

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Анализ спектра изотополога $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ в области 5200–5500 см⁻¹

Ю.Г. Борков, О.Н. Сулакшина, В.И. Сердюков, Л.Н. Синица^{✉*}

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

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.;
после доработки 29.06.2023 г.;
принята к печати 29.09.2023 г.

Впервые зарегистрирован спектр поглощения молекулы $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ в области 5200–5500 см⁻¹ с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125M со спектральным разрешением 0,0056 см⁻¹. Анализ спектра позволил обнаружить колебательно-вращательные линии полосы 3–0 основных переходов в электронном состоянии $\text{X}^2\Pi$ молекулы $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. Для основных переходов $^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$ зарегистрировано 102 положения линий Λ -дублетов в трех ветвях. Для 61 разрешенного дублета определены положения и относительные интенсивности каждой компоненты дублета. Максимальное вращательное квантовое число $J = 29,5$. Найденные экспериментальные положения линий в полосе 3–0 подтвердили рассчитанные данные, приведенные в базе данных HITRAN. Проведена обработка частот зарегистрированных переходов, взвешенных в соответствии с экспериментальными погрешностями, и определены спектроскопические постоянные для колебательного состояния $v = 3$. С найденными спектроскопическими постоянными выполнены предсказательные расчеты волновых чисел вращательных уровней колебательного состояния $v = 3$ до $J = 35,5$ и, соответственно, частот переходов в колебательных полосах 3–3 и 3–0 для электронных состояний $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$. Результаты расчетов показали согласие с данными, приведенными в HITRAN, в пределах указанной в базе данных погрешности.

Ключевые слова: изотополог $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, экспериментальный спектр, колебательная полоса 3–0, частоты переходов, относительные интенсивности, спектроскопические постоянные; $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ isotopologue, experimental spectrum, vibration band 3–0, transition frequency, relative intensity, spectroscopic constant.

Введение

Данная работа является продолжением исследований спектраmonoоксида азота и его изотополов [1–3]. Окись азота представляет собой двухатомный радикал, играющий важную роль в атмосферной химии в механизмах генерации и деструкции озона [4, 5]. Молекула NO участвует также в процессах горения, наблюдается в ночном свечении в атмосферах Земли [6], Марса [7] и Венеры [8]. В организмах млекопитающих и человека окись азота является важной составляющей клеточных сигнальных молекул, участвующих во многих физиологических и патологических процессах [9]. Наличие одного непарного электрона обусловливает химическую активность этой молекулы и дублетность основного электронного состояния $^2\Pi$ за счет отличия от нуля проекции электронного момента на межъядерную ось. В спектре радикала, по срав-

нению с обычной двухатомной молекулой, можно наблюдать переходы как внутри каждой из компонент дублета $^2\Pi_{1/2}$ или $^2\Pi_{3/2}$, так и между ними, а также Λ -удвоение и эффекты сверхтонкого расщепления, возникающие за счет взаимодействия спина ядра с электронным орбитальным и спиновым моментами.

Обзор литературы по экспериментальным исследованиям основного изотополога monoоксида азота можно найти в работах [1, 10, 11]. Экспериментальные исследования спектров других изотополов весьма скучные [12–17]. Первые исследования спектра изотопических модификаций, включая $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, в основной полосе (1–0) были выполнены методом лазерного магнитного резонанса в работе [12], где также были определены спектроскопические параметры для этих состояний. Затем спектр основной полосы $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ был зарегистрирован на Фурье-спектрометре [13]. В нем были разрешены Λ -дублеты, что позволило определить константы Λ -удвоения для основного и первого возбужденных колебательных состояний. Других измерений в инфракрасной области спектра для этого изотополога не проводилось.

* Юрий Геннадьевич Борков (geo@iao.ru); Ольга Николаевна Сулакшина (son@iao.ru); Виктор Иванович Сердюков (svi@iao.ru); Леонид Никифорович Синица (sln@iao.ru).

Самые точные измерения тонкой и сверхтонкой структуры были выполнены в микроволновой области спектра [15–17]. Наибольший интерес представляет работа [17], в которой терагерцовый спектрометр использовался для исследования спектра $N^{18}O$. Данный прибор позволил авторам [17] зарегистрировать как дипольные, так и магнитно-дипольные переходы, разрешить тонкую и сверхтонкую структуру переходов в диапазоне 0,99–4,75 ТГц. В результате были определены спектроскопические параметры основного колебательного состояния $N^{18}O$. Авторы также определили изотопически инвариантные параметры для молекулыmonoоксида азота, проведя совместную обработку результатов своих измерений с измерениями частот вращательных переходов для других изотопологов.

В известной базе спектроскопической информации HITRAN, где молекула NO числится под номером 8, представлены данные только для трех изотопологов: $^{14}N^{16}O$, $^{15}N^{16}O$ и $^{14}N^{18}O$ с природным содержанием 0,993974; 0,003654 и 0,001093 соответственно. Для молекулы $^{14}N^{18}O$ в базу HITRAN включены рассчитанные данные для колебательных полос с $\Delta\nu \leq 9$ ($v_{\max} = 9$), взятые из проекта ExoMol [18]. Авторы этого проекта приводят список линий NOname, представляющий наиболее обширные вариационные расчеты для пяти изотопологов молекулы NO, исключая основной. Этот подход подразумевает *ab initio* расчеты потенциальной кривой и кривой спин-орбитального взаимодействия, а затем их корректировку методом наименьших квадратов с использованием результатов экспериментов по частотам переходов. Таким образом, для изотополога $^{14}N^{18}O$ измерения положений линий выполнены только для вращательных переходов в основной колебательной полосе.

Цель настоящей работы – получение новых экспериментальных данных по параметрам спектральных линий молекулы $^{14}N^{18}O$ в области 5200–5500 см⁻¹.

Эксперимент

Спектр поглощения оксида азота в диапазоне 4000–7000 см⁻¹ впервые зарегистрирован с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125M со спектральным разрешением 0,0056 см⁻¹. Смесь NO от компании IZOTOP (Россия, г. Санкт-Петербург) представлена двумя изотопологиями: 80% $^{15}N^{18}O$ и 20% $^{14}N^{16}O$. В результате химических реакций, идущих внутри газовой смеси, появляются другие изотопологии monoоксида азота, в том числе $^{14}N^{18}O$. Для достижения полного оптического пути в 2400 см использовалась многоходовая кювета длиной 60 см. Спектрометр снабжен галогенной лампой в качестве источника света, германиевым фотодетектором и светоделителем из CaF₂. Давление образца измерялось датчиком АИР-20 (АИР-20/M2-H) с точностью 0,03 мбар. К усредненной интерферограмме применялся метод фазовой коррекции Мерца с разрешением по фазе 1 см⁻¹. Использовалась треуголь-

ная аподизация. Термостабилизация помещения позволяла вести длительную запись. Отношение сигнал/шум в зарегистрированных спектрах составляет около 650 для самых сильных линий. Перед записью спектра были выполнены все процедуры юстировки спектрометра, направленные на обеспечение высокого качества спектра поглощения. Спектр поглощения смеси закиси азота регистрировали при температуре 297 ± 1 К и давлении газа 16 мбар. Парциальное давление отдельных изотопологов определить не представлялось возможным. Спектр калибровался по линиям водяного пара, присутствующего в смеси в качестве примеси. Точность калибровки составила 0,0014 см⁻¹.

Результаты и обсуждение

Определение параметров спектральных линий

Зарегистрированный спектр анализировался в области 5200–5500 см⁻¹, где были впервые обнаружены колебательно-вращательные линии полосы 3–0 основных переходов ($2P_{1/2} - 2P_{1/2}$ и $2P_{3/2} - 2P_{3/2}$) в электронном состоянии $X^2\Pi$ молекулы $^{14}N^{18}O$. Линия этой полосы идентифицировалась на основе рассчитанных данных, представленных в HITRAN [11]. Для определения параметров линий использовалась программа MultiFit [19] с моделью Фойгта для контура линии. Для основных переходов $2P_{1/2} - 2P_{1/2}$ и $2P_{3/2} - 2P_{3/2}$ зарегистрировано 102 положения линий А-дублетов в трех ветвях. Для 61 из них удалось определить положения и относительные интенсивности каждой компоненты дублета, при этом спектрально разрешены были только линии из Q-ветви. Для спектрально неразрешенных линий положения компонент дублета определялись при дополнительном условии фиксирования параметров самоусиления значениями из HITRAN и предположения равенства интенсивностей *e*- и *f*-компонент дублета. Пример зарегистрированного спектра с идентификацией линий приведен на рис. 1. Максимальное значение вращательного квантового числа *J* составило 29,5. Сравнить найденные величины А-расщепления для зарегистрированных линий с расчетными данными из HITRAN можно на рис. 2.

Число оставшихся неразрешенных А-дублетов составило 41, и для них были найдены положения и относительные интенсивности центров дублетов. Величину сдвига положения линий давлением мы не учитывали, поскольку эксперимент проведен только для давления в 16 мбар.

Таким образом, в результате анализа определены положения (частоты переходов) 163 спектральных линий и их относительные интенсивности (Приложение, табл. 1). В таблице частоты переходов приведены в см⁻¹, поскольку в спектроскопии широко используется волновое число энергетического уровня $\tilde{E} = E/hc$ (см⁻¹). Также приведены наши оценки погрешностей для положений линий

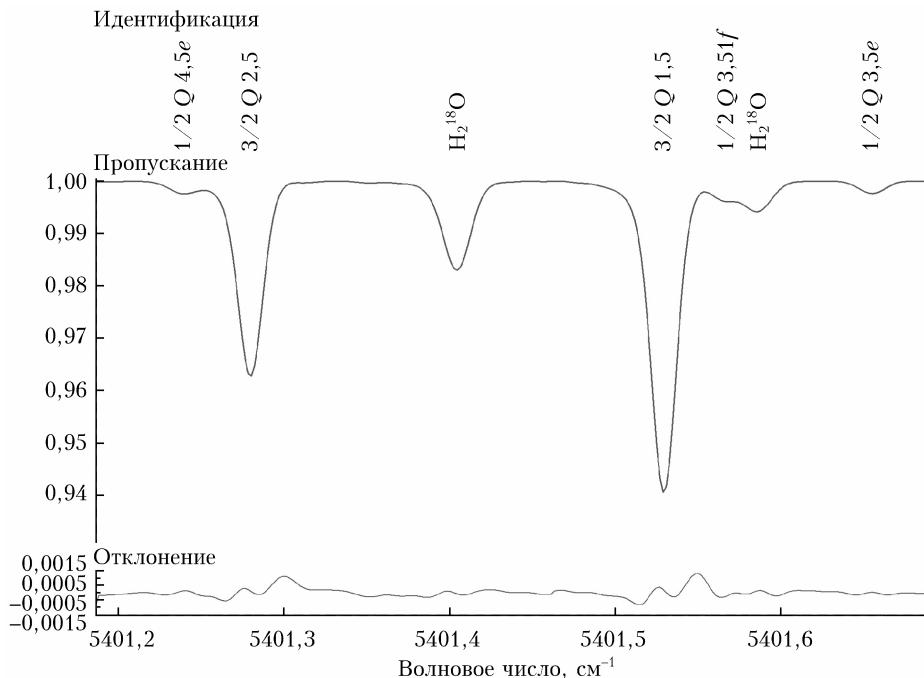


Рис. 1. Пример зарегистрированного спектра с идентификацией. На нижней панели приведены отклонения зарегистрированного спектра от рассчитанного

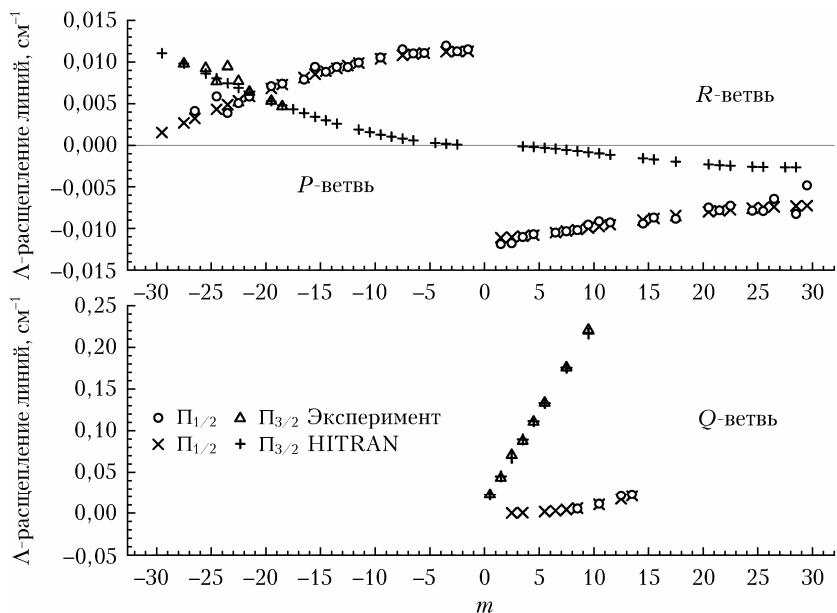


Рис. 2. Экспериментально полученные величины Λ -расщепления и их рассчитанные значения из HITRAN; $m = -J, J$ и $J + 1$ для P -, Q - и R -ветвей соответственно

и относительных интенсивностей. Абсолютные интенсивности не определялись, поскольку не известно значение парциального давления рассматриваемого изотополога.

Определение спектроскопических постоянных колебательного состояния $v = 3$

Для моделирования значений уровней энергий двухатомных стабильных радикалов в состоянии ${}^2\Pi$

использовался эффективный гамильтониан Брауна [20], описывающий спин-орбитальное и спин-вращательное взаимодействия. Эффективные спектроскопические параметры гамильтониана определялись из подгонки рассчитанных частот переходов к их экспериментальным значениям. Для проведения обработки составлен файл из 204 частот переходов, в который вошли 122 значения частот отдельных компонент Λ -дублетов и удвоенные значения частот 41 неразрешенного Λ -дублета (Приложение, табл. 1, столбец 5).

Частоты четырех линий, отмеченные в табл. 1 Приложения звездочкой, были исключены из обработки. Все включенные в файл данные, взвешенные в соответствии с экспериментальными погрешностями, были обработаны программным кодом [2], использующим нелинейный метод наименьших квадратов. Оцененная нами погрешность определения частот разрешенных Λ -дублетов изменяется в пределах $0,0015\text{--}0,002\text{ см}^{-1}$, а для частот неразрешенных дублетов равна $0,004\text{ см}^{-1}$. Волновые числа колебательно-вращательных уровней энергий для электронного состояния $^2\Pi$ находились путем диагонализации матрицы эффективного гамильтонiana для нижнего и верхнего состояний. Для расчета волновых чисел основного колебательного состояния использовались спектроскопические постоянные из работы [17]. Стандартное отклонение взвешенной обработки составило 0,43.

Такая обработка позволила определить семь спектроскопических постоянных для состояния $v = 3$ изотополога $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. Значения найденных параметров и параметров, которые использовались для основного состояния, приведены в таблице. Следует отметить, что все значения параметров для колебательного состояния $v = 3$ изотополога $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ получены впервые. Качество обработки демонстрирует рис. 3, на котором показана зависимость относительных отклонений рассчитанных частот переходов ($(v_{\text{эксп}} - v_{\text{расч}})/\delta v_{\text{эксп}}$) от вращательного квантового числа J нижнего колебательного состояния ($J_{\text{ниж}}$).

Спектроскопические постоянные для колебательных состояний $v = 0, 3$ в молекуле $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

Параметр, см^{-1}	[17], $v = 0$	Данная работа, $v = 3$
T_V	58,35895*	5460,40865 (14)**
A_V	123,1515893	122,40861 (21)
γ_V	-0,006144417	-0,005288 (24)
γ_{VD}	$4,73661 \cdot 10^{-8}$	0
B_V	1,60817173	1,55942841 (82)
D_V	$4,92065 \cdot 10^{-6}$	$4,9611(11) \cdot 10^{-6}$
H_V	$1,09075 \cdot 10^{-12}$	0
p_V	$1,1081059 \cdot 10^{-2}$	$1,1027 (12) \cdot 10^{-2}$
q_V	$0,845919 \cdot 10^{-4}$	$0,8068 (87) \cdot 10^{-4}$
q_{VD}	$1,24419 \cdot 10^{-9}$	0

* Значение параметра получено из условия равенства нулю нижнего энергетического уровня с $\Omega = 1/2$, $J = 0,5$, симметрией «e».

** В скобках указано $1/\sigma$ стандартное отклонение для последней приведенной значащей цифры.

Как видно из рис. 3, относительное отклонение рассчитанных частот переходов превышает единицу только для шести линий, и это говорит о том, что найденные спектроскопические постоянные восстанавливают экспериментальные данные в пределах экспериментальной точности. Полученные новые экспериментальные данные по частотам переходов в полосе 3–0 мы сравнили с расчетными значениями, приведенными в HITRAN (рис. 4).

Следует отметить, что максимальное отклонение экспериментальных значений частот переходов,

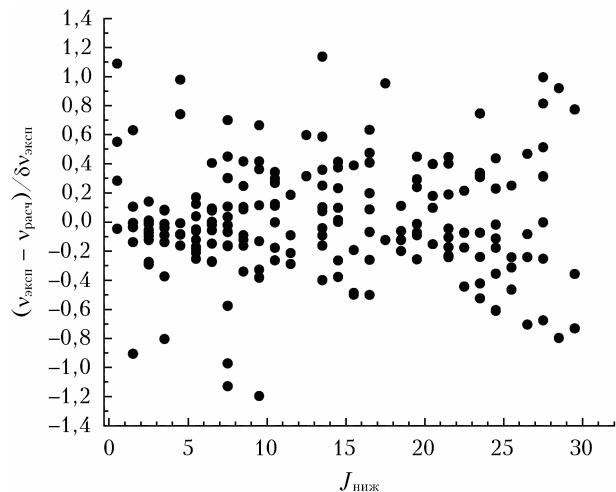


Рис. 3. Зависимость относительных отклонений рассчитанных частот переходов от вращательного квантового числа J

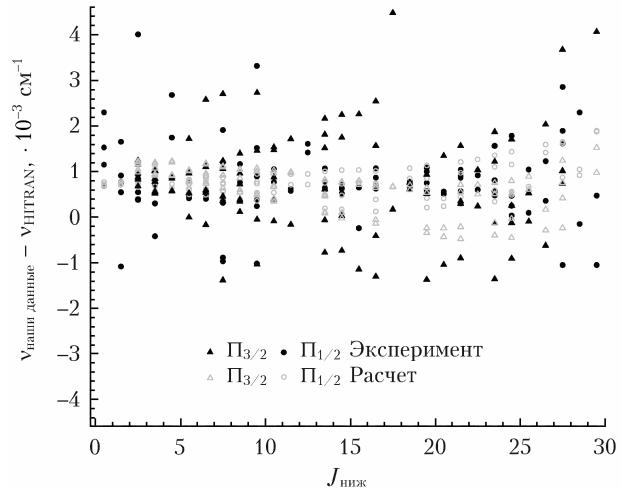


Рис. 4. Отклонения экспериментальных значений частот переходов, полученных в данной работе, от приведенных в базе HITRAN

полученных в настоящей работе, от приведенных в базе HITRAN составило $0,004\text{ см}^{-1}$, и это значение лежит в пределах экспериментальной точности для неразрешенных Λ -дублетов. С найденными спектроскопическими постоянными мы выполнили предсказательный расчет волновых чисел для вращательных уровней колебательного состояния $v = 3$ и частот переходов в полосах 3–0 и 3–3 до $J = 35,5$.

На рис. 5 представлено сравнение вычисленных значений частот переходов с расчетными значениями, приведенными в HITRAN. Видно, что отклонения рассчитанных в настоящей работе частот основных и сателлитных переходов в полосах 3–0 и 3–3 от значений HITRAN не превышают $0,006\text{ см}^{-1}$. Расчет уровней энергий и частот переходов проводился до вращательного квантового числа $J_{\text{max}} + 5$, где J_{max} – максимальное значение для зарегистрированных частот переходов. Рассчитанные волновые числа вращательных уровней

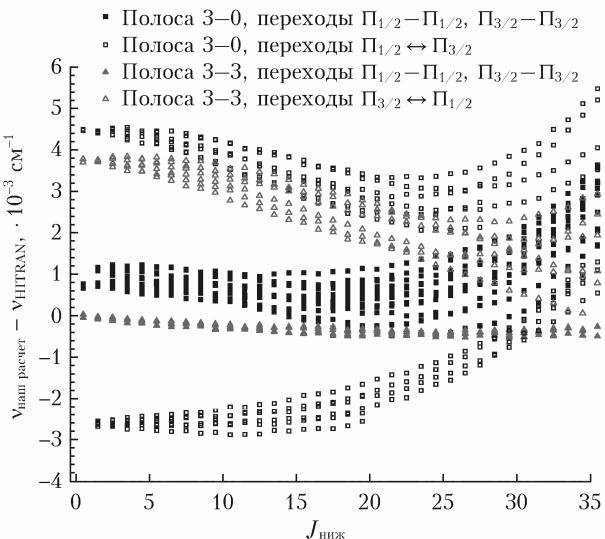


Рис. 5. Отклонения рассчитанных в настоящей работе значений частот переходов в полосах 3–0 и 3–3 для основных и сателлитных переходов от приведенных в HITRAN

колебательного состояния $v = 3$ даны в табл. 2 Приложения.

Заключение

Впервые зарегистрирован спектр молекулы $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ в области 5200–5500 cm^{-1} и выполнен его

анализ. В результате обнаружены 102 А-дублета в трех ветвях в полосе 3–0 основных переходов для электронных состояний $^2\text{P}_{1/2}$ и $^2\text{P}_{3/2}$.

Для 61 разрешенного А-дублета определены положения и относительные интенсивности каждой из компонент. Найдены параметры А-удвоения. Для 41 неразрешенного дублета также определены положения и относительные интенсивности центров дублетов. Максимальное вращательное квантовое число $J = 29,5$. Найденные в данной работе экспериментальные значения положений линий в полосе 3–0 изотополога $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ подтвердили рассчитанные положения линий, приведенные в базе HITRAN [11]. Проведена обработка частот зарегистрированных переходов, взвешенных в соответствии с оцененными экспериментальными погрешностями, в результате которой определены спектроскопические постоянные для колебательного состояния $v = 3$ изотополога $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. С найденными спектроскопическими постоянными выполнены предсказательные расчеты волновых чисел вращательных уровней колебательного состояния $v = 3$ до $J = 35,5$ и, соответственно, частот переходов в колебательных полосах 3–3 и 3–0 для электронных состояний $^2\text{P}_{1/2}$ и $^2\text{P}_{3/2}$. Результаты расчетов согласуются с данными, приведенными в HITRAN, в пределах указанной в базе данных погрешности.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-23-00184).

Приложение

Таблица 1

Параметры линий полосы 3–0 молекулы $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

Идентификация			$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$			$\nu_{\text{эксп}} - \nu_{\text{расч}}, \cdot 10^{-3} \text{см}^{-1}$			Относительная $I_{\text{эксп}}$		
Ω	Ветвь	$J_{\text{ниж}}$	e	f	$\Delta \cdot 10^{-3}$	e	f	e	f	$\Delta, \%$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1/2	P	1,5	5397,5690	5397,5575	1,5	0,00	-0,14	2,2E-01	2,2E-01	5,0	
1/2	P	2,5	5394,2530	5394,2417	1,5	-0,27	-0,26	3,9E-01	3,8E-01	5,1	
1/2	P	3,5	5390,8421	5390,8302	1,5	-0,35	-0,79	5,6E-01	5,6E-01	5,0	
1/2	P	5,5	5383,7356	5383,7243	1,5	-0,23	-0,18	7,1E-01	6,9E-01	5,1	
1/2	P	6,5	5380,0395	5380,0285	1,5	-0,27	-0,25	7,7E-01	7,4E-01	5,1	
1/2	P	7,5	5376,2497	5376,2383	1,5	0,68	0,29	7,9E-01	8,2E-01	5,1	
1/2	P	9,5	5368,3803	5368,3698	1,5	-0,36	-0,35	7,6E-01	7,1E-01	5,1	
1/2	P	11,5	5360,1319	5360,1220	1,5	-0,21	-0,12	6,3E-01	6,3E-01	5,0	
1/2	P	12,5	5355,8655	5355,8561	1,5	0,31	0,57	7,0E-01	7,0E-01	5,0	
1/2	P	13,5	5351,5024	5351,4930	1,5	-0,14	-0,10	4,9E-01	4,9E-01	5,0	
1/2	P	14,5	5347,0445	5347,0357	1,5	-0,23	-0,02	4,1E-01	4,1E-01	5,0	
1/2	P	15,5	5342,4915**	5342,4821**	2,0	-0,18	-0,51	3,8E-01	3,8E-01	5,0	
1/2	P	16,5	5337,8432	5337,8353	1,5	-0,27	0,06	2,6E-01	2,6E-01	5,0	
1/2	P	18,5	5328,2610	5328,2536	1,5	-0,20	-0,11	1,8E-01	1,8E-01	5,0	
1/2	P	19,5	5323,3272	5323,3201	1,5	-0,08	-0,08	1,4E-01	1,4E-01	5,1	
1/2	P	21,5	5313,1733	5313,1674	1,5	-0,23	-0,04	7,8E-02	7,8E-02	5,2	
1/2	P	22,5	5307,9533	5307,9483	1,5	-0,44	-0,07	5,6E-02	5,6E-02	5,4	
1/2	P	23,5	5302,6385	5302,6347	1,5	-0,50	0,31	3,8E-02	3,8E-02	5,8	
1/2	P	24,5	5297,2298	5297,2240	1,5	0,26	-0,64	3,1E-02	3,1E-02	6,1	
1/2	P	26,5	5286,1244	5286,1203	1,5	-0,23	-0,72	1,5E-02	1,5E-02	8,3	
1/2	P	27,5		5280,4273	4,0	-0,68	0,01	6,8E-03	6,8E-03	8,7	
1/2	P	29,5		5268,7530	4,0	-0,74	-0,37	3,7E-03	3,7E-03	12,0	
1/2	Q	0,5	5402,3340	5402,3120	1,5	-0,02	0,27	1,1E-01	1,2E-01	5,3	
1/2	Q	1,5	5402,2008**	5402,1577	2,0/1,5*	-0,91	-0,02	1,4E-01	1,1E-01	14,1/5,4*	

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1/2	Q	2,5	5401,9793**	5401,9090	2,0/1,5	-0,05	1,00	4,3E-02	2,0E-02	60,0/15,1
1/2	Q	3,5	5401,6541	5401,5667**	1,5/2,0	0,04	1,90	1,9E-02	1,9E-02	8,1/9,1
1/2	Q	4,5	5401,2380	5401,1277**	1,5/2,0	0,72	0,96	1,7E-02	1,2E-02	9,3/22,9
1/2	Q	5,5	5400,7246	5400,5912	1,5	0,10	-0,19	8,7E-03	1,1E-02	10,6/10,5
1/2	Q	7,5	5399,4115	5399,2359	1,5	-1,00	-1,15	3,0E-02	8,3E-03	8,5/10,9
1/2	Q	9,5	5397,7220**	5397,5010	2,0/1,5	1,83	-1,17	2,4E-03	4,1E-03	38,3/26,4
1/2	R	0,5	5406,9349	5406,9468	1,5	0,53	1,07	2,6E-01	2,1E-01	5,6
1/2	R	1,5	5409,8696	5409,8813	1,5	0,13	0,66	4,3E-01	4,3E-01	5,0
1/2	R	2,5	5412,7093	5412,7203	1,5	-0,10	0,02	5,8E-01	5,8E-01	5,1
1/2	R	3,5	5415,4543	5415,4650	1,5	0,08	0,07	6,9E-01	6,9E-01	5,0
1/2	R	5,5	5420,6575	5420,6680	1,5	-0,15	-0,06	8,7E-01	9,2E-01	5,1
1/2	R	6,5	5423,1163	5423,1266	1,5	-0,02	0,09	9,4E-01	9,4E-01	5,0
1/2	R	7,5	5425,4790	5425,4892	1,5	-0,18	-0,04	9,2E-01	1	5,1
1/2	R	8,5	5427,7470	5427,7566	1,5	0,40	0,24	9,2E-01	9,2E-01	5,0
1/2	R	9,5	5429,9187	5429,9278	1,5	0,65	0,36	8,3E-01	8,3E-01	5,0
1/2	R	10,5	5431,9935	5432,0028	1,5	0,36	0,30	8,1E-01	8,1E-01	5,0
1/2	R	13,5	5437,6411	5437,6505	1,5	0,13	0,57	6,5E-01	6,5E-01	5,0
1/2	R	14,5	5439,3304	5439,3392	1,5	0,12	0,21	5,0E-01	5,0E-01	5,0
1/2	R	16,5	5442,4183	5442,4271	1,5	0,18	0,60	3,7E-01	3,7E-01	5,3
1/2	R	19,5	5446,3197	5446,3272	1,5	0,44	0,26	1,8E-01	1,8E-01	5,0
1/2	R	20,5	5447,4237	5447,4316	1,5	0,08	0,20	1,4E-01	1,4E-01	5,1
1/2	R	21,5	5448,4306	5448,4379	1,5	0,38	0,21	1,0E-01	1,0E-01	5,1
1/2	R	23,5	5450,1472	5450,1551	1,5	-0,04	0,29	5,8E-02	5,8E-02	5,4
1/2	R	24,5	5450,8571	5450,8650	1,5	-0,38	0,00	4,2E-02	4,2E-02	5,7
1/2	R	25,5	5451,4693	5451,4757	1,5	0,25	-0,32	2,8E-02	2,8E-02	6,3
1/2	R	27,5	5452,3942**	5452,4025**	2,0	0,53	1,01	4,1E-02	4,1E-02	5,7
1/2	R	28,5	5452,7071	5452,7119	1,5	0,91	-0,78	8,2E-03	8,2E-03	11,2
3/2	P	2,5	5393,3798		4,0	-0,01	0,01	1,2E-01	1,2E-01	5,1
3/2	P	3,5	5389,8712		4,0	-0,09	-0,05	2,4E-01	2,4E-01	5,0
3/2	P	4,5	5386,2637		4,0	-0,15	-0,08	3,1E-01	3,1E-01	5,0
3/2	P	6,5	5378,7528		4,0	-0,14	0,01	4,2E-01	4,2E-01	5,0
3/2	P	7,5	5374,8496		4,0	-0,17	0,03	4,0E-01	4,0E-01	5,0
3/2	P	8,5	5370,8484		4,0	-0,17	0,08	4,3E-01	4,3E-01	5,0
3/2	P	9,5	5366,7506		4,0	0,11	0,42	6,0E-01	6,0E-01	5,0
3/2	P	10,5	5362,5524		4,0	-0,27	0,12	3,7E-01	3,7E-01	5,0
3/2	P	11,5	5358,2584		4,0	-0,28	0,19	3,4E-01	3,4E-01	5,0
3/2	P	13,5	5349,3788		4,0	-0,41	0,25	2,6E-01	2,6E-01	5,0
3/2	P	14,5	5344,7942		4,0	-0,38	0,37	1,7E-01	1,7E-01	5,1
3/2	P	15,5	5340,1127		4,0	-0,48	0,38	1,9E-01	1,9E-01	5,1
3/2	P	16,5	5335,3351		4,0	-0,51	0,47	1,5E-01	1,5E-01	5,0
3/2	P	17,5	5330,4631		4,0	-0,13	0,96	2,0E-01	2,0E-01	5,0
3/2	P	18,5	5325,4942	5325,4896	1,5	-0,04	0,12	8,9E-02	8,9E-02	5,2
3/2	P	19,5	5320,4291	5320,4238	1,5	-0,09	-0,03	6,9E-02	6,9E-02	5,3
3/2	P	21,5	5310,0124	5310,0060	1,5	-0,22	-0,15	4,0E-02	4,0E-02	5,7
3/2	P	22,5	5304,6620	5304,6543	1,5	0,22	-0,18	3,1E-02	3,1E-02	6,1
3/2	P	23,5	5299,2167	5299,2073	1,5	0,74	-0,44	2,5E-02	2,5E-02	6,5
3/2	P	24,5	5293,6737	5293,6660	1,5	-0,64	-0,20	1,4E-02	1,4E-02	8,4
3/2	P	25,5	5288,0385	5288,0293	1,5	-0,27	-0,46	1,2E-02	1,2E-02	9,2
3/2	P	27,5	5276,4834	5276,4736	1,5	-0,23	0,01	3,9E-03	3,9E-03	16,2
3/2	P	29,5	5264,5428**		4,0	-2,14	0,78	1,9E-03	1,9E-03	16,6
3/2	Q	2,5	5401,2784		4,0	-0,11	-0,06	1,4E-01	1,4E-01	5,0
3/2	Q	3,5	5400,9289		4,0	-0,14	-0,02	1,0E-01	1,0E-01	5,5
3/2	Q	5,5	5399,9308		4,0	-0,25	0,18	5,2E-02	5,2E-02	5,1
3/2	Q	6,5	5399,2824		4,0	-0,28	0,41	6,1E-02	6,1E-02	5,2
3/2	Q	7,5	5398,5335		4,0	-0,57	0,45	3,2E-02	3,2E-02	7,4
3/2	Q	8,5	5397,6881	5397,6827	1,5	-0,33	-0,08	2,5E-02	2,5E-02	6,6
3/2	Q	10,5	5395,6964	5395,6854	1,5	0,13	-0,20	1,5E-02	1,5E-02	8,1
3/2	Q	12,5	5393,3092	5393,2879	2,0	2,13	-2,24	2,8E-03	3,2E-03	13,4
3/2	Q	13,5	5391,9656**	5391,9430**	2,0	1,13	0,07	5,8E-03	5,8E-03	21,0
3/2	R	2,5	5412,3364		4,0	-0,01	-0,05	2,6E-01	2,6E-01	5,0
3/2	R	3,5	5415,1448		4,0	-0,04	-0,10	3,6E-01	3,6E-01	5,0
3/2	R	4,5	5417,8529		4,0	0,00	-0,08	4,2E-01	4,2E-01	5,0
3/2	R	5,5	5420,4600**		4,0	0,04	-0,07	4,8E-01	4,8E-01	5,0
3/2	R	6,5	5422,9661		4,0	0,09	-0,05	5,0E-01	5,0E-01	5,1

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3/2	R	7,5	5425,3708	4,0	0,10	-0,07	5,2E-01	5,2E-01	5,0
3/2	R	8,5	5427,6742	4,0	0,10	-0,11	3,6E-01	3,6E-01	5,8
3/2	R	9,5	5429,8753**	4,0	-0,13	-0,38	4,1E-01	4,1E-01	7,5
3/2	R	10,5	5431,9774	4,0	0,29	0,01	5,3E-01	5,3E-01	5,1
3/2	R	13,5	5437,6688	4,0	0,35	-0,04	2,9E-01	2,9E-01	5,0
3/2	R	14,5	5439,3626	4,0	0,43	0,01	2,5E-01	2,5E-01	7,8
3/2	R	16,5	5442,4434	4,0	0,41	-0,06	1,6E-01	1,6E-01	5,1
3/2	R	19,5	5446,2986	4,0	0,28	-0,25	1,3E-01	1,3E-01	5,1
3/2	R	20,5	5447,3798	4,0	0,39	-0,16	7,9E-02	7,9E-02	5,4
3/2	R	21,5	5448,3585	4,0	0,44	-0,12	5,1E-02	5,1E-02	5,8
3/2	R	23,5	5450,0078	4,0	0,33	-0,23	2,7E-02	2,7E-02	5,5
3/2	R	24,5	5450,6794	4,0	0,44	-0,12	2,2E-02	2,2E-02	5,7
3/2	R	26,5	5451,7142	4,0	0,46	-0,07	1,4E-02	1,4E-02	7,7
3/2	R	27,5	5452,0790	4,0	0,82	0,32	1,0E-02	1,0E-02	7,6

П р и м е ч а н и е. Δ — погрешность измеренного параметра; * погрешности для e - и f -переходов различаются и разделены косой чертой; ** перекрывающиеся линии.

Таблица 2

Рассчитанные уровни энергии (E_{calc}) для колебательного состояния $v = 3$ в электронных состояниях $^2\Pi_{1/2}$ ($\Omega = 1/2$) и $^2\Pi_{3/2}$ ($\Omega = 3/2$) молекулы $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

J	$\Omega = 1/2$				$\Omega = 3/2$			
	e		f		e		f	
	E_{calc} , cm^{-1}	ΔE , $\cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	E_{calc} , cm^{-1}	ΔE , $\cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	E_{calc} , cm^{-1}	ΔE , $\cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	E_{calc} , cm^{-1}	ΔE , $\cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
0,5	5402,3229	-0,78	5402,3341	-0,77				
1,5	5406,9341	-0,73	5406,9565	-0,68	5526,3525	-4,50	5526,3525	-4,42
2,5	5414,6232	-0,64	5414,6567	-0,61	5534,2514	-4,38	5534,2515	-4,38
3,5	5425,3902	-0,66	5425,4347	-0,58	5545,3091	-4,26	5545,3093	-4,30
4,5	5439,2348	-0,59	5439,2903	-0,45	5559,5248	-4,20	5559,5253	-4,18
5,5	5456,1570	-0,49	5456,2233	-0,39	5576,8977	-3,96	5576,8985	-4,00
6,5	5476,1566	-0,30	5476,2336	-0,19	5597,4265	-3,81	5597,4278	-3,83
7,5	5499,2334	-0,19	5499,3209	-0,02	5621,1100	-3,60	5621,1120	-3,58
8,5	5525,3871	-0,01	5525,4850	0,10	5647,9466	-3,33	5647,9494	-3,34
9,5	5554,6174	0,17	5554,7255	0,32	5677,9347	-3,09	5677,9385	-3,02
10,5	5586,9240	0,34	5587,0420	0,53	5711,0723	-2,80	5711,0774	-2,76
11,5	5622,3063	0,54	5622,4340	0,80	5747,3574	-2,50	5747,3639	-2,42
12,5	5660,7638	0,80	5660,9010	0,97	5786,7878	-2,10	5786,7960	-2,12
13,5	5702,2960	1,02	5702,4425	1,25	5829,3611	-1,81	5829,3713	-1,77
14,5	5746,9021	1,29	5747,0576	1,54	5875,0748	-1,41	5875,0872	-1,38
15,5	5794,5814	1,61	5794,7456	1,85	5923,9262	-1,03	5923,9411	-0,99
16,5	5845,3330	1,84	5845,5055	2,15	5975,9126	-0,67	5975,9302	-0,58
17,5	5899,1558	2,18	5899,3366	2,45	6031,0309	-0,18	6031,0515	-0,13
18,5	5956,0489	2,53	5956,2375	2,74	6089,2781	0,20	6089,3021	0,33
19,5	6016,0109	2,89	6016,2071	3,13	6150,6510	0,59	6150,6786	0,79
20,5	6079,0406	3,20	6079,2440	3,47	6215,1463	1,08	6215,1778	1,26
21,5	6145,1365	3,60	6145,3469	3,79	6282,7606	1,52	6282,7963	1,68
22,5	6214,2970	3,96	6214,5141	4,19	6353,4903	1,93	6353,5305	2,18
23,5	6286,5205	4,31	6286,7439	4,56	6427,3317	2,39	6427,3768	2,62
24,5	6361,8050	4,67	6362,0345	4,85	6504,2812	2,83	6504,3314	3,15
25,5	6440,1487	5,13	6440,3840	5,23	6584,3348	3,22	6584,3904	3,63
26,5	6521,5493	5,49	6521,7901	5,61	6667,4886	3,63	6667,5499	4,12
27,5	6606,0047	5,89	6606,2507	6,04	6753,7385	4,11	6753,8058	4,60
28,5	6693,5125	6,35	6693,7633	6,40	6843,0804	4,52	6843,1540	5,11
29,5	6784,0700	6,77	6784,3255	6,72	6935,5100	4,82	6935,5902	5,63
30,5	6877,6748	7,24	6877,9345	7,07	7031,0229	5,26	7031,1100	6,10
31,5	6974,3238	7,67	6974,5876	7,47	7129,6148	5,59	7129,7090	6,57
32,5	7074,0143	8,12	7074,2818	7,77	7231,2810	5,95	7231,3827	7,09
33,5	7176,7430	8,59	7177,0140	8,16	7336,0170	6,28	7336,1264	7,50
34,5	7282,5068	9,03	7282,7810	8,50	7443,8180	6,60	7443,9354	8,04
35,5	7391,3022	9,52	7391,5793	8,76	7554,6791	6,85	7554,8048	8,44

П р и м е ч а н и е. ΔE — разность уровней энергии из базы данных HITRAN и E_{calc} .

Список литературы

1. Sulakshina O.N., Borkov Yu.G. Critical evaluation of measured line positions of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ in $\text{X}^2\Pi$ state // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 209. P. 171–179.
2. Sulakshina O.N., Borkov Yu.G. Global modelling of the experimental energy levels and observed line positions: Dunham coefficients for the ground state of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ // Mol. Phys. 2018. V. 116. P. 3519–3529.
3. Борков Ю.Г., Сулакшина О.Н., Сердюков В.И., Синица Л.Н. Параметры спектральных линий колебательной полосы 3–0 для молекулы $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ в основном электронном состоянии // Оптика атмосф. и океана 2023. Т. 36, № 4. С. 251–256.
4. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 6. Компоненты озона новых циклов // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 4. С. 358–380.
5. Белан Б.Д. Озон в тропосфере. Томск: ИОА СО РАН, 2010. 488 с.
6. Gerard J.C. Satellite observations of the nitric oxide nightglow // Geophys. Res. Lett. 1975. V. 2. P. 179–182.
7. Bertaux J.-L., Leblanc F., Perrier S., Quemerais E., Koralev O., Dimarellis E., Reberac A., Forget F., Simon P.C., Stern S.A., Sandel B. and the SPICAM team[†]. Nightglow in the upper atmosphere of Mars and implications for atmospheric transport // Science. 2005. V. 307. P. 566–569.
8. Munoz A.G., Mills F.P., Piccioni G., Drossart P. From the cover: The near-infrared nitric oxide nightglow in the upper atmosphere of Venus // Proc. Natl. Acad. Sci. 2009. V. 106. P. 985–988.
9. Кузнецова В.Л., Соловьева А.Г. Оксид азота. Свойства, биологическая роль, механизмы действия // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 4. С. 462.
10. Hargreaves R.J., Gordon I.E., Rothman L.S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Lukashevskaya A.A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Müller H.S.P. Spectroscopic line parameters of NO, NO₂, and N₂O for the HITRAN database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 232. P. 35–53.
11. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hasenmüller R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., M.Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Cane E., Csaszar A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X.,
12. Dale R.M., Johns J.W.C., McKeller A.R.W., Riggan M. High-resolution laser magnetic resonance and infrared-radiofrequency double-resonance spectroscopy of NO and its isotopes near 5.4 μm // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 67. P. 440–458.
13. Amiot C., Basis R., Guelachvili G. Infrared study of the $\text{X}^2\Pi$ $v = 0, 1, 2$ levels of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Preliminary results on the $v = 0, 1$ levels of $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, and $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ // Can. J. Phys. 1978. V. 56. P. 251–265.
14. Freedman R., Nicholls R.W. Notes. Molecular constants for the $v'' = 0$ ($\text{X}^2\Pi$) and $v' = 0, 1$ ($A^2\Sigma^+$) levels of the NO molecule and its isotopes // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 83. P. 223–227.
15. Saleck A.H., Yamada K.M.T., Winnewisser G. Isotopic nitric oxide spectra and breakdown of the Born–Oppenheimer approximation // Mol. Phys. 1991. V. 72. P. 1135–1148.
16. Klisch E., Belov S.P., Schnieder R., Winnewisser G., Herbst E. Transitions between Hund's coupling cases for the $\text{X}^2\Pi$ state of NO // Mol. Phys. 1999. V. 97. P. 65–79.
17. Müller H.S.P., Kobayashi K., Takahashi K., Tomaru K., Matsushima F. Terahertz spectroscopy of N^{18}O and isotopic invariant fit of several nitric oxide isotopologs // J. Mol. Spectros. 2015. V. 310. P. 92–98.
18. Wong A., Yurchenko S.N., Bernath P., Holder S., Muller P., McConkey S., Tennyson J. ExoMol line list–XXI. Nitric Oxide (NO) // M. N. R. Astron. Soc. 2017. V. 470. P. 882–897.
19. Люлин О.М. Определение параметров спектральных линий из нескольких спектров поглощения с помощью программы MultiSpectrum Fitting // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 5. С. 408–416; Lyulin O.M. Determination of spectral line parameters from several absorption spectra with the MultiSpectrum Fitting Computer Code // Atmos. Ocean. Opt. 2015. V. 28, N 6. P. 487–495.
20. 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 HCl⁺ // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 294–318.

Yu.G. Borkov, O.N. Sulakshina, V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa. Analysis of $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ spectrum in the 5200–5500 cm⁻¹ infrared spectral region.

The absorption spectrum of $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ molecule in the 5200–5500 cm⁻¹ range was recorded for the first time using a Bruker IFS 125M Fourier spectrometer with a spectral resolution of 0.0056 cm⁻¹. The analysis of the spectrum made it possible to detect the vibrational-rotational lines of 3–0 band of the main transitions in $\text{X}^2\Pi$ electronic state of $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ molecule. For the main transitions $^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$, 102 line positions of Λ-doublet in three branches were registered. For 61 resolved doublets, the positions and relative intensities of each component of a doublet were determined. The maximum value of the rotational quantum number J was 29.5. The found experimental line positions in 3–0 band confirmed the calculated data given in HITRAN database. The frequencies of registered transitions, weighted in accordance with experimental uncertainties, have been processed, and the spectroscopic constants for the vibrational state $v = 3$ been determined. With the found spectroscopic constants, we predicted the rotational energy values up to $J = 35.5$ for the vibrational state $v = 3$ and, accordingly, the transition frequencies in 3–3 and 3–0 vibrational bands for $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ electronic states. The calculations performed showed agreement with the data given in HITRAN within the error specified in this database.