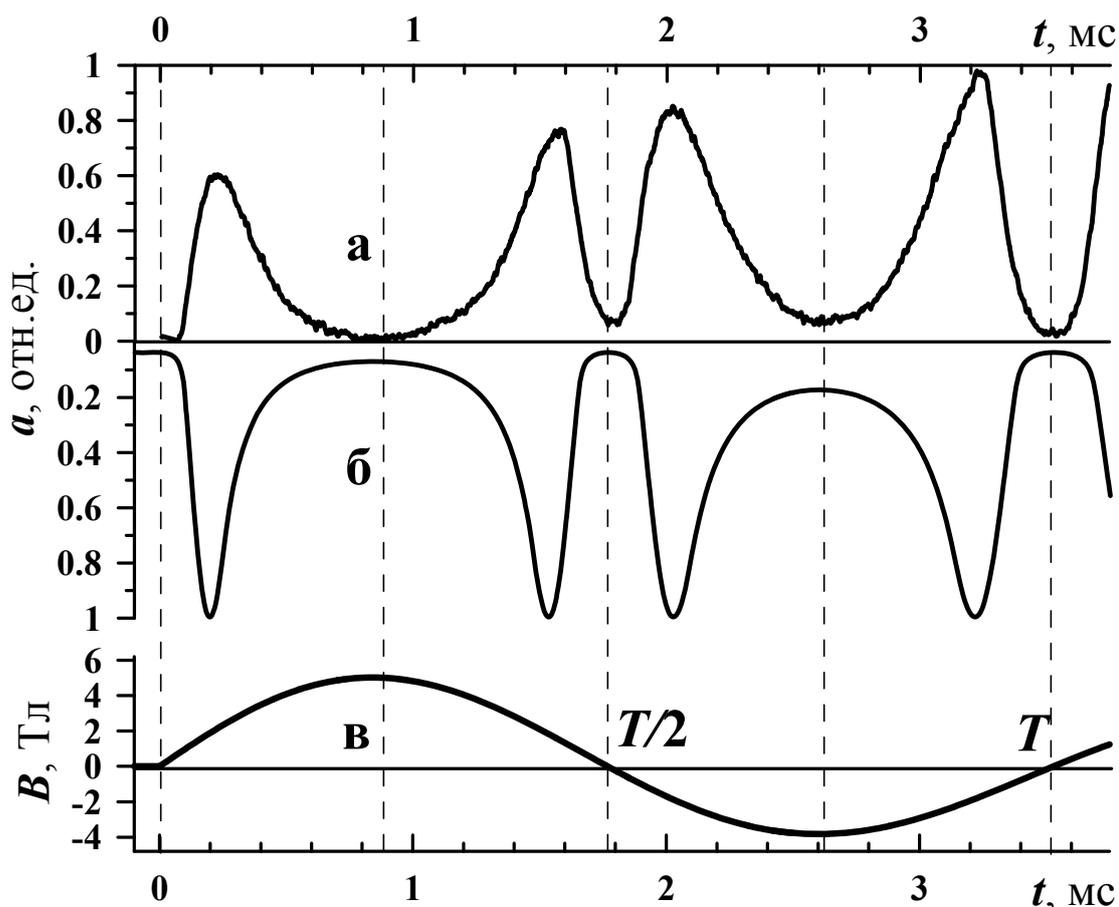


Рис. 5.1 Временная динамика измеренного (а) и рассчитанного (б) коэффициентов поглощения $a(t)$ в NO излучения СО- лазера на линии $7 \rightarrow 6$ P(15) в импульсном магнитном поле $B(t)$ (в).

излучение поглощалось при этом на линии $\text{NO } ^2\Pi_{3/2} \text{ R}(15.5)$, которая слабо расщеплялась на зеемановские компоненты из-за сравнительно большого значения полного момента $J=15.5$. Динамика рассчитанного поглощения на **Рис. 5.1,б** согласуется с динамикой измеренного поглощения на **Рис. 5.1,а** в отношении моментов возникновения пиков поглощения. Однако пиковые значения измеренного поглощения (**Рис. 5.1,а**) возрастали примерно в полтора раза за один период колебаний магнитного поля, а пиковые значения рассчитанного поглощения, связанные с одинаковыми зеемановскими компонентами, были почти одинаковыми на каждой четверти периода колебаний поля (**Рис. 5.1,б**). Для выяснения причин возрастания измеренного поглощения, которые могут быть связаны с индуцированной магнитным полем анизотропией поглощающей среды, требуется специальное исследование.

На **Рис. 5.2** представлена динамика измеренного и рассчитанного поглощения излучения СО- лазера на линии $9 \rightarrow 8 \text{ P}(15)$. Расчет (**Рис. 5.2,б**) дает

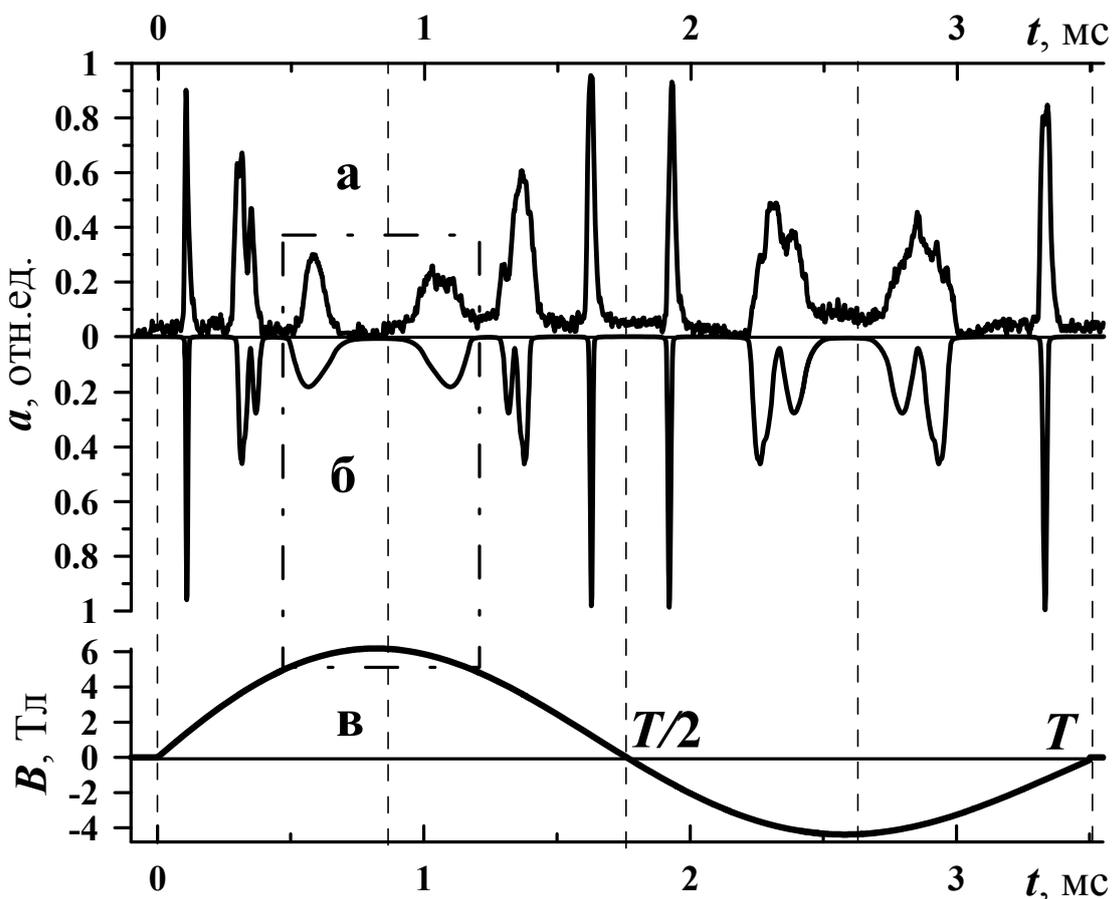


Рис. 5.2. Временная динамика измеренного (а) и рассчитанного (б) коэффициентов поглощения $a(t)$ в NO излучения СО- лазера на линии $9 \rightarrow 8 \text{ P}(15)$ в импульсном магнитном поле $B(t)$ (в). Штрих- пунктиром отмечено проявление нелинейности зеемановского расщепления линии NO.

верное положение пиков измеренного поглощения (**Рис. 5.2,а**), позволяя идентифицировать зеемановские компоненты двух линий Q- ветви, на которых происходило поглощение зондирующего излучения. Зеемановские компоненты линии Q(1.5) образовывали «узкий пик» поглощения, который повторялся на каждой четверти периода. Компоненты линии Q(2.5) образовывали «двойной пик» и «широкий пик» поглощения, причем «широкий пик» поглощения, связанный с нелинейным зеемановским расщеплением линии NO Q(2.5), наблюдался дважды на первом полупериоде колебаний поля при $B > 5$ Тл в интервале, отмеченном штрих- пунктиром на **Рис. 5.2**. Поскольку магнитная индукция на втором полупериоде колебаний поля была менее 5 Тл, то, естественно, «широкий пик» поглощения там отсутствовал. Наличие «широкого пика» в измеренном поглощении на первом полупериоде колебаний поля при $B \approx 5.6$ Тл свидетельствует (см. пик поглощения при $B = 5.6$ Тл на **Рис. 4.3,б** и **Рис. 4.5,а**) о нелинейности расщепления линий Q- ветви молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$, а также о применимости кубичного приближения (см. **Рис. 4.5**).

На **Рис. 5.3** представлена динамика измеренного и расчетного поглощения излучения СО–лазера на линии $11 \rightarrow 10$ P(7). Поглощение зондирующего излучения на этой линии обусловлено зеемановскими компонентами линии P(5.5) молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ (см. раздел 4 и **Рис. 4.5**). Динамика рассчитанного поглощения на **Рис. 5.3,б** согласуется с динамикой измеренного поглощения на **Рис. 5.3,а**. Однако величина пиков расчетного поглощения заметно отличалась от величины пиков измеренного поглощения. Два самых больших пика поглощения на каждой четверти периода затухающих колебаний магнитного поля создавались компонентами с номерами 4 и 6 из **Табл. 3**. Соотношение пиковых значений поглощения, рассчитанных с помощью факторов Хенля-Лондона на этих двух зеемановских компонентах было равно $J : (J - 1) = 5.5 : 4.5 = 1.22$ (**Рис. 4.5**), а соотношение пиковых значений коэффициентов измеренного поглощения (**Рис. 5.3,а**) в группе «узких пиков» было примерно в полтора раза меньше и равнялось в среднем 0.84. Различие в соотношении измеренного и рассчитанного поглощения может быть связано с тем, что интенсивности зеемановских компонент рассчитывались в приближении симметричного волчка (**Табл. 2**), т.к. расчет интенсивности линий для состояний со столь сложной структурой уровней, включающей сверхтонкое расщепление и Λ - удвоение, как у молекул NO, довольно сложен [26].

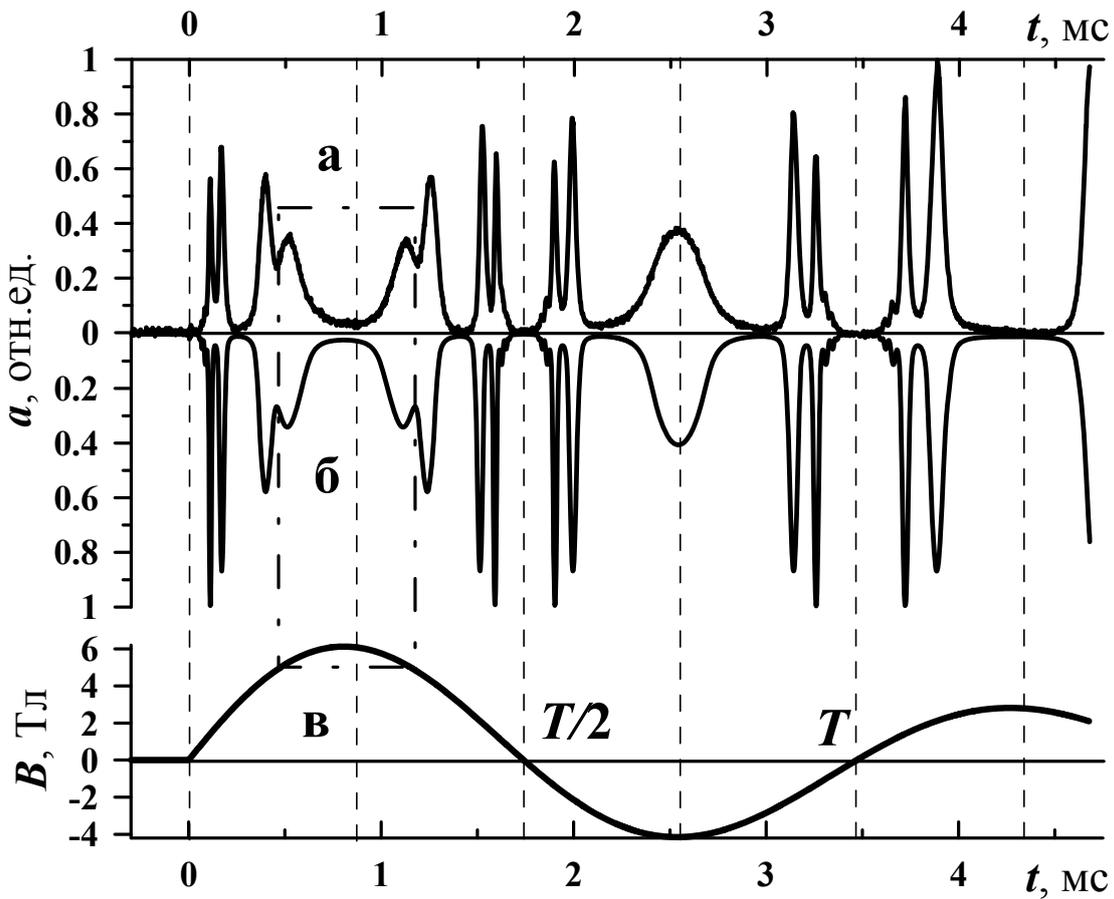


Рис. 5.3. Временная динамика измеренного (а) и рассчитанного (б) коэффициентов поглощения $a(t)$ в NO излучения СО- лазера на линии $11 \rightarrow 10$ P(7) в импульсном магнитном поле $B(t)$ (в).

В разделе 4 (**Рис. 4.3,в** и **Рис. 4.6**) было показано, что нелинейность расщепления линии P(5.5) проявляется в том, что при зондировании излучением СО-лазера на линии $11 \rightarrow 10$ P(7) можно обнаружить пик поглощения в поле с магнитной индукцией $B \approx 5.1$ Тл. Действительно, на **Рис. 5.3,а**, на промежутке времени t от 0.45 до 1.2 мс, который отмечен штрих-пунктиром на **Рис. 5.3** и на котором индукция $B(t)$ принимала значения от 4.7 до 6.1 Тл, дважды наблюдался пик поглощения при $B \approx 5.2$ Тл. При относительной погрешности измерения магнитной индукции 2% (см. далее раздел 6) этот пик измеренного поглощения хорошо согласуется с пиком поглощения, рассчитанного в кубичном приближении на зеемановской компоненте линии P(5.5), которая указана под номером 9 в **Табл. 3**. Обнаружение этого пика в измеренном поглощении свидетельствует о том, что в экспериментах проявлялась нелинейность расщепления линии P(5.5) молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$.

На **Рис. 5.4** представлено сопоставление измеренной и рассчитанной динамики поглощения излучения СО-лазера на линии $11 \rightarrow 10$ P(8).

Рассчитанная динамика (Рис. 5.4,б) воспроизводит положение пиков измеренного поглощения (Рис. 5.4,а), позволяя идентифицировать зеемановские компоненты линий поглощения молекул NO. Поглощение зондирующего излучения было связано с зеемановским расщеплением линии NO P(6.5).

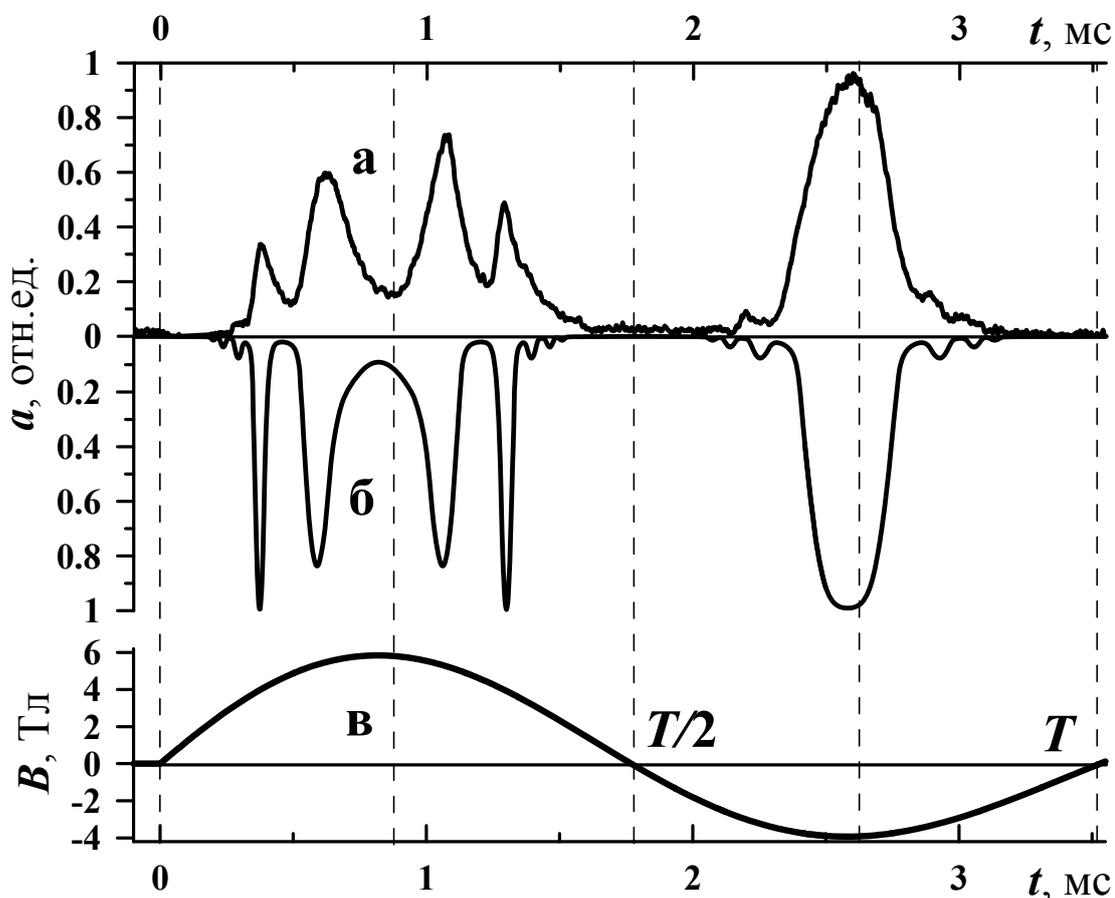


Рис. 5.4. Временная динамика измеренного (а) и рассчитанного (б) коэффициентов поглощения $a(t)$ в NO излучения СО- лазера на линии $11 \rightarrow 10$ P(8) в импульсном магнитном поле $B(t)$ (в).

На первом полупериоде колебаний поля четыре высоких пика поглощения соответствовали двум компонентам: 4 и 6 из Табл. 4 во время первой и второй четверти периода колебаний поля. Соотношение интенсивности этих компонент в расчете (Рис. 4.7) равнялось $J : (J - 1) = 6.5 : 5.5 = 1.18$, а соотношение соответствующих пиков поглощения, измеренных во время первой и второй четверти периода колебаний поля (Рис. 5.4,а), было в среднем равно 0.65, т.е. почти в два раза меньше чем в расчете. На втором полупериоде колебаний поля высокий пик расчетного поглощения при $t = 2.6$ мс связан с компонентой 4 (Табл. 4), с которой связаны пики поглощения на первом полупериоде колебаний поля при $t = 0.4$ мс и при $t = 1.3$ мс. За интервал времени t от 0.4 до

2.6 мс, который меньше периода колебаний поля $T = 3.5$ мс, пиковое значение поглощения увеличилось примерно в три раза.

Таким образом, сопоставление рассчитанной и измеренной динамики поглощения зондирующего излучения показало, что расчетная модель хорошо воспроизводит положение пиков измеренного поглощения в импульсном магнитном поле, позволяя, тем самым, идентифицировать зеемановские компоненты линий поглощения молекул NO. В частности было продемонстрировано, что в сильном магнитном поле проявляется нелинейность зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий в спектре поглощения молекул NO.

6. Измерение магнитного поля

Магнитное поле во время экспериментов измерялось фарадеевским датчиком, детектор которого размещался рядом с газовой кюветой в центре соленоида. Фарадеевский датчик был предварительно прокалиброван с помощью индуктивного зонда. На **Рис. 6.1** тонкой линией представлено магнитное поле $B_0(t)$, которое измерялось фарадеевским датчиком, причем сигнал с датчика был зашумлен разного рода помехами, а толстой линией представлено затухающее колебание $B_1(t)$, которое по методу наименьших квадратов наилучшим описывало поле $B_0(t)$. Обе кривые на **Рис. 6.1** были близки друг к другу при среднеквадратичном отклонении 0.24 Тл, что соответствует относительной погрешности измерений 4% от максимума поля $B_1(t)$.

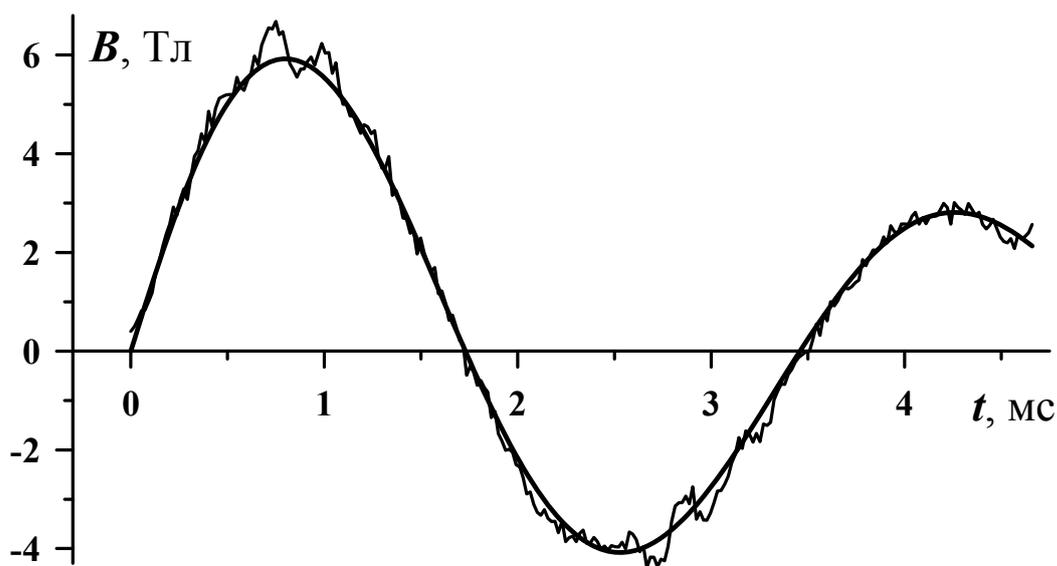


Рис. 6.1. Временная динамика магнитного поля $B_0(t)$, зарегистрированного фарадеевским датчиком (тонкая линия), и поля $B_1(t)$ (толстая линия), имеющего вид затухающих колебаний.

На **Рис. 6.2,а** представлены рассчитанная и измеренная динамика поглощения излучения СО- лазера на линии $11 \rightarrow 10 P(7)$ в магнитном поле $B_1(t)$. Динамика рассчитанного поглощения (положение пиков) на **Рис. 6.2,а** согласуется с динамикой измеренного поглощения, за исключением того, что на второй четверти периода колебаний поля пики поглощения, рассчитанного для поля $B_1(t)$, опережали пики измеренного поглощения на ~ 0.02 мс. Однако ни на первой, ни на третьей четверти периода никакого опережения пиков поглощения не наблюдалось.

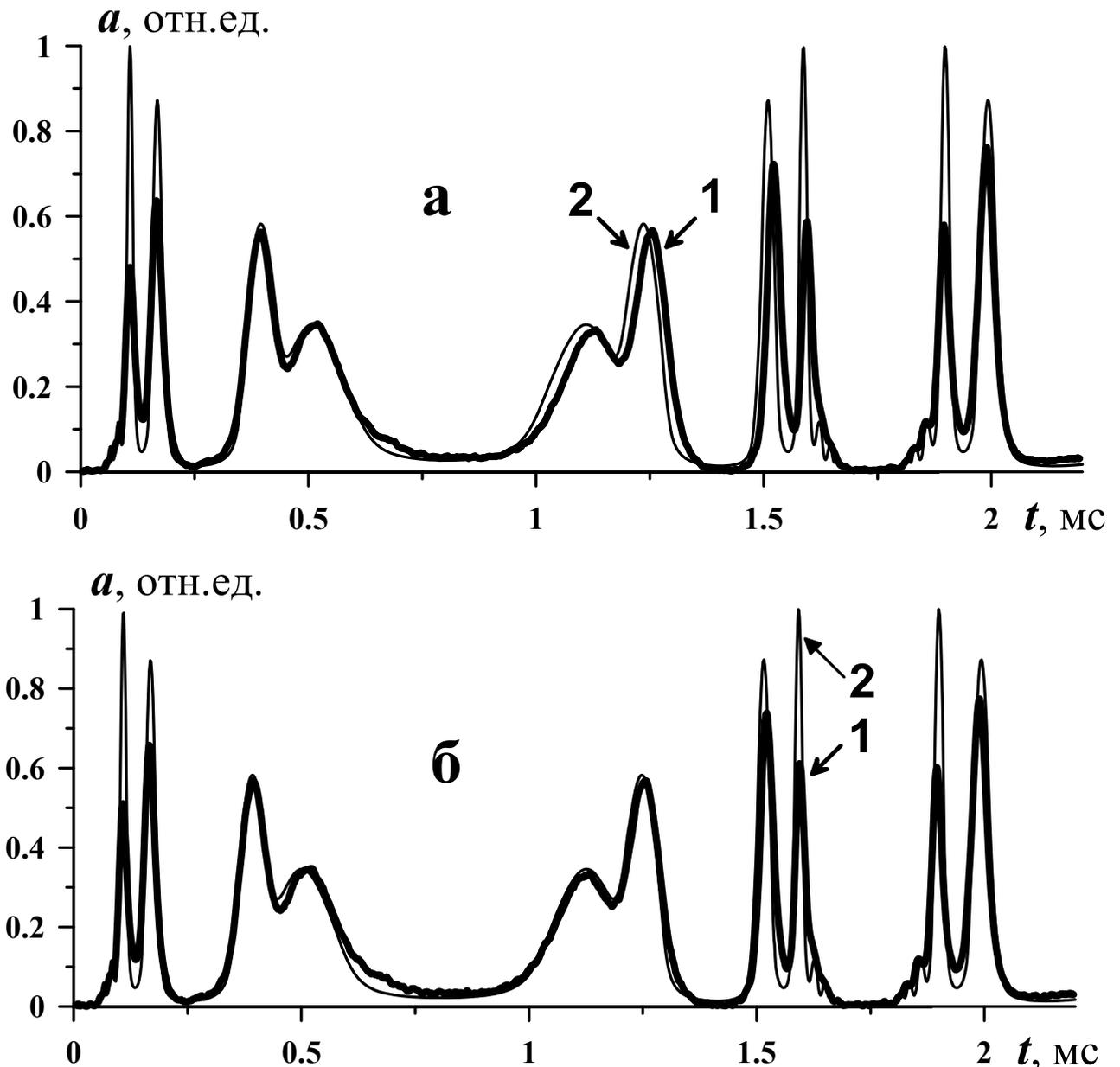


Рис. 6.2. Временная динамика измеренного (1) и рассчитанного (2) поглощения $a(t)$ в NO излучения СО- лазера на линии $11 \rightarrow 10 P(7)$ в магнитном поле: **аB_1(t) и **б**) $B_2(t)$ (см. **Рис. 6.3**).**

Опережение пиков измеренного поглощения пиками поглощения, рассчитанного для затухающих колебаний поля, наблюдалось на всех линиях зондирующего излучения СО- лазера, причем на четных (второй, четвертой) четвертях периода затухающих колебаний магнитного поля. Этот эффект был связан с тем, что рядом с газовой кюветой находились стальные шпильки, с помощью которых крепились выходные окна кюветы. В переменном магнитном поле гистерезис намагниченности приводил к тому, что магнитная индукция в газовой кювете запаздывала по отношению к спаду модуля напряженности магнитного поля, чему соответствовали четные четверти периода колебаний поля. Чтобы учесть этот эффект, связанный с гистерезисом намагниченности, в расчетах была применена модель «преобразователя с короткой памятью» ([27] с. 10 и с. 72) при продолжительности памяти 0.25 мс. С помощью этой модели были найдены значения магнитной индукции $B_2(t)$, при которой динамика рассчитанного поглощения наиболее точно воспроизводила динамику измеренного поглощения (**Рис. 6.2,б**). По сути, значения индукции $B_2(t)$ были получены в результате спектроскопического анализа зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий в спектре поглощения молекул NO при учете гистерезиса импульсного магнитного поля в газовой кювете. Статистический анализ показал, что относительная погрешность измерения индукции $B_2(t)$ составила 2%. На **Рис. 6.3,а** представлено сопоставление индукции $B_1(t)$ и $B_2(t)$. Индукция $B_2(t)$ достигала максимума на 0.02мс позже, чем индукция $B_1(t)$, а разность величин $\Delta B_{21} = B_2(t) - B_1(t)$, представленная на **Рис. 6.3,б**, не превышала 0.25 Тл. При этом индукция $B_2(t)$ находилась в пределах погрешности измерения поля фарадеевским датчиком $B_0(t)$ при среднеквадратичном отклонении 0.23 Тл. Последовательность значений магнитной индукции $B_0(t)$, $B_1(t)$ и $B_2(t)$ отражает постепенное уточнение величины магнитного поля.

Таким образом, в результате проведенного исследования продемонстрировано, что путем спектроскопического анализа зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий в спектре поглощения молекул NO можно измерять сильное магнитное поле ($B > 4$ Тл [8]). В настоящей работе магнитная индукция ненамного превышала 6 Тл, однако, судя по данным нашей предыдущей работы [12], диапазон измеряемых с учетом кубичной нелинейности магнитных полей может достигать 15 Тл.

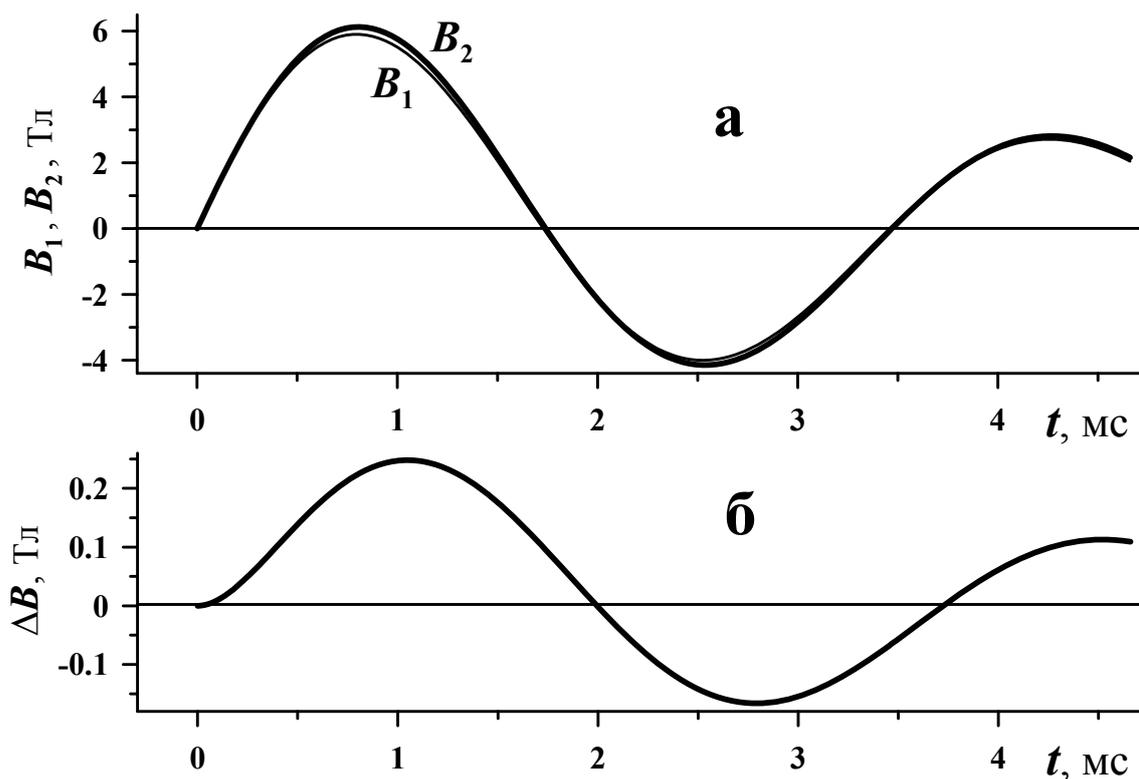


Рис. 6.3. Временная динамика: **а)** магнитной индукции $B_1(t)$ (тонкая линия), имеющей вид затухающих колебаний, и $B_2(t)$ (толстая линия), учитывающей гистерезис, а также **б)** их разность $\Delta B = B_2(t) - B_1(t)$.

7. Заключение

В настоящей работе экспериментально и теоретически исследована зависимость зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий молекул NO от величины сильного магнитного поля с магнитной индукцией до 6 Тл. Измерение поглощения в импульсном магнитном поле проводилось с помощью непрерывного излучения частотно-перестраиваемого СО- лазера, действовавшего в режиме селекции одной спектральной линии. Временная динамика поглощения зондирующего излучения имела сложную форму с множеством пиков на протяжении импульса магнитного поля. Чтобы проанализировать такую динамику поглощения, была разработана расчетная модель нелинейного зеемановского расщепления линий NO. Временная динамика поглощения излучения молекулами NO в импульсном магнитном поле удовлетворительно описывалась расчетной моделью в нелинейном (кубичном) приближении по величине магнитной индукции. Обнаружена нелинейность зеемановского расщепления линий Q- и P-ветвей колебательно-вращательных

переходов молекул NO в состоянии $^2\Pi_{3/2}$, в частности для линий Q(2.5), P(5.5) и P(6.5) нелинейность зеемановских компонент линий проявлялась при магнитной индукции более 4 Тл. Сопоставление рассчитанной и измеренной динамики поглощения зондирующего излучения показало, что расчетная модель хорошо воспроизводит положение пиков измеренного поглощения в зависимости от индукции импульсного магнитного поля, позволяя, тем самым, идентифицировать зеемановские компоненты линий поглощения молекул NO. Отличие между расчетным и измеренным поглощением проявлялось в величине пиков коэффициента поглощения.

Описанный в настоящей работе спектральный метод измерения магнитных полей путем анализа нелинейного зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий NO в кубичном приближении может быть использован для бесконтактного измерения сильных магнитных полей до 15 Тл, например, в низкотемпературной плазме или вблизи астрофизических объектов, в окрестности которых (например, межзвездный газ [28]) может находиться окись азота. Для измерения более сильных магнитных полей может потребоваться учет нелинейности зеемановского расщепления более высоких порядков.

Авторы выражают признательность за помощь при подготовке и в ходе проведения экспериментально-теоретического исследования Н.А. Иониной, Л.В. Селезневу, Д.В. Сеницыну и Е.Ю. Бондарчук.

Настоящая работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (07-02-01400) и Программой поддержки молодежи Учебно-научного комплекса ФИАН.

Матричные элементы зеемановского оператора

Если воспользоваться приближением жесткой спин-орбитальной (LS) связи и $3j$ -символами Вигнера, то матричные элементы зеемановского оператора Z в магнитном поле B можно представить в сравнительно компактном виде [7]:

$$\begin{aligned}
 & \langle LS\Sigma'\Omega'JM | Z | LS\Sigma\Omega JM \rangle = \\
 & = \mu_B B \sum_{q=0,\pm 1} (-1)^{2J'-M-\Omega'} [(2J'+1)(2J+1)]^{0.5} \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & q & \Omega \end{pmatrix} \times \\
 & \times \left\{ g_L A \delta_{\Sigma\Sigma'} + (g_S + g_R) (-1)^{S-\Sigma'} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & 0 & \Sigma \end{pmatrix} [S(S+1)(2S+1)]^{0.5} \right\} - \\
 & - g_R \mu_B B M \delta_{JJ'} \delta_{\Sigma\Sigma'} \delta_{\Omega\Omega'}
 \end{aligned} \quad , \quad (П1)$$

где A , Σ и $\Omega = A + \Sigma$ – проекции орбитального, спинового и суммарного моментов; $\mu_B = 0.46686$ (см Тл) $^{-1}$ – магнетон Бора; $\delta_{JJ'}$ – символ Кронекера; g_S , g_L и g_R – g -факторы Ланде для свободного электрона, момента его орбитального движения и суммы моментов вращения атомных ядер и электронной оболочки молекулы, соответственно. В (П1) штрихами отмечены квантовые числа, для которых недиагональные элементы матрицы могут отличаться от нуля. Однако предположение о бесконечно жесткой LS -связи в молекулах NO является сравнительно грубым приближением, поэтому в [11] учитывалось конечное значение параметра LS -связи в молекулах NO и были представлены семь выражений для расчета матричных элементов, однако в самих выражениях обнаружилось много опечаток. Кроме того, в работе [11] применялись упрощенные значения g -факторов Ланде для свободного электрона $g_S = 2$, его орбитального движения $g_L = 1$ и пренебрегалось вращением атомных ядер и электронной оболочки молекулы NO $g_R = 0$.

В нашей модели был развит подход, предложенный в работе [11], однако в расчетах учитывалось вращение атомных ядер и электронной оболочки молекулы как в [20] и применялись значения g -факторов Ланде, которые были уточнены для молекул NO в работе [29]: $g_S = 2.002095$, $g_L = 0.999906$ и $g_R = -2.722 \cdot 10^{-4}$. Размер матрицы $n \times n$ зеемановского оператора Z при заданном значении момента $J_k = k + 0.5$, где k – целое неотрицательное число, можно выразить следующим образом: $n_k = 4 J_k^2 + 8 J_k - 1 = 4 (k^2 + 3 k + 1)$.

Волновые функции вращательных состояний молекулы NO задавались так же, как в работах [23, 11]:

$$\begin{aligned}
 |f_1; J\rangle &= 0.5 [A(J) (|a_1; J\rangle + |a_2; J\rangle) + A^*(J) (|a_3; J\rangle + |a_4; J\rangle)], \\
 |f_2; J\rangle &= 0.5 [A(J) (|a_1; J\rangle + |a_2; J\rangle) - A^*(J) (|a_3; J\rangle + |a_4; J\rangle)], \\
 |f_3; J\rangle &= 0.5 [A(J) (|a_1; J\rangle - |a_2; J\rangle) + A^*(J) (|a_3; J\rangle - |a_4; J\rangle)], \\
 |f_4; J\rangle &= 0.5 [A(J) (|a_1; J\rangle - |a_2; J\rangle) - A^*(J) (|a_3; J\rangle - |a_4; J\rangle)],
 \end{aligned} \tag{П2}$$

где

$$\begin{aligned}
 A(J) &= \sqrt{0.5 + \frac{0.5 \cdot \lambda - 1}{\sqrt{4(J+0.5)^2 + \lambda(\lambda-4)}}} \xrightarrow{\lambda \rightarrow \infty} 1, \\
 A^*(J) &= \sqrt{0.5 - \frac{0.5 \cdot \lambda - 1}{\sqrt{4(J+0.5)^2 + \lambda(\lambda-4)}}} \xrightarrow{\lambda \rightarrow \infty} 0,
 \end{aligned} \tag{П3}$$

здесь параметр λ , характеризует жесткость LS - связи, которая возрастает для молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ при увеличении колебательного квантового числа V , например, параметр λ равен $\lambda = 72.6$ при $V=0$ и $\lambda = 73.2$ при $V=1$ [19].

Базис волновых функций выбирался таким же, как в работе [11]:

$$\begin{aligned}
 |a_1; J\rangle &= |A\rangle |S; \Sigma\rangle |\Omega; J; M\rangle = |+1\rangle \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle \left| +\frac{1}{2}; J; M \right\rangle, \\
 |a_2; J\rangle &= |-1\rangle \left| \frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2}; J; M \right\rangle, \\
 |a_3; J\rangle &= |+1\rangle \left| \frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{3}{2}; J; M \right\rangle, \\
 |a_4; J\rangle &= |-1\rangle \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{3}{2}; J; M \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{П4}$$

Используя введенные обозначения, матричные элементы в магнитном поле B были представлены в виде следующих семи выражений (П5-П11):

$$\begin{aligned}
 \langle f_1; J | Z | f_1; J \rangle &= \langle f_3; J | Z | f_3; J \rangle = \\
 &= \frac{\mu_B B M}{4J(J+1)} \left\{ A(J)^2 [2g_L - g_S + 2g_R Y(J)^2] + 4A(J)A^*(J)(g_S - g_R)Y(J) + \right. \\
 &\quad \left. + A^*(J)^2 [6g_L + 3g_S + 2g_R Y(J)^2 - 6] \right\}, \tag{П5}
 \end{aligned}$$

где $Y(J) = \sqrt{(J+0.5)^2 - 1}$.

$$\begin{aligned}
\langle f_2; J | Z | f_2; J \rangle &= \langle f_4; J | Z | f_4; J \rangle = \\
&= \frac{\mu_B B M}{4J(J+1)} \left\{ A^*(J)^2 \left[2g_L - g_S + 2g_R Y(J)^2 \right] - 4A(J)A^*(J)(g_S - g_R)Y(J) + \right. \\
&\quad \left. + A(J)^2 \left[6g_L + 3g_S + 2g_R Y(J)^2 - 6 \right] \right\}, \quad (\text{II6})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f_1; J | Z | f_2; J \rangle &= \langle f_2; J | Z | f_1; J \rangle = \langle f_3; J | Z | f_4; J \rangle = \langle f_4; J | Z | f_3; J \rangle = \\
&= \frac{\mu_B B M}{J(J+1)} \left\{ \left[A^*(J)^2 - A(J)^2 \right] (g_S - g_R) Y(J) - 2A(J)A^*(J) [g_L + g_S - 3g_R] \right\}, \quad (\text{II7})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f_1; J+1 | Z | f_3; J \rangle &= \langle f_3; J+1 | Z | f_1; J \rangle = \langle f_1; J | Z | f_3; J+1 \rangle = \langle f_3; J | Z | f_1; J+1 \rangle = \\
&= \frac{\mu_B B \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{2J(J+1)} \left\{ \begin{aligned} &A(J+1)A(J) [2g_L - g_S - g_R] + \\ &+ A^*(J+1)A^*(J) [2g_L + g_S - 3g_R] \sqrt{\frac{(J-0.5)(J+2.5)}{(J+0.5)(J+1.5)}} + \\ &+ A(J+1)A^*(J) [g_S - g_R] \sqrt{\frac{J-0.5}{J+1.5}} + \\ &+ A^*(J+1)A(J) [g_R - g_S] \sqrt{\frac{J+2.5}{J+0.5}} \end{aligned} \right\}, \quad (\text{II8})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f_2; J+1 | Z | f_3; J \rangle &= \langle f_4; J+1 | Z | f_1; J \rangle = \langle f_2; J | Z | f_3; J+1 \rangle = \langle f_4; J | Z | f_1; J+1 \rangle = \\
&= \frac{\mu_B B \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{2J(J+1)} \left\{ \begin{aligned} &A^*(J+1)A(J) [2g_L - g_S - g_R] + \\ &+ A(J+1)A^*(J) [-2g_L - g_S + 3g_R] \sqrt{\frac{(J-0.5)(J+2.5)}{(J+0.5)(J+1.5)}} + \\ &+ A(J+1)A(J) [g_S - g_R] \sqrt{\frac{J-0.5}{J+1.5}} + \\ &+ A^*(J+1)A^*(J) [g_S - g_R] \sqrt{\frac{J+2.5}{J+0.5}} \end{aligned} \right\}, \quad (\text{II9})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f_2; J+1|Z|f_4; J\rangle &= \langle f_4; J+1|Z|f_2; J\rangle = \langle f_2; J|Z|f_4; J+1\rangle = \langle f_4; J|Z|f_2; J+1\rangle = \\
&= \frac{\mu_B B \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{2J(J+1)} \left\{ \begin{aligned} &A^*(J+1)A^*(J)[2g_L - g_S - g_R] + \\ &+ A(J+1)A(J)[2g_L + g_S - 3g_R] \sqrt{\frac{(J-0.5)(J+2.5)}{(J+0.5)(J+1.5)}} + \\ &+ A^*(J+1)A(J)[g_R - g_S] \sqrt{\frac{J-0.5}{J+1.5}} + \\ &+ A(J+1)A^*(J)[g_S - g_R] \sqrt{\frac{J+2.5}{J+0.5}} \end{aligned} \right\}, \quad (\text{П10})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f_1; J+1|Z|f_4; J\rangle &= \langle f_3; J+1|Z|f_2; J\rangle = \langle f_1; J|Z|f_4; J+1\rangle = \langle f_3; J|Z|f_2; J+1\rangle = \\
&= \frac{\mu_B B \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{2J(J+1)} \left\{ \begin{aligned} &A(J+1)A^*(J)[2g_L - g_S - g_R] + \\ &+ A^*(J+1)A(J)[-2g_L - g_S + 3g_R] \sqrt{\frac{(J-0.5)(J+2.5)}{(J+0.5)(J+1.5)}} + \\ &+ A(J+1)A(J)[g_R - g_S] \sqrt{\frac{J-0.5}{J+1.5}} + \\ &+ A^*(J+1)A^*(J)[g_R - g_S] \sqrt{\frac{J+2.5}{J+0.5}} \end{aligned} \right\}. \quad (\text{П11})
\end{aligned}$$

Выражения для матричных элементов зеемановского оператора (П5-П11) в приближении бесконечно жесткой LS связи ($\lambda \rightarrow \infty$, $A(J) \rightarrow 1$, $A^*(J) \rightarrow 0$) совпадают с теми выражениями, которые следуют из формулы (П1).

Список литературы

1. Kaldor A., Olson W.B., Maki A., "Pollution monitor for nitric oxide: a laser device based on the Zeeman modulation of absorption", *Science* **176**, 508-510 (1971).
2. Bonczyk P.A., Ultee C.J., "Nitric oxide detection by use of Zeeman-effect and CO laser", *Optics Communications* **6**, 196-198 (1972).
3. Hakuta K., Uehara H., "Laser magnetic resonance for the $v=1 \leftarrow 0$ transition of NO ($^2\Pi_{3/2}$) by CO laser", *Journal of Molecular Spectroscopy* **58**, 316-322 (1975).
4. Murtz P., Menzel L., Bloch W., Hess A., Michel O., Urban W., "LMR spectroscopy: a new sensitive method for on-line recording of nitric oxide in breath", *Journal of Applied Physiology* **86**, 1075-1080 (1999).
5. Koch M., Luo X., Mürtz P., Urban W., Mörike K., "Detection of small traces of $^{15}\text{N}_2$ and $^{14}\text{N}_2$ by Faraday LMR spectroscopy of the corresponding isotopomers of nitric oxide", *Applied Physics B* **64**, 683-688 (1997).
6. Гавриленко В.П., «Спектроскопические методы измерения магнитных полей в плазме», в кн. «Энциклопедия низкотемпературной плазмы» под ред. В.Е. Фортова, Вводный том II, М., «Наука», 2000, с. 556-558.
7. Asensio Ramos A., Trujillo Bueno J., "Theory and modeling of the Zeeman and Paschen-Back effects in molecular lines", *The Astrophysical Journal* **636**, 548-563 (2006).
8. Ахиезер И.А., «Магнитное поле», ст. в «Физической энциклопедии», Гл. ред. А.М. Прохоров, т. 2, М., Советская энциклопедия, 1990, с. 665-666. См. также Асламазов Л.Г., Карасик В.Р., Пикельнер С.Б., «Магнитное поле», ст. в БСЭ, Гл. ред. А.М. Прохоров, т. 15, М., Советская энциклопедия, 1974, с. 177-179.
9. A.A. Ionin, Yu.M. Klimachev, A.Yu. Kozlov, et al, "Influence of nitrogen oxides NO and NO₂ on singlet delta oxygen production in pulsed discharge", *J. Physics D: Applied Physics* **42**, 015201 (2009).
10. «Физические величины». Справочник под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М., «Энергоатомиздат», 1991.
11. Takazawa K., Abe H. "Electronic spectra of gaseous nitric oxide in magnetic fields up to 10 T", *Journal of Chemical Physics* **110**(19), 9492-9499 (1999).
12. Andrusenko R.P., Ionin A.A., Klimachev Yu.M. et al, "Nonlinear Zeeman splitting of nitric oxide spectral lines in magnetic field", *Proceedings SPIE* **6729**, p. 672923 (2007).
13. Кнопфель Г. «Сверхсильные импульсные магнитные поля». М., Мир, 1972.

14. Menzies R.T., George N., Bhaumik M.L., "Spectral coincidences between emission lines of the CO laser and absorption lines of nitrogen oxides", *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-6**(12), 800-802 (1970).
15. Amiot C., "Spectral coincidences between CO laser lines and absorption lines of NO", *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **10**(8), L317-L320 (1977).
16. List U., Herrmann W., Urban W., Fink E.H., "Spectral coincidences between CO-laser and nitric oxide. A reinvestigation", *Applied Physics* **19**, 427-429 (1979).
17. Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др., «Многочастотное лазерное зондирование активных сред CO:He, CO:N₂ и CO:O₂ в широкоапертурном импульсном усилителе», *Препринт ФИАН №13*, 1-55, М., 2005.
18. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et al., "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96**, 139-204 (2005).
19. Amiot C., "The infrared emission spectrum of NO: analysis of the $\Delta v=3$ sequence up to $v=22$ ", *Journal of Molecular Spectroscopy* **94**, 150-172, (1982)].
20. Radford H.E., "Microwave Zeeman effect of free hydroxyl radicals", *Physical Review* **122**, 114-130 (1961).
21. Демтрёдер В., «Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента», М., Наука, 1985.
22. Spencer M.N, Chackerian C, Giver LP, Brown LR. "The nitric oxide fundamental band: frequency and shape parameters for ro-vibrational lines", *Journal of Molecular Spectroscopy* **165**, 506–524 (1994).
23. Зар Р., «Теория углового момента». М., Мир, 1993.
24. Собельман И.И. «Введение в теорию атомных спектров», М., Физматгиз, 1963.
25. Guelachvili G., Villeneuve de D., Farrenq R., Urban W., Verges J., "Dunham coefficients for seven isotopic species of CO", *Journal of Molecular Spectroscopy* **98**, 64-79 (1983).
26. Shadee A., "On the Zeeman effect in electronic transitions of diatomic molecules", *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **19**(5), 517-531 (1978).
27. Красносельский М.А., Покровский А.В., «Системы с гистерезисом», М., Наука, 1983.
28. Liszt H.S., Turner B.E., "Microwave detection of interstellar NO", *The Astrophysical Journal (Letters)* **224**, L73 (1978).
29. Meerts W.L., Vezeth L., "The Zeeman spectrum of the NO molecule", *Journal of Molecular Spectroscopy* **82**, 202-213 (1980).