

## Зависимость зеемановского расщепления спектральных линий молекулы NO от величины магнитного поля

Ю.Г. Борков<sup>1</sup>, Ю.М. Климачев<sup>2</sup>, О.Н. Сулакшина<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН  
119991, г. Москва, Ленинский пр., 53

Поступила в редакцию 25.05.2015 г.

Систематизированы ранее полученные экспериментальные и теоретические результаты исследования зависимости зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий в полосе 0–1 спектра поглощения молекулы окиси азота от величины магнитного поля. Эксперименты выполнены в лаборатории газовых лазеров ФИАН им. П.Н. Лебедева. Для регистрации спектра использовался метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) с применением непрерывного газоразрядного СО-лазера низкого давления, охлаждаемого жидким азотом. Теоретический анализ ЛМР-спектров молекулы NO проводился в лаборатории теоретической спектроскопии ИОА СО РАН, где была создана расчетная модель, основанная на построении полного эффективного гамильтониана молекулы, учитывающего взаимодействие с магнитным полем. Данная модель позволяет рассчитывать ЛМР-спектры для заданных условий и описывать нелинейную зависимость расщепления энергетических уровней от величины магнитного поля. Сопоставление рассчитанной и измеренной динамики поглощения зондирующего излучения СО-лазера показало, что расчетная модель хорошо воспроизводит положение пиков измеренного поглощения в зависимости от индукции импульсного магнитного поля.

*Ключевые слова:* зеемановское расщепление, колебательно-вращательная спектроскопия, окись азота, лазерный магнитный резонанс, СО-лазер; Zeeman splitting, vibrational-rotational spectroscopy, nitric oxide, laser magnetic resonance, CO laser.

### Введение

Оксид азота (или окись азота) является одной из немногих двухатомных молекул, которые привлекают к себе внимание ученых из различных областей знаний, таких как физика, химия, биология и современная медицина. Молекула NO, находясь в основном электронном состоянии <sup>2</sup>Π, имеет один непарный электрон и обладает свойствами свободного радикала. Высокая химическая активность и парамагнитные свойства, обусловленные наличием собственного магнитного момента, выделяют ее среди других двухатомных молекул. Являясь одним из газовых компонентов атмосферы Земли, окись азота играет существенную роль в атмосферных процессах, особенно в процессах образования и разрушения озона [1]. В организмах млекопитающих и человека окись азота является важной составляющей клеточных сигнальных молекул, участвующих во многих физиологических и патологических процессах [2].

Парамагнитные свойства молекулы дают возможность проводить детектирование малых концентраций NO методом лазерного магнитного резонанса (ЛМР) [3, 4], что особенно актуально в медицине [5]. Таким образом, наличие собственного магнитного момента позволяет управлять спектром поглощения молекулы в магнитном поле, когда под действием поля происходит зеемановское расщепление уровней энергии. С другой стороны, применяя спектроскопический анализ зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий молекулы NO, можно дистанционно определять величину магнитного поля [6].

Колебательно-вращательный спектр молекулы окиси азота широко исследуется как в микроволновом, так и в инфракрасном диапазонах. Первое теоретическое описание колебательно-вращательных уровней энергии этой молекулы было сделано в работе Van Vleck [7], а затем по мере накопления экспериментальных данных развитие теории было продолжено в целой серии работ различных авторов [8–16]. Эффект Зеемана в молекуле NO был впервые рассмотрен в [17], где техника магнитного резонанса использовалась в микроволновой области для наблюдения расщепления переходов между

\* Юрий Геннадьевич Борков (geo@iao.ru); Юрий Михайлович Климачев (umk@sci.lebedev.ru); Ольга Николаевна Сулакшина (son@iao.ru).

А-дублетами с  $J = 3/2$  в состоянии  $^2P_{3/2}$ . В [18] зеемановское расщепление исследовалось в миллиметровой области спектра для перехода между  $J = 1/2$  и  $J = 3/2$  в состоянии  $^2P_{1/2}$ . Развитие лазерной техники позволило расширить границы наблюдений эффекта Зеемана [19–23]. Метод ЛМР с использованием инфракрасных лазеров с фиксированной частотой позволил провести исследования вращательных, колебательно-вращательных и электронных зеемановских спектров парамагнитных молекул [24–28]. Этот метод обладает высокой чувствительностью и селективностью. Наиболее интенсивно ЛМР-спектроскопия применяется в среднем ИК-диапазоне, где используются газовые лазеры на молекулах CO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O. Особое внимание исследователей привлек к себе СО-лазер, работающий в интервале длин волн 5,0–6,5 мкм и имеющий более 200 рабочих частот. В [29] ЛМР-спектры были зарегистрированы для колебательно-вращательных переходов в основной полосе молекулы NO и определены ее спектроскопические постоянные. Внутррезонаторный спектрометр ЛМР на основе СО-лазера использовался авторами [30] для исследования спектра молекулы NO и ее изотопических модификаций в области 5,4 мкм.

В большинстве вышеперечисленных работ [17–21, 23, 29, 30] рассматривается линейная зависимость зеемановских частот переходов от величины магнитного поля. Такое приближение соответствует учету гамильтониана Зеемана, отвечающего за взаимодействие с магнитным полем, в первом порядке теории возмущений. Однако при увеличении магнитной индукции до 1 Тл отмечается отклонение от линейной зависимости, что особенно заметно в инфракрасном диапазоне спектра [22, 31–33]. Наблюдаемая нелинейность зеемановского расщепления в [22, 31, 32] описывалась квадратичной зависимостью от величины магнитной индукции, что соответствует эффекту Зеемана второго порядка по теории возмущений [31].

В [22] впервые было показано, что возникающая в сильных магнитных полях нелинейная зависимость зеемановского расщепления в переходе Q(2,5) основной полосы состояния  $^2P_{3/2}$  молекулы NO не описывается членами второго и даже третьего порядков теории возмущений. Авторы [32] провели экспериментальное и теоретическое исследование эффекта Зеемана для перехода Q(2,5) в фундаментальной полосе молекулы  $^{15}N^{16}O$  ( $X^2P_{3/2}$ ), при этом величина индукции магнитного поля варьировалась от 0 до 2 Тл. В результате было установлено, что для данного перехода линейная зависимость выполняется только до величины индукции магнитного поля 0,25 Тл, свыше ее и до 1 Тл отклонение может быть описано квадратичной зависимостью, а для индукции свыше 1 Тл необходимо учитывать эффекты более высокого порядка. Однако в [22, 32] не производился расчет амплитуд линий поглощения зеемановских компонент в фундаментальной полосе молекулы NO ( $X^2P$ ). Проявление нелинейности зеемановского расщепления линий в магнитном поле

при индукции свыше 1 Тл затрудняет решение как прямой задачи по идентификации спектральных линий при детектировании парамагнитных молекул, так и обратной задачи по дистанционному определению величины магнитного поля. Нелинейность зеемановского расщепления учитывалась при исследовании вращательных переходов в электронных спектрах молекулы NO в сильных магнитных полях, когда магнитная индукция изменялась до 10 [34] и даже до 25 Тл [35].

В инфракрасной области спектра поглощения молекулы окиси азота экспериментальное и теоретическое исследование зависимости эффекта Зеемана от величины магнитного поля до 6 Тл проводилось в лаборатории газовых лазеров ФИАН [33, 36–38]. Сопоставление рассчитанной и измеренной динамики поглощения зондирующего излучения СО-лазера показало, что расчетная модель хорошо воспроизводит положение пиков измеренного поглощения в зависимости от индукции импульсного магнитного поля. Отличие между расчетным и измеренным поглощением проявлялось в величине пиков коэффициента поглощения.

Для анализа ЛМР-спектров молекулы NO в лаборатории теоретической спектроскопии ИОА СО РАН была создана расчетная модель, основанная на построении полного эффективного гамильтониана молекулы, учитывающего взаимодействие с магнитным полем, которая позволяет рассчитывать ЛМР-спектры для заданных условий и описывать нелинейную зависимость расщепления энергетических уровней от величины магнитного поля [39–41].

В настоящей статье систематизированы ранее полученные этими коллективами результаты по экспериментальному и теоретическому исследованию зависимости зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий в полосе 0–1 спектра поглощения молекулы окиси азота от величины магнитного поля.

## Результаты эксперимента

Эксперименты проводились в лаборатории газовых лазеров ФИАН им. П.Н. Лебедева. Для измерения коэффициента поглощения NO применялся непрерывный газоразрядный СО-лазер низкого давления, охлаждаемый жидким азотом. Этот лазер перестраивался по спектру и был способен работать примерно на 200 колебательно-вращательных линиях [42]. 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 четырем переходам молекулы  $^{12}C^{16}O$  и перечислены в табл. 1 (волновое число указано для центра линий в вакууме). Оптическая схема и методика измерения коэффициента поглощения NO в газовой кювете, помещенной в магнитное поле, подробно описаны в [36, 38].

Таблица 1

Параметры линий излучения зондирующего СО-лазера

Линия СО-лазера	Волновое число $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
7 → 6 P(15)	1927,296
9 → 8 P(15)	1876,304
11 → 10 P(7)	1856,445
11 → 10 P(8)	1852,709

Для экспериментов, результаты которых будут обсуждаться далее, использовался соленоид длиной 22 см и внутренним диаметром 5 см (объем 0,43 л), в центре которого в области наиболее однородного магнитного поля устанавливалась газовая ячейка длиной 10 см. Индуктивность соленоида равнялась 0,31 мГн, активное сопротивление 0,30 Ом. Разряд батареи конденсаторов с общей емкостью 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). Фарадеевский датчик для измерения магнитного поля крепился рядом с кюветой и по оптоволокну подключался к измерительному блоку, сигнал с которого поступал на осциллограф. Излучение СО-лазера делилось на два луча, один из которых пропускался через газовую ячейку, а второй использовался для контроля стабильности мощности лазера. Оба луча фокусировались на фотодетекторы, сигналы с которых также поступали на осциллограф.

На рис. 1 представлена характерная осциллограмма указанных сигналов.

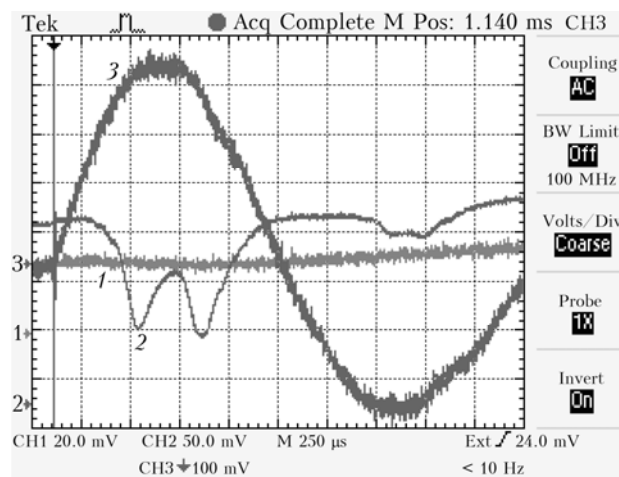


Рис. 1. Характерная осциллограмма сигналов с фотодетекторов при зондировании на линии СО-лазера 11 → 10 P(8), давление NO 36 торр [38]: кривая 1 – излучение, идущее мимо газовой ячейки; 2 – через газовую ячейку; 3 – с фарадеевского датчика

На линии 11 → 10 P(8) было исследовано влияние давления в газовой ячейке с NO, результаты которого представлены на рис. 2.

Три временные зависимости соответствуют осциллограммам прошедшего через ячейку излучения при различных значениях давления NO в ней. Наи-

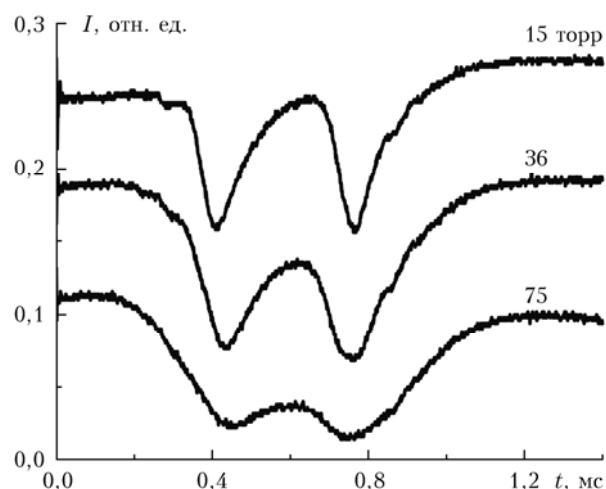


Рис. 2. Зависимость от времени интенсивности излучения, прошедшего через оптическую ячейку с NO при разных значениях давления

более узкие пики поглощения были получены при давлении 15 торр и дальнейшие исследования проводились при этом же значении. Записанные сигналы пересчитывались в абсолютные значения поглощения  $a$  ( $\text{м}^{-1}$ ) и индукции магнитного поля  $B$  (Тл). Таким образом, были получены временные зависимости коэффициента поглощения при воздействии магнитного поля на молекулы NO. На рис. 3 представлены временные зависимости коэффициентов поглощения  $a(t)$  излучения СО-лазера на четырех линиях.

Поглощение излучения измерялось при комнатной температуре 296 К. Магнитная индукция в соленоиде изменялась с периодом затухающих колебаний  $T = 3,5$  мс и достигала 6 Тл (см. рис. 3, д). Временные зависимости коэффициентов поглощения в NO даны на протяжении одного периода колебаний магнитного поля. Каждая четверть периода затухающих колебаний магнитного поля отмечена на рис. 3 вертикальным пунктиром. Наиболее информативными и полезными для сравнения с результатами теоретических расчетов, по-видимому, являются временные зависимости коэффициентов поглощения в NO при зондировании на линиях СО-лазера 9 → 8 P(15) и 11 → 10 P(7) (см. рис. 3, б–в), так как они имеют более узкие пики поглощения. При зондировании на линии 9 → 8 P(9) наблюдалась несколько необычная временная зависимость поглощения в газовой ячейке с NO (см. рис. 4).

Ожидалось, что зависимость будет аналогична случаю зондирования на линии СО-лазера 7 → 6 P(15) (см. рис. 3, а), так как она также пересекается несколькими компонентами ( $\sim 10$ ) перехода NO  $V = 0 \rightarrow 1$ ,  $J = 6,5 \rightarrow 7,5$ ,  $^2\Pi_{1/2}$ . Однако наблюдался «срез макушки» широкого пика поглощения. По-видимому, такое возможно из-за насыщения поглощения, если мощность зондирующего излучения достаточно высока. Действительно, во всем использованном диапазоне генерации СО-лазера линия 9 → 8 P(9) была одной из самых мощных.

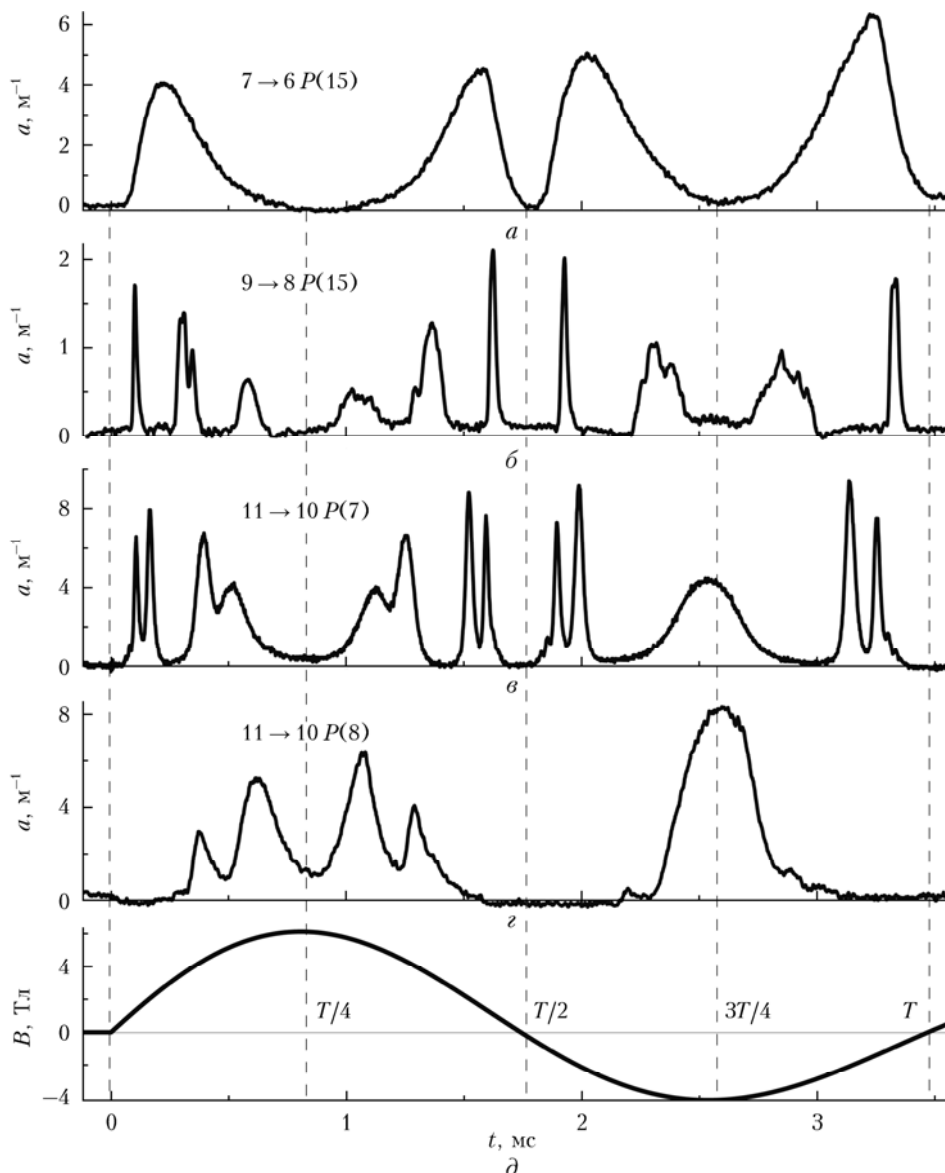


Рис. 3. Временные зависимости коэффициентов поглощения  $a(t)$  излучения СО-лазера на четырех линиях (а–г) и магнитного поля  $B(t)$  (д) [37]

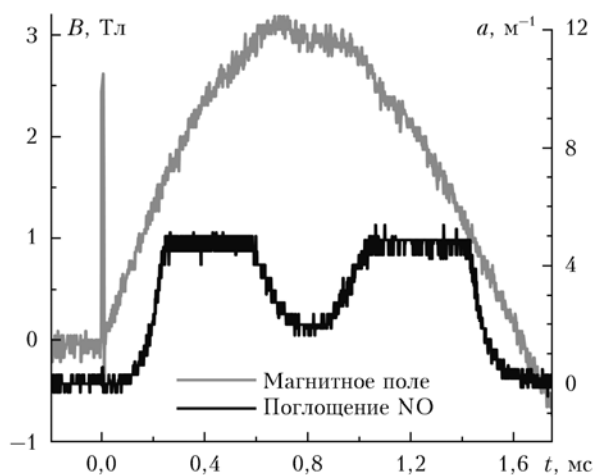


Рис. 4. Временные зависимости коэффициента поглощения  $a$  излучения СО-лазера для линии зондирования  $9 \rightarrow 8 P(9)$  и магнитного поля  $B$  [37]

## Теоретический расчет

Теория линейной зависимости зеемановского расщепления от величины магнитного поля в двухатомных парамагнитных молекулах была представлена в [18, 23, 29, 43, 44]. Такое приближение соответствует учету гамильтониана Зеемана, отвечающего за взаимодействие с магнитным полем, в первом порядке теории возмущений и вполне оправдано для слабых магнитных полей, не превышающих 1 Тл.

В настоящей статье для анализа экспериментальных ЛМР-спектров предлагается наиболее общий подход, описанный в [34, 45], в котором строится полный эффективный гамильтониан молекулы, учитывающий взаимодействие с магнитным полем. Уровни энергии всех расщепленных компонент находятся путем численной диагонализации матрицы полного эффективного гамильтониана.

Эффективный гамильтониан молекулы в состоянии  $^2\Pi$ , находящейся в магнитном поле, записывался следующим образом [44]:

$$H_{eff} = H_0^{eff} + H_Z, \quad (1)$$

где  $H_0^{eff}$  – эффективный гамильтониан свободной молекулы в заданном электронном состоянии, учитывающий все внутримолекулярные взаимодействия [14, 46]:

$$H_0^{eff} = H_{ev} + H_R + H_{SO} + H_{SR} + H_\Lambda. \quad (2)$$

Здесь оператор  $H_{ev}$  описывает электронно-колебательное взаимодействие;  $H_R$  – вращение молекулы;  $H_{SO}$  – спин-орбитальное взаимодействие;  $H_{SR}$  – спин-вращательное взаимодействие;  $H_\Lambda$  определяет  $\Lambda$ -удвоение в электронном состоянии  $^2\Pi$ . Эффективный оператор  $H_Z$  описывает взаимодействие молекулы с внешним магнитным полем [34, 45]:

$$H_Z = \mu_0(g_S \mathbf{B} \mathbf{S} + g_L \mathbf{B} \mathbf{L} - g_r \mathbf{B}(\mathbf{J} - \mathbf{S})), \quad (3)$$

где  $\mu_0$  – магнетон Бора;  $\mathbf{B}$  – вектор магнитной индукции;  $\mathbf{S}$  – полный спин;  $\mathbf{L}$  – орбитальный угловой момент;  $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$  – вращательный угловой момент;  $\mathbf{J}$  – полный угловой момент;  $g_S, g_L, g_r$  –  $g$ -факторы для спина электронов, орбитального и вращательного угловых моментов соответственно. В отличие от работ [32, 34, 35] эффективный оператор Зеemана (3) учитывает  $g$ -фактор, отвечающий за взаимодействие вращательного движения с магнитным полем. Поскольку экспериментальные данные по зеemановскому расщеплению колебательно-вращательных линий были получены в колебательной полосе 0–1 спектра поглощения окиси азота, то для расчета уровней энергии использовался эффективный спин-вращательный гамильтониан для заданных колебательного и электронного состояний [14]. Электронное состояние  $^2\Pi$  представляет собой мультиплет, состоящий из двух компонент:  $^2\Pi_{1/2}$  и  $^2\Pi_{3/2}$ , имеющих полный электронный момент относительно межъядерной оси  $\Omega$ ,  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ , равный  $1/2$  и  $3/2$  соответственно.

Для нахождения уровней энергии свободной молекулы используется процедура диагонализации матрицы эффективного спин-вращательного гамильтониана, которая строится в базисе симметризованных волновых функций, соответствующих  $a$ -связи по Гунду и записанных как  $|nv \Lambda \Sigma J \Omega M \pm\rangle$ , где  $|nv\rangle$  – колебательная часть функции;  $|\Lambda \Sigma\rangle$  – электронная часть и  $|J \Omega M\rangle$  – вращательная волновая функция. Эти функции являются собственными функциями операторов  $J^2, S^2, J_z, S_z, L_z$  с собственными значениями  $J(J+1), S(S+1), \Omega, \Sigma, \Lambda$  соответственно. Волновая функция  $|nv \Lambda \Sigma J \Omega M +\rangle$  называется четной и соответствует уровню « $e$ » (или « $c$ »), а  $|nv \Lambda \Sigma J \Omega M -\rangle$  – нечетной и соответствует уровню « $f$ » (или « $d$ »).

Таким образом, для каждого значения квантового числа  $J$  компонент с  $|\Omega| = 1/2$  или  $3/2$  состояния  $^2\Pi$  есть две функции разной четности:

$$\begin{aligned} & |nv \Lambda \Sigma J \Omega M \pm\rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}}(|nv \Lambda \Sigma J \Omega M\rangle \pm |nv - \Lambda \Sigma - \Sigma J - \Omega M\rangle). \quad (4) \end{aligned}$$

Матричные элементы эффективного спин-вращательного гамильтониана приведены в [46, 47]. В результате диагонализации матрицы эффективного гамильтониана получаются вращательные энергии в основном  $v = 0$  и первом возбужденном  $v = 1$  колебательных состояниях, а также собственные векторы матриц для каждого из состояний. Таким образом, рассчитываются значения колебательно-вращательных уровней энергии свободной молекулы и строятся собственные волновые функции эффективного спин-вращательного гамильтониана в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \Psi_1^e(\Pi_{1/2}) = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}}\{C_1(v, J)[|a_1; J\rangle + |a_2; J\rangle] + C_2(v, J)[|a_3; J\rangle + |a_4; J\rangle]\}, \\ & \Psi_2^e(\Pi_{3/2}) = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}}\{C_2(v, J)[|a_1; J\rangle + |a_2; J\rangle] - C_1(v, J)[|a_3; J\rangle + |a_4; J\rangle]\}, \\ & \Psi_3^f(\Pi_{1/2}) = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}}\{C_1(v, J)[|a_1; J\rangle - |a_2; J\rangle] + C_2(v, J)[|a_3; J\rangle - |a_4; J\rangle]\}, \\ & \Psi_4^f(\Pi_{3/2}) = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}}\{C_2(v, J)[|a_1; J\rangle - |a_2; J\rangle] - C_1(v, J)[|a_3; J\rangle - |a_4; J\rangle]\}, \quad (5) \end{aligned}$$

где  $C_1(v, J), C_2(v, J)$  – найденные в результате диагонализации собственные векторы матрицы эффективного спин-вращательного гамильтониана;  $|a_i; J\rangle$  – базисные волновые функции, соответствующие  $a$ -связи по Гунду:

$$\begin{aligned} & |a_1, J\rangle = |nv\rangle|\Lambda, S, \Sigma\rangle|J, \Omega, M\rangle = \\ & = |nv\rangle|+1, 1/2, -1/2\rangle|+1/2, J, M\rangle, \\ & |a_2, J\rangle = |nv\rangle|-1, 1/2, 1/2\rangle|-1/2, J, M\rangle, \quad (6) \\ & |a_3, J\rangle = |nv\rangle|+1, 1/2, 1/2\rangle|3/2, J, M\rangle, \\ & |a_4, J\rangle = |nv\rangle|-1, 1/2, -1/2\rangle|-3/2, J, M\rangle. \end{aligned}$$

При попадании парамагнитной молекулы в магнитное поле происходит расщепление колебательно-вращательных уровней по магнитному квантовому числу  $M$ . Для расчета расщепления уровней энергий в магнитном поле проводится диагонализация матрицы эффективного оператора  $H_Z$ , матричные элементы которого записываются в базисе (5) собственных волновых функций эффективного гамильтониана  $H_0^{eff}$  (Приложение 1).

Соотношения для матричных элементов эффективного оператора  $H_Z$  в [34, 36, 38] вследствие опечаток и неточностей оценок отличаются от приведенных в настоящей статье. Заметим, что построенная матрица эффективного гамильтониана  $H_0^{eff}$  будет диагональной по квантовым числам  $\Lambda$ ,  $S$ ,  $J$  и  $M$  и недиагональной по квантовым числам  $\Sigma$  и  $\Omega$ , тогда как матрица эффективного оператора Зеемана  $H_Z$  будет недиагональной также по квантовому числу  $J$ . В ней имеются матричные элементы, которые связывают состояния с квантовым числом  $J$  с состояниями  $J + 1$  и  $J - 1$ . Таким образом, матрица оператора  $H_Z$  является бесконечной по квантовому числу  $J$  и при конкретных расчетах проводится ограничение по  $J$ . В тех расчетах, которые будут ниже, мы ограничивались значением  $J = 20,5$ , что вполне оправдано для рассматриваемых магнитных полей. На рис. 5 в качестве примера приведен фрагмент матрицы эффективного оператора  $H_Z$ , в ней жирными линиями выделены блоки по квантовому числу  $J$ , состоящие из блоков по квантовому числу  $M$ . Поскольку только  $M$  остается хорошим квантовым числом для матрицы оператора  $H_Z$ , такая матрица может быть реорганизована в блочно-диагональную матрицу, каждый блок которой соответствует отдельному значению  $M$  (рис. 6).

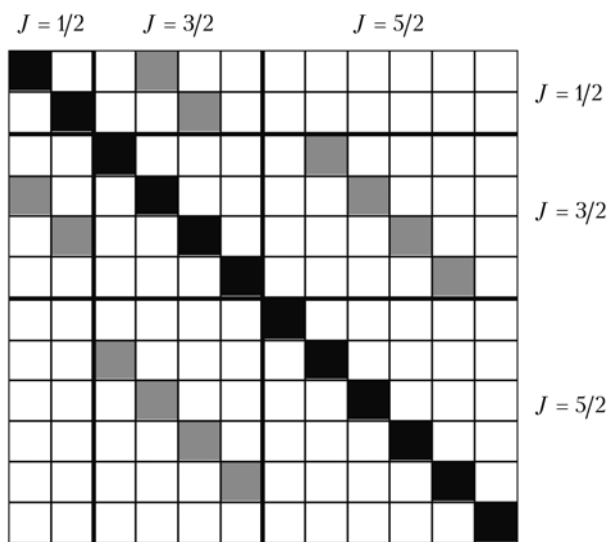


Рис. 5. Матрица эффективного оператора  $H_Z$ , выделены блоки по  $J$

Число блоков в матрице равно  $2J + 1$ , каждый блок диагонализуется отдельно. Первый и последний блоки имеют единичную размерность и соответствуют  $J = \pm M$ . Второй блок имеет размерность, равную двум, и соответствует  $M - 1$  и т.д. Максимальная размерность диагонализуемого блока  $J_{\max} - |M_{\min}|$ . В результате диагонализации матрицы эффективного гамильтониана Зеемана получаются расщепленные в зависимости от  $M$  колебательно-вращательные уровни энергии при заданной величине индукции магнитного поля. Мы рассчитывали зеемановское расщепление в зависимости от магнитной индукции с шагом 0,01 до 7 Тл.

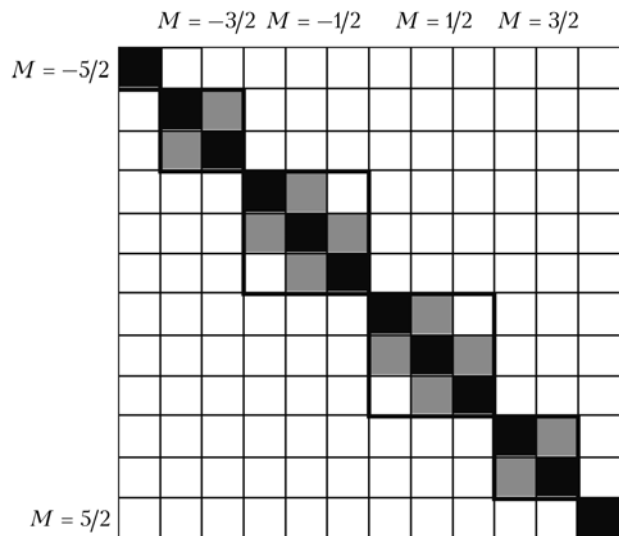


Рис. 6. Матрица эффективного оператора  $H_Z$  блочно-диагональная по  $M$

При поглощении излучения молекулами NO, находящимися в магнитном поле, к разрешенным колебательно-вращательным переходам с изменением полного углового момента  $\Delta J = 0, \pm 1$ , соответствующим  $Q$ -,  $P$ - и  $R$ -ветвям, добавляются разрешенные переходы между зеемановскими подуровнями с различными значениями магнитного квантового числа  $M$  и изменением  $\Delta M = 0, \pm 1$  ( $\pi$ - и  $\sigma$ -компоненты). Для расчета относительных интенсивностей переходов между зеемановскими подуровнями фактор Хёня—Лондона [48, 49] записывается в виде двух множителей  $S_{J,M,\Omega} = S_R(J,\Omega)S_M(JM, J'M')$ , один из которых  $S_M(JM, J'M')$ , зависящий от магнитного квантового числа  $M$ , в случае отсутствия поля (при суммировании по  $M$ ) дает вырождение уровня, равное  $2J + 1$ .

Интенсивности колебательно-вращательных линий в полосе 0–1 свободной молекулы NO выбирались из базы данных HITRAN [50] путем суммирования по компонентам  $\Lambda$ -удвоения и сверхтонкой структуры. Интенсивности переходов между зеемановскими компонентами с  $\Delta M = \pm 1$  находились умножением интенсивностей линий свободной молекулы на фактор Хёня—Лондона  $S_M(JM, J'M')$ , зависящий от квантовых чисел  $J$  и  $M$ . Выражения для  $S_M(JM, J'M')$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фактор Хёня—Лондона, зависящий от магнитного квантового числа  $M$

Переход	$M \rightarrow M + 1$	$M \rightarrow M - 1$
$J \rightarrow J + 1$	$\frac{(J + M + 1)(J + M + 2)}{2(J + 1)(2J + 1)(2J + 3)}$	$\frac{(J - M + 1)(J - M + 2)}{2(J + 1)(2J + 1)(2J + 3)}$
$J \rightarrow J$	$\frac{(J - M)(J + M + 1)}{2J(J + 1)(2J + 1)}$	$\frac{(J + M)(J - M + 1)}{2J(J + 1)(2J + 1)}$
$J \rightarrow J - 1$	$\frac{(J - M)(J - M - 1)}{2J(2J + 1)(2J - 1)}$	$\frac{(J + M)(J + M - 1)}{2J(2J + 1)(2J - 1)}$

## Результаты расчета

Для приведенных четырех линий СО-лазера (см. табл. 1) исследовалась зависимость частот переходов между зеемановскими подуровнями в колебательной полосе 0–1 состояния  ${}^2P_{3/2}$  от величины магнитного поля. Результаты исследования представлены на рис. 7–9, а рассчитанные параметры зеемановских линий поглощения для рассматриваемых переходов СО-лазера собраны в табл. П.1–П.4 (Приложение 2). Полученная зависимость позволяет определить величину индукции магнитного поля  $B_{рез}$ , при которой частоты зондирующего излучения СО-лазера совпадают с линиями зеемановских переходов в молекуле NO. Для таких линий на рис. 7–9 (квантовое число  $M$  указано над соответствующей амплитудой) и в табл. П.1–П.4 помещены также относительные интенсивности линий  $S_{отн}$ , т.е. значения факторов Хёндля–Лондона, зависящие от магнитного квантового числа.

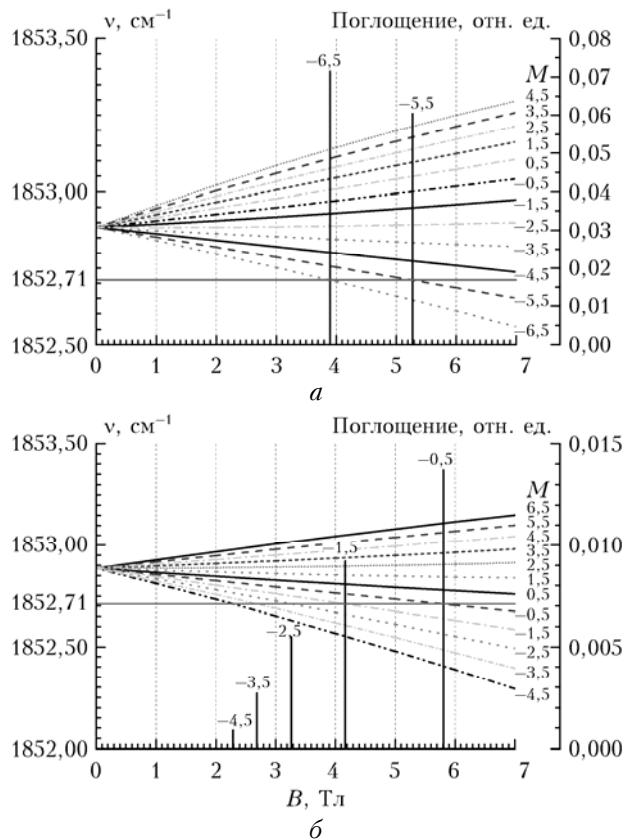


Рис. 7. Зависимость частот зеемановских компонент перехода  $P(6,5)$  молекулы NO в состоянии  ${}^2P_{3/2}$  от величины магнитного поля; с  $\Delta M = -1$  (а) и 1 (б)

Как видно из рис. 7–9 и табл. П.1–П.4, в диапазоне значений индукции магнитного поля от 0 до 7 Тл частота генерации линии СО-лазера может пересекать от 7 до 30 зеемановских компонент перехода  $NO\ 0 \rightarrow 1\ {}^2P_{3/2}$ , причем для некоторых из них значения  $B_{рез}$  оказываются достаточно близкими (см., например, рис. 7, а, б вблизи  $B = 4$  Тл). По нашим оценкам, линейная зависимость частоты зееманов-

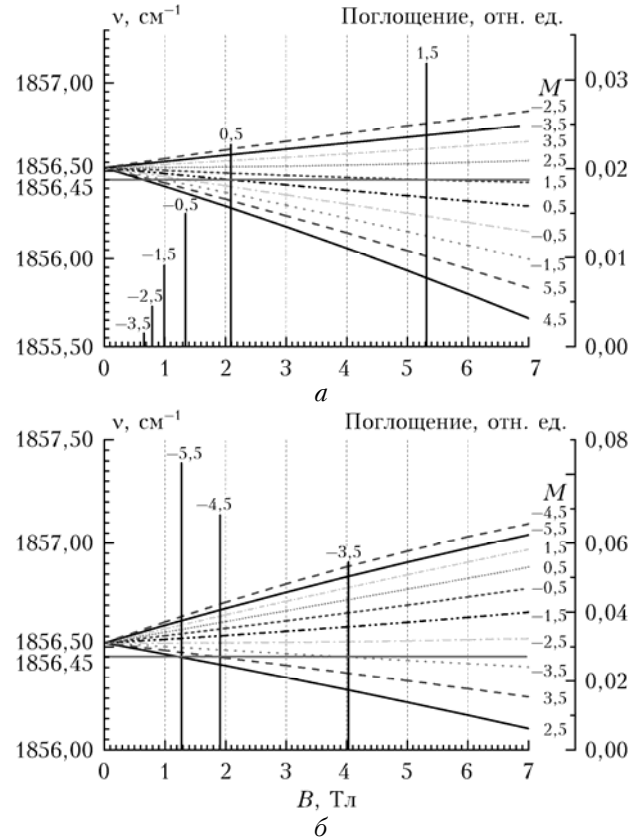


Рис. 8. Зависимость частот зеемановских компонент перехода  $P(5,5)$  молекулы NO в состоянии  ${}^2P_{3/2}$  от величины магнитного поля; с  $\Delta M = -1$  (а) и 1 (б)

ского перехода от индукции магнитного поля сохраняется только до величины  $B = 2$  Тл. Несмотря на то что с ростом величины магнитного поля расщепление подуровней увеличивается, проявление нелинейной зависимости для каждого из переходов может существенно различаться. Выполненные расчеты в линейном приближении показали, что относительные погрешности при определении величины  $B_{рез}$  могут достигать 33% для отдельных переходов. Как видно из рис. 9, а, наиболее ярко отклонение от линейной зависимости проявляется в Q-ветви. В табл. П.5 приведены граничные значения относительных отклонений для четырех рассматриваемых переходов. Следует заметить, что с ростом величины индукции магнитного поля оператор взаимодействия молекулы с полем  $H_Z$  уже не является малым возмущением, поэтому применение теории возмущений в данном случае становится нецелесообразным.

Для каждой линии зондирующего излучения СО-лазера была рассчитана зависимость коэффициента поглощения излучения от величины магнитного поля. Расчет коэффициента поглощения проводился по отдельной программе с использованием контура Фойгта. Коэффициенты уширения линий для лоренцевского контура, обусловленного собственным давлением (коэффициенты самоуширения), выбирались из базы данных HITRAN [50] и пересчитывались на заданные условия. На рис. 10 представлен коэффициент поглощения  $a(B)$  в молекуле NO ( $P = 0,02$  атм

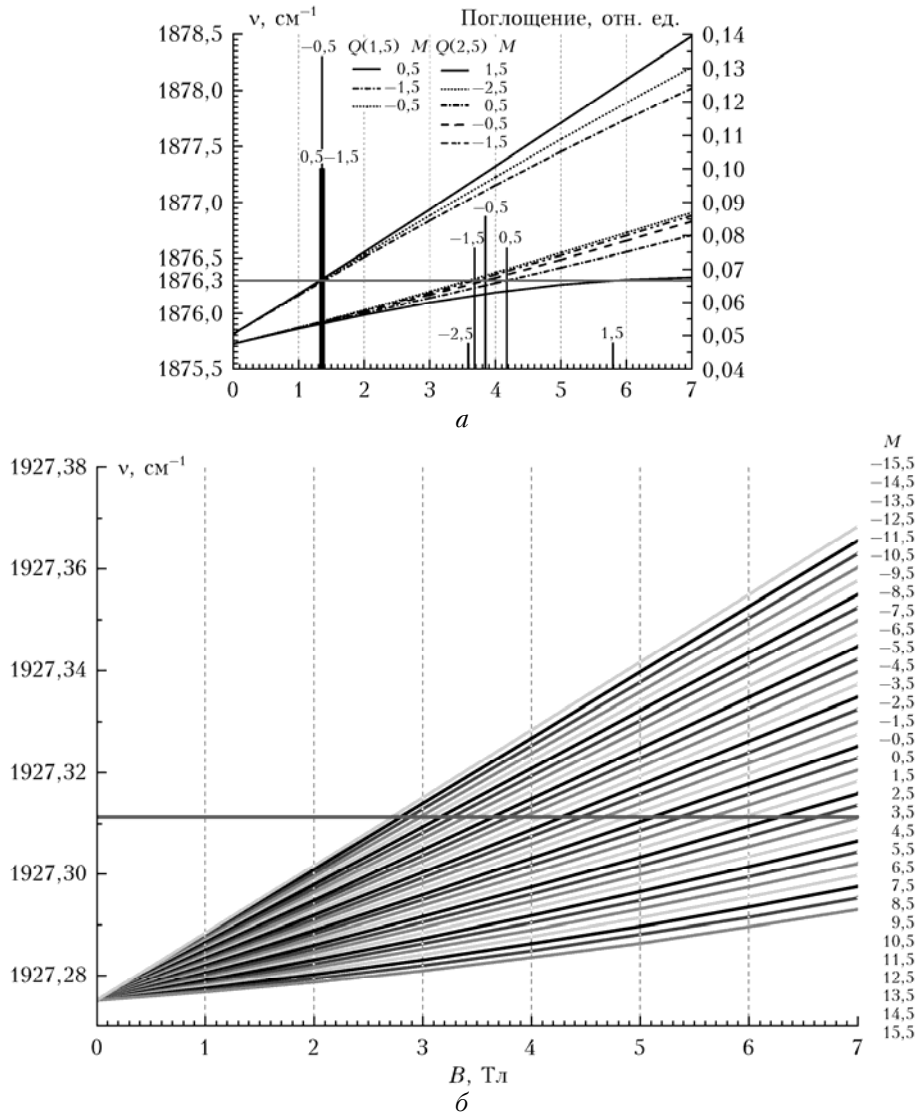


Рис. 9. Зависимость частот зеемановских компонент переходов:  $Q(1,5)$  и  $Q(2,5)$  (а);  $R(15,5)$  (б) молекулы NO в состоянии  $^2P_{3/2}$  от величины магнитного поля ( $\Delta M = 1$ )

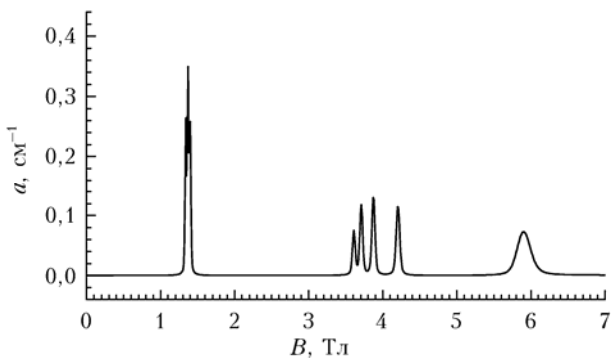


Рис. 10. Рассчитанный коэффициент поглощения  $a(B)$  в молекуле NO ( $P = 0,02$  атм и  $T = 296$  К) в зависимости от магнитного поля для зондирующего излучения  $\nu = 1876,304$   $\text{cm}^{-1}$

и  $T = 296$  К), рассчитанный в зависимости от магнитного поля для зондирующего излучения с частотой  $1876,304$   $\text{cm}^{-1}$ . Эта зависимость обусловлена поглощением NO на двух линиях Q-ветви:  $Q(1,5)$  и  $Q(2,5)$

соответственно. Первый пик поглощения состоит из трех переходов между зеемановскими подуровнями в линии  $Q(1,5)$ . Переходы для линии  $Q(2,5)$  представлены группой из четырех пиков в районе 4 Тл и одиночной линией поглощения – около 6 Тл, параметры этих линий приведены в Приложении 2.

На рис. 11 представлен рассчитанный коэффициент поглощения излучения с частотой центра линии СО-лазера  $11 \rightarrow 10 P(7)$  молекулами NO в состоянии  $^2P_{3/2}$  на линии  $P(5,5)$ . Поглощение зондирующего излучения обусловлено девятью зеемановскими компонентами, структура двух из которых неразрешима в спектре. Два самых высоких пика поглощения образуются компонентами со значениями проекции полного углового момента  $M = -5,5$  и  $-4,5$  при  $\Delta M = 1$ . Последние пики соответствуют поглощению излучения на переходах с разной круговой поляризацией излучения: правой круговой поляризации соответствует компонента № 8 с  $\Delta M = 1$  (табл. П.2), а левой – компонента № 9 (табл. П.2). Таким образом,



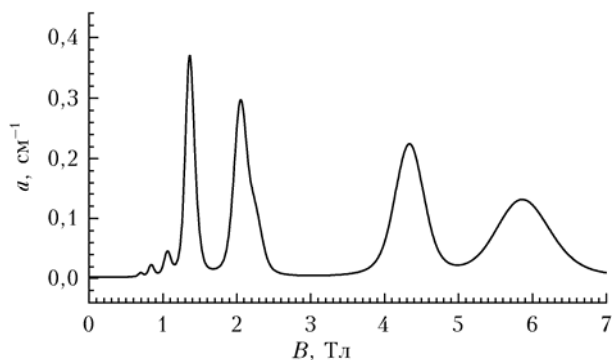


Рис. 11. Рассчитанный коэффициент поглощения  $a(B)$  в молекуле NO ( $P = 0,02$  атм и  $T = 296$  К) в зависимости от магнитного поля для зондирующего излучения  $\nu = 1856,445$   $\text{см}^{-1}$

с помощью магнитного поля можно селективно поглощать молекулами NO излучение с различным направлением вращения поляризации.

Сопоставление модельных и экспериментальных данных проводилось путем сравнения измеренной и рассчитанной динамики коэффициентов поглощения излучения молекулами окиси азота в импульсном магнитном поле, зависимость магнитного поля бралась из эксперимента. Сравнение выполнялось для коэффициентов поглощения, нормированных на максимальное значение за импульс магнитного поля, тем самым уменьшалось влияние таких факторов, как точность измерения коэффициентов поглощения и ширины линий зондирующего излучения. На рис. 12 и 13 измеренное поглощение отложено вверх, а рассчитанное — вниз в виде зеркального отражения,

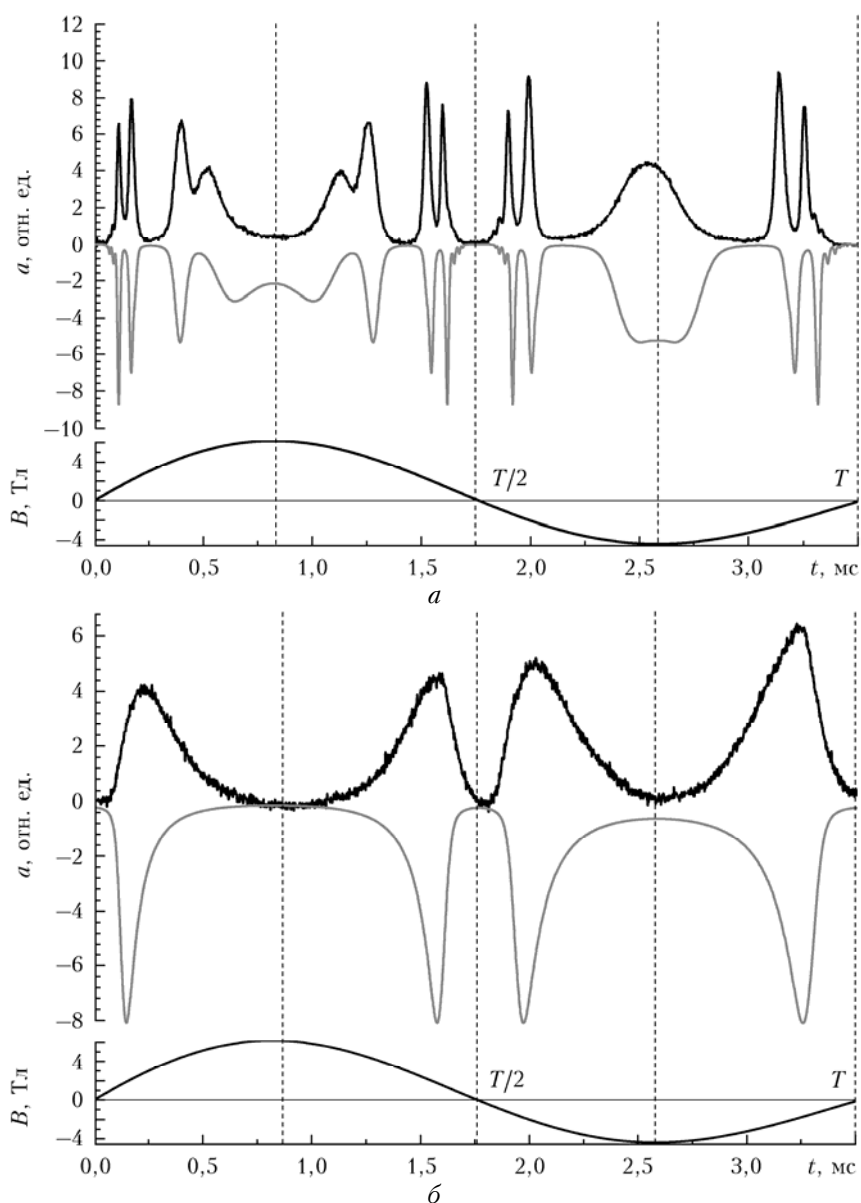


Рис. 12. Временная динамика измеренного и рассчитанного коэффициентов поглощения в молекуле NO излучения СО-лазера на линии  $11 \rightarrow 10 P(7)$  (а) и  $7 \rightarrow 6 P(15)$  (б) в импульсном магнитном поле

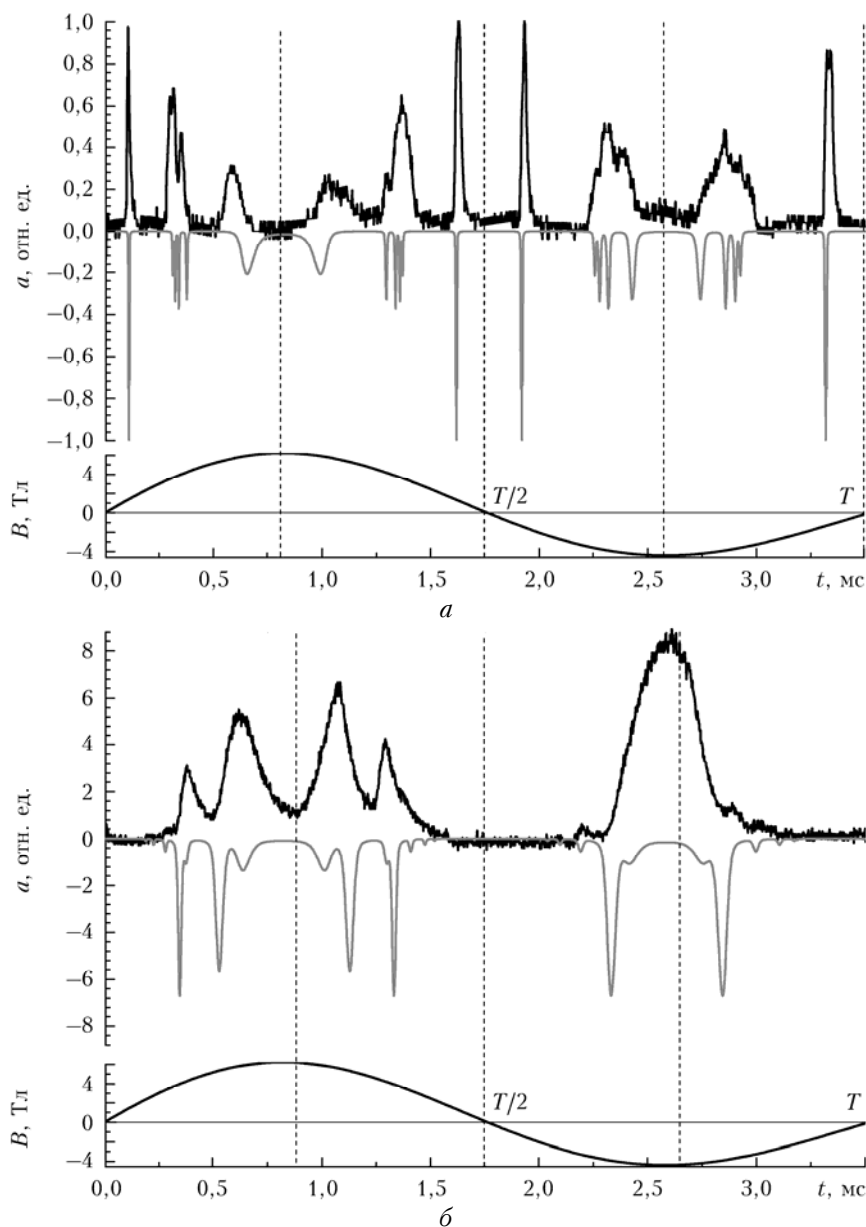


Рис. 13. Временная динамика измеренного и рассчитанного коэффициентов поглощения в молекуле NO излучения СО-лазера на линии  $9 \rightarrow 8 P(15)$  (а) и  $11 \rightarrow 10 P(8)$  (б) в импульсном магнитном поле

внизу представлена динамика индукции магнитного поля  $B(t)$ , а в качестве временного масштаба каждая четверть периода затухающих колебаний магнитного поля отмечена вертикальным пунктиром.

На рис. 12 показана динамика измеренного и рассчитанного поглощения излучения СО-лазера на линиях  $11 \rightarrow 10 P(7)$  и  $7 \rightarrow 6 P(15)$ . Поглощение зондирующего излучения на линии  $11 \rightarrow 10 P(7)$  обусловлено зеемановскими компонентами перехода  $P(5,5)$  в молекуле NO в состоянии  $^2P_{3/2}$ , и динамика рассчитанного поглощения достаточно уверенно согласуется с динамикой измеренного поглощения. Зондирующее излучение на линии  $7 \rightarrow 6 P(15)$  поглощалось широким пиком, представленным 30 зеемановскими компонентами перехода  $R(15,5)$  в молекуле NO ( $^2P_{3/2}$ ). Такое количество компонент обусловлено большим значением полного углового момента  $J = 15,5$ .

На рис. 13 приведено сопоставление измеренной и рассчитанной динамики поглощения излучения СО-лазера на линиях  $9 \rightarrow 8 P(15)$  и  $11 \rightarrow 10 P(8)$ . Рассчитанная динамика воспроизводит положение пиков измеренного поглощения и позволяет идентифицировать зеемановские компоненты линий поглощения NO. Наблюдается сдвиг между пиками рассчитанного и измеренного поглощения при  $B \geq 5$  Тл. Этот эффект может быть объяснен проблемами, связанными с измерениями больших величин индукции магнитного поля.

### Заключение

В настоящей статье систематизированы ранее полученные экспериментальные данные и проведено сравнение с выполненными детальными теоретиче-

скими расчетами нелинейной зависимости зеемановского расщепления колебательно-вращательных линий молекулы NO от величины магнитного поля с магнитной индукцией до 6 Тл. Измерения поглощения в импульсном магнитном поле проводились 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, возникающих за счет переходов между зеемановскими компонентами. Для описания временной динамики поглощения излучения молекулами NO была создана расчетная модель, которая воспроизводит положения пиков измеренного поглощения в зависимости от индукции импульсного магнитного поля с точностью, достаточной для идентификации зеемановских компонент линий поглощения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-02-01135).

1. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 5. Газы – предшественники озона // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 3. С. 230–268.
2. Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A. Nitric oxide: Physiology, pathophysiology, and pharmacology // Pharmacol. Rev. 1991. V. 43, N 2. P. 109–142.
3. Kaldor A., Olson W.B., Maki A. Pollution monitor for nitric oxide: A laser device based on the Zeeman modulation of absorption // Sci. 1971. V. 176. P. 508–510.
4. Bonczyk P.A., Ultee C.J. Nitric oxide detection by use of Zeeman-effect and CO laser // Opt. Commun. 1972. V. 6, N 2. P. 196–198.
5. Mürtz 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 // J. Appl. Physiol. 1999. V. 86, N 3. P. 1075–1080.
6. Гавриленко В.П. Спектроскопические методы измерения магнитных полей в плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 2000. С. 556–558.
7. Van Vleck J.H. On  $\sigma$ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules // Phys. Rev. 1929. V. 33, N 1. P. 467–506.
8. Van Vleck J.H. The coupling of angular momentum vectors in molecules // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23, N 3. P. 213–227.
9. Freed K.F. Theory of the hyperfine structure of molecules: Application to  $^3\Pi$  states of diatomic molecules intermediate between Hund's cases (a) and (b) // J. Chem. Phys. 1966. V. 45, N 11. P. 4214–4241.
10. Meerts W.L., Dymanus A. The hyper fine  $\Lambda$ -doubling spectra of  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  and  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  // J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 44, N 2. P. 320–346.
11. Veseth L. Hund's coupling case (c) in diatomic molecules. I. Theory // J. Phys. B. 1973. V. 6, N 8. P. 1473–1483.
12. Zare R.N., Schmeltekopf A.L., Harrop W.J., Albritton D.L. A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of RKR potentials // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 46, N 1. P. 37–66.
13. Femenias J.L. Etude des molécules diatomiques. Partie I. Hamiltonians // Can. J. Phys. 1977. V. 55, N 20. P. 1733–1774.
14. Brown J.M., Colbourn E.A., Watson J.K.G., Wayne F.D. An effective Hamiltonian for diatomic molecules. *Ab initio* calculations of parameters of  $\text{HCl}^+$  // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74, N 2. P. 294–318.
15. Hougen J.T. The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules. Washington, D.C.: U.S. Government printing office, 1970. P. 49.
16. Brown J., Carrington A. Rotational spectroscopy of diatomic molecules. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. P. 1013.
17. Beringer R., Castle J.G. Magnetic resonance absorption in nitric oxide // Phys. Rev. 1950. V. 78, N 5. P. 581–586.
18. Mizushima M., Cox J.T., Gordy W. Zeeman effect in the rotational spectrum of NO // Phys. Rev. 1955. V. 98, N 4. P. 1034–1039.
19. Beringer R., Rawson E.B., Henry A.F. Microwave resonance in nitric oxide: Lambda doubling and hyperfine structure // Phys. Rev. 1954. V. 94, N 2. P. 343–349.
20. Mizushima M., Evenson K.M., Wells J.S. Laser magnetic resonance of the NO molecule using 78-, 79-, and 119- $\mu\text{m}$   $\text{H}_2\text{O}$  laser lines // Phys. Rev. A. 1972. V. 5, N 5. P. 2276–2287.
21. Nill K.W., Blum F.A., Calawa A.R., Harman T.C. Observation of  $\Lambda$ -doubling and Zeeman splitting in the fundamental infrared absorption band of nitric oxide // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 14, N 2. P. 234–238.
22. Zeiger H.J., Blum F.A., Nill K.W. Observation of strong nonlinearities in the high field Zeeman spectrum of NO at 1876  $\text{cm}^{-1}$  // J. Chem. Phys. 1973. V. 59, N 8. P. 3968–3970.
23. Meerts W.L., Veseth L. The Zeeman spectrum of the NO molecule // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 82, N 1. P. 202–213.
24. Evenson K.M. Far-infrared laser magnetic resonance // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1981. V. 71, N 1. P. 7–14.
25. McKellar A.R.W. Mid-infrared laser magnetic resonance spectroscopy // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1981. V. 71, N 1. P. 63–76.
26. Ивенсон К.М., Сейкэлли Р.Д., Дженнигс Д.А., Керл Р.Ф. мл., Браун Дж.М. Лазерный магнитный резонанс в дальней инфракрасной области // Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии. М.: Мир, 1983. С. 99–139.
27. Красноперов Л. Применение лазерного магнитного резонанса для исследования процессов с участием свободных радикалов в газовой фазе // Химия плазмы. 1987. Т. 14. С. 151–194.
28. Brown J.M. Infrared laser spectroscopy / Ed. by M. Inguscio, W. Demtroder // Appl. Laser Spectrosc. Plenum Press. 1995. P. 189–214.
29. Hakuta K., Uehara H. Laser magnetic resonance for the  $v = 1 \leftarrow 0$  transition of NO ( $^2\Pi_{3/2}$ ) by CO laser // J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 58, N 2. P. 316–322.
30. Dale R.M., Johns J.W.C., McKellar A.R.W., Riggin M. High-resolution laser magnetic resonance and infrared-radiofrequency double-resonance spectroscopy of NO and its isotopes near 5.4  $\mu\text{m}$  // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 67, N 1–3. P. 440–458.
31. Lin C.C., Mizushima M. Theory of the hyperfine structure of the NO molecule. II. Errata and some additional discussion // Phys. Rev. 1955. V. 100, N 6. P. 1726–1730.
32. Liu Y., Guo Y., Liu H., Lin J., Liu X., Huang G., Li F., Li J. On the nonlinearity of the Zeeman effect of NO in the moderate field by intracavity laser magnetic resonance at 1842  $\text{cm}^{-1}$  // Phys. Lett. A. 2000. V. 272, N 1. P. 80–85.
33. Andrusenko R.P., Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu. Nonlinear Zeeman splitting of nitric oxide spectral lines in magnetic field // Proc. SPIE. 2007. V. 6729. P. 672923.

34. Takazawa K., Abe H. Electronic spectra of gaseous nitric oxide in magnetic fields up to 10 T // J. Chem. Phys. 1999. V. 110, N 19. P. 9492–9499.
35. Takazawa K., Abe H., Wada H. Zeeman electronic spectra of gaseous NO in very high magnetic fields up to 25 T // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329, N 5. P. 405–411.
36. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А. Нелинейные зеемановское расщепление колебательно-вращательных линий спектра поглощения молекул NO в сильном магнитном поле. Препр. / ФИАН (Москва). 2009. № 18. С. 1–39.
37. Дорохов А.О., Климачев Ю.М., Ионин А.А., Котков А.А., Козлов А.Ю. Зеемановский эффект в ИК-диапазоне на переходах молекулы NO // Научная сессия МИФИ. Сб. научных трудов. 2009. Т. IV. С. 171–174.
38. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kozlov A.Yu., Kotkov A.A. Mid-IR Zeeman spectrum of nitric oxide molecules in a strong magnetic field // J. Phys. B. 2011. V. 44. P. 025403.
39. Борков Ю.Г., Ионин А.А., Киняевский И.О., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Сулакшина О.Н. Исследование проявления эффекта Зеемана в ИК-спектре молекулы NO // Труды XX Междунар. симп. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» [Электронный ресурс]. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2014. 1 CD-ROM. С. A23–A26.
40. Borkov Yu.G., Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kinyavskiy I.O., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu., Sulakshina O.N. Nonlinear Zeeman splitting of nitric oxide rotational-vibrational spectral lines in strong magnetic field // Proc. 41st EPS Conf. Plasma Physics. Berlin, Germany. ECA. June 2014. V. 38F. P. 1.121 (4 p.). URL: <http://ocs.ciemat.es/EPS2014PAP/pdf/P1.121.pdf>
41. Borkov Yu.G., Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kinyavskiy I.O., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu., Sulakshina O.N. Zeeman effect treatment in the infrared spectrum of the nitric oxide molecule // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. P. 929207 (5 p.).
42. Vetoshkin S., Ionin A., Klimachev Yu., Kotkov A., Kozlov A., Rulev O., Seleznev L., Sinitsyn D. Multiline laser probing for active media CO:He, CO:N<sub>2</sub>, and CO:O<sub>2</sub> in wide-aperture pulsed amplifier // J. Russian Laser Res. 2006. V. 27, N 1. P. 33–69.
43. Radford H.E. Microwave Zeeman effect of free hydroxyl radicals // Phys. Rev. 1961. V. 122, N 1. P. 114–130.
44. Schadee A. On the Zeeman effect in electronic transitions of diatomic molecules // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1978. V. 19, N 5. P. 517–531.
45. Ramos A.A., Bueno J.T. Theory and modeling of the Zeeman and Paschen–Back effects in molecular lines // Astrophys. J. 2006. V. 636, N 1. P. 548–563.
46. Сулакшина О.Н. Описание колебательно-вращательных спектров двухатомных стабильных радикалов в состоянии <sup>2</sup>Π // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17, № 11. С. 878–886.
47. Amiot C., Maillard J.P., Chauville J. Fourier spectroscopy of the OD infrared spectrum. Merge of electronic, vibration-rotation, and microwave spectroscopic data // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 87, N 1. P. 196–218.
48. Schall H., Gray J.A., Dulick M., Field R.W. Sub-Doppler Zeeman spectroscopy of the CeO molecule // J. Chem. Phys. 1986. V. 85, N 2. P. 751–762.
49. Herrmann W., Rohrbeck W., Urban W. Line shape analysis for Zeeman modulation spectroscopy // Appl. Phys. 1980. V. 22, N 1. P. 71–75.
50. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner C. D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Muller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V., Wagner G. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 130, N 1. P. 4–50.

**Yu.G. Borkov, Yu.M. Klimachev, O.N. Sulakshina. The dependence of Zeeman splitting of spectral lines of NO molecule on the magnetic field magnitude.**

This paper presents an overview of the experimental and theoretical results, which were obtained from the study the dependence of Zeeman splitting in the vibrational-rotational lines of 0–1 band of the absorption spectrum of nitric oxide molecule on the magnetic field. The experiments were performed in the laboratory of gas lasers at P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Science. To record the spectrum the method of laser magnetic resonance (LMR) with using continuous wave frequency-tunable CO laser has been applied. Theoretical analysis of LMR spectrograms was carried out in the laboratory of theoretical spectroscopy at V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the Russian Academy of Science, numerical model was developed. This model is based on the construction of the total effective Hamiltonian of the molecule including the interaction with an external magnetic field. The application of this model allowed us to simulate LMR spectra for given conditions and to describe the nonlinear dependence of the splitting of ro-vibrational energy levels on the magnetic field. The comparison of calculated and experimental LMR spectrograms demonstrated that the numerical model adequately reproduces the location of absorption peaks measured in a damped oscillating magnetic field.

Матричные элементы от оператора  $H_Z$ :

$$\begin{aligned}
 & \langle \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \langle \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \\
 & = \frac{\mu_0 B_Z M}{4J(J+1)} \left\{ C_1^2(v, J) [2g_L - g_S - 4g_r (J+1/2)^2] + 4C_1(v, J) C_2(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{(J+1/2)^2 - 1} + \right. \\
 & \quad \left. + C_2^2(v, J) [6g_L + 3g_S - 4g_r (J+1/2)^2 - 1] \right\}; \\
 & \langle \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \langle \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \\
 & = \frac{\mu_0 B_Z M}{4J(J+1)} \left\{ C_2^2(v, J) [2g_L - g_S - 4g_r (J+1/2)^2] - 4C_1(v, J) C_2(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{(J+1/2)^2 - 1} + \right. \\
 & \quad \left. + C_1^2(v, J) [6g_L + 3g_S - 4g_r (J+1/2)^2 - 1] \right\}; \\
 & \langle \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \langle \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \\
 & = \langle \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \langle \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \\
 & = \frac{\mu_0 B_Z M}{4J(J+1)} \left\{ [C_2^2(v, J) - C_1^2(v, J)] 2(g_S + g_r) \sqrt{(J+1/2)^2 - 1} - 4C_1(v, J) C_2(v, J) (g_L + g_S + g_r) \right\}; \\
 & \langle \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J+1 | H_Z | \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \langle \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J+1 \rangle = \\
 & = \langle \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J+1 \rangle = \langle \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J+1 | H_Z | \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \\
 & = \frac{\mu_0 B_Z \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{4(J+1)} \left\{ C_1(v, J+1) C_1(v, J) [2g_L - g_S - g_r] + C_1(v, J+1) C_2(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)}{(2J+3)}} - \right. \\
 & \quad \left. - C_2(v, J+1) C_1(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J+5)}{(2J+1)}} + C_2(v, J+1) C_2(v, J) (2g_L + g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)(2J+5)}{(2J+1)(2J+3)}} \right\}. \\
 & \langle \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J+1 | H_Z | \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \langle \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J+1 \rangle = \\
 & = \langle \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J | H_Z | \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J+1 \rangle = \langle \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J+1 | H_Z | \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J \rangle = \\
 & = \frac{\mu_0 B_Z \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{4(J+1)} \left\{ C_2(v, J+1) C_1(v, J) [2g_L - g_S - g_r] + C_2(v, J+1) C_2(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)}{(2J+3)}} + \right. \\
 & \quad \left. + C_1(v, J+1) C_1(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J+5)}{(2J+1)}} - C_1(v, J+1) C_2(v, J) (2g_L + g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)(2J+5)}{(2J+1)(2J+3)}} \right\}; \\
 & \langle \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J+1 | H_Z | \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \langle \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J+1 \rangle = \\
 & = \langle \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J+1 \rangle = \langle \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J+1 | H_Z | \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \\
 & = \frac{\mu_0 B_Z \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{4(J+1)} \left\{ C_2(v, J+1) C_2(v, J) [2g_L - g_S - g_r] - C_2(v, J+1) C_1(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)}{(2J+3)}} + \right. \\
 & \quad \left. + C_1(v, J+1) C_2(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J+5)}{(2J+1)}} + C_1(v, J+1) C_1(v, J) (2g_L + g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)(2J+5)}{(2J+1)(2J+3)}} \right\};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J+1 | H_Z | \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \langle \Psi_4^f(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_1^e(^2\Pi_{1/2}), J+1 \rangle = \\
& = \langle \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J | H_Z | \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J+1 \rangle = \langle \Psi_3^f(^2\Pi_{1/2}), J+1 | H_Z | \Psi_2^e(^2\Pi_{3/2}), J \rangle = \\
& = \frac{\mu_0 B_Z \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{4(J+1)} \left\{ C_1(v, J+1) C_2(v, J) [2g_L - g_S - g_r] - C_1(v, J+1) C_1(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)}{(2J+3)}} - \right. \\
& \left. - C_2(v, J+1) C_2(v, J) (g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J+5)}{(2J+1)}} - C_2(v, J+1) C_1(v, J) \left[ (2g_L + g_S + g_r) \sqrt{\frac{(2J-1)(2J+5)}{(2J+1)(2J+3)}} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Параметры зеемановских компонент линий поглощения молекулы NO

Таблица П. 1

Переход  $^2\Pi_{3/2}$  P(6,5)  $\nu_{\text{перехода}} = 1852,8847 \text{ см}^{-1}$  (при  $B = 0$ ),  $\nu_{\text{лазера}} = 1852,7090 \text{ см}^{-1}$

№ линии	M	$\Delta M$	$S_{\text{отн}} \cdot 10^4$	$S_{\text{абс}}, \text{ см} \cdot \text{молек.}^{-1}$	$B_{\text{рез}}, \text{ Тл}$
1	-4,5	-1	9	7,523E-23	2,30
2	-3,5	-1	27	2,257E-22	2,70
3	-2,5	-1	55	4,514E-22	3,28
4	-6,5	1	714	5,868E-21	3,92
5	-1,5	-1	92	7,523E-22	4,18
6	-5,5	1	604	4,965E-21	5,30
7	-0,5	-1	137	1,129E-21	5,83

Таблица П. 2

Переход  $^2\Pi_{3/2}$  P(5,5)  $\nu_{\text{перехода}} = 1856,5189 \text{ см}^{-1}$  (при  $B = 0$ ),  $\nu_{\text{лазера}} = 1856,4450 \text{ см}^{-1}$

№ линии	M	$\Delta M$	$S_{\text{отн}} \cdot 10^4$	$S_{\text{абс}}, \text{ см} \cdot \text{молек.}^{-1}$	$B_{\text{рез}}, \text{ Тл}$
1	-3,5	-1	15	1,151E-22	0,70
2	-2,5	-1	45	3,453E-22	0,84
3	-1,5	-1	91	6,905E-22	1,06
4	-5,5	1	833	6,330E-21	1,35
5	-0,5	-1	152	1,151E-21	1,43
6	-4,5	1	682	5,179E-21	2,04
7	0,5	-1	227	1,726E-21	2,24
8	-3,5	1	545	4,143E-21	4,33
9	1,5	-1	318	2,417E-21	5,86

Таблица П. 3

Переход  $^2\Pi_{3/2}$   $\nu_{\text{лазера}} = 1876,3040 \text{ см}^{-1}$

№ линии	M	$\Delta M$	$S_{\text{отн}} \cdot 10^4$	$S_{\text{абс}}, \text{ см} \cdot \text{молек.}^{-1}$	$B_{\text{рез}}, \text{ Тл}$
$Q(1,5) \nu_{\text{перехода}} = 1875,8130 \text{ см}^{-1}$ (при $B = 0$ )					
1	0,5	1	1000	4,737E-21	1,34
2	-0,5	1	1333	6,316E-21	1,37
3	-1,5	1	1000	4,737E-21	1,40
$Q(2,5) \nu_{\text{перехода}} = 1875,7228 \text{ см}^{-1}$ (при $B = 0$ )					
1	-2,5	1	476	1,391E-21	3,61
2	-1,5	1	762	2,225E-21	3,70
3	-0,5	1	857	2,503E-21	3,87
4	0,5	1	762	2,225E-21	4,20
5	1,5	1	476	1,391E-21	5,90

Таблица П. 4

Переход  ${}^2\Pi_{3/2}$   $R(15,5)$   $\nu_{\text{перехода}} = 1927,2751 \text{ см}^{-1}$  (при  $B = 0$ ),  $\nu_{\text{лазера}} = 1927,2960 \text{ см}^{-1}$

№ линии	$M$	$\Delta M$	$S_{\text{отн}} \cdot 10^4$	$S_{\text{абс}}, \text{ см} \cdot \text{молек.}^{-1}$	$B_{\text{рез}}, \text{ Гл}$
1	-15,5	-1	294	1,193E-21	1,57
2	-14,5	-1	276	1,120E-21	1,62
3	-13,5	-1	259	1,050E-21	1,67
4	-12,5	-1	242	9,825E-22	1,72
5	-11,5	-1	226	9,170E-22	1,78
6	-10,5	-1	211	8,537E-22	1,84
7	-9,5	-1	196	7,927E-22	1,90
8	-8,5	-1	181	7,340E-22	1,97
9	-7,5	-1	167	6,776E-22	2,04
10	-6,5	-1	154	6,234E-22	2,12
11	-5,5	-1	141	5,714E-22	2,20
12	-4,5	-1	129	5,217E-22	2,29
13	-3,5	-1	117	4,743E-22	2,38
14	-2,5	-1	106	4,291E-22	2,49
15	-1,5	-1	95	3,862E-22	2,60
16	-0,5	-1	85	3,456E-22	2,73
17	0,5	-1	76	3,072E-22	2,86
18	1,5	-1	67	2,710E-22	3,00
19	2,5	-1	58	2,371E-22	3,17
20	3,5	-1	51	2,055E-22	3,35
21	4,5	-1	43	1,762E-22	3,54
22	5,5	-1	37	1,491E-22	3,76
23	6,5	-1	31	1,242E-22	4,00
24	7,5	-1	25	1,016E-22	4,27
25	8,5	-1	20	8,131E-23	4,56
26	9,5	-1	16	6,324E-23	4,90
27	10,5	-1	12	4,743E-23	5,27
28	11,5	-1	8	3,388E-23	5,68
29	12,5	-1	6	2,259E-23	6,13
30	13,5	-1	3	1,355E-23	6,64

Таблица П. 5

Граничные значения относительных погрешностей для  $B_{\text{рез}}$   
при расчете по линейной модели

№ линии	$\delta = \frac{B_{\text{рез}} - B_{\text{рез}}(\text{линейное приближение})}{B_{\text{рез}}} \cdot 100\%$	Волновое число $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
1	2-10	1927,296
2	5-33	1876,304
3	7-23	1856,445
4	2-6	1852,709