

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Образовательная программа магистратуры «Физика»



Дьячкова Ольга Олеговна

**Изучение волновых чисел спектральных линий молекулы N_2
в области 485-657 нм**

Выпускная квалификационная работа
на соискание академической степени магистра физики

Научный руководитель:
Доцент физического факультета СПбГУ,
Скобло Юрий Эдуардович

Рецензент:
Старший научный сотрудник, к. ф.-м. н.
Мельников Алексей Сергеевич

Санкт-Петербург
2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
I. Статистический анализ и сравнение всех ранее опубликованных экспериментальных данных о волновых числах спектральных линий молекулы H_2	9
1.1. Обзор литературы.....	9
1.2. Анализ самосогласованности данных работ по классической спектроскопии.....	16
1.2.1. Анализ внутренней согласованности данных, приведенных в работе Н.G.Gale, G.S. Monk and K.O. Lee, [39].	17
1.2.2. Анализ внутренней согласованности данных, приведенных в таблицах G.H.Dieke, [11].	23
1.3. Сравнение данных результатов всех известных нам публикаций с данными таблиц Dieke в диапазоне $1/\nu = 486\div 656$ нм.	26
1.4. Основные результаты сравнения и статистического анализа всех ранее опубликованных экспериментальных данных о волновых числах H_2	36
2. Экспериментальное исследование спектральных линий молекулы водорода в плазме низкого давления.	38
2.1. Общая проблема уширения.	38
2.2. Выбор параметров для описания спектра.	41
2.3. Оценка газовой температуры в исследуемой плазме.....	44
2.4. Описание экспериментальной установки.	46
2.5. Методика регистрации спектров.....	48
2.6. Экспериментальное сопоставление значений волновых чисел из различных работ. .	54
2.7. Статистический анализ экспериментального сопоставления всех данных о волновых числах ЭКВ переходов молекулы H_2 в области 599,21 - 637,63нм.	60
2.8. Результаты экспериментального сопоставления: регистрация длин волн в вакууме ЭКВ спектральных линий молекулы H_2	65
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	68
Список литературы:.....	71
Приложение 1: Влияние блендирования на смещение наблюдаемого контура спектральной линии.....	75
Приложение 2: Потенциальные кривые электронных состояний H_2	77
Приложение 3: Неточности и опечатки, найденные при анализе на внутреннюю согласованность для данных, приведенных в работе (Н.G.Gale, G.S. Monk and K.O. Lee) и таблицах G.H.Dieke.	79

Приложение 4. Длины волн в вакууме λ_{vac} , волновые числа ν , идентификации и пояснения к зарегистрированным в данной работе ЭКВ спектральным линиям молекулы H_2 82

Приложение 5. Атлас эмиссионного спектра молекулы водорода в области $\lambda_{vac} = 1/\nu = 599,21 - 637,63$ нм ($\nu=16688,52- 15683,14\text{см}^{-1}$) 114

ВВЕДЕНИЕ.

Настоящая работа посвящена анализу согласованности всех опубликованных к настоящему времени экспериментальных значений волновых чисел ν (см^{-1}) электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ или ровибронных) спектральных линий молекулы H_2 на участке в видимой области спектра от H_β до H_α .

Исследования спектров изотопологов молекулы водорода (в порядке возрастания приведенной массы H_2 , HD , HT , D_2 , DT , и T_2) имеют понятный общезначимый интерес. Молекула водорода - простейшая нейтральная двухатомная молекула. Она представляет собой квантовую систему из четырех частиц: два электрона в поле двух связанных ядер. Простота строения молекулы H_2 позволяет рассчитывать на высокую точность теоретического моделирования, а распространенность молекулярного водорода делает его исследование актуальным как с точки зрения фундаментальной науки, так и в плане использования сведений о молекуле H_2 в различных приложениях. Поэтому молекулярный водород является "пробным камнем" для множества теоретических моделей - начиная от проверки сохранения космологических констант в пространственно-временном континууме [1] до ультрабыстрой динамики молекул в сильных лазерных полях [2]. Кроме того, молекула водорода, как молекула самого распространенного вещества в наблюдаемой Вселенной, играет огромную роль в астрофизических исследованиях [3], технике и технологии: в частности, водород широко применяется в различных газоразрядных устройствах [4] и в диагностике многокомпонентной молекулярной плазмы [5, 6].

Получение наиболее точных экспериментальных данных о волновых числах ЭКВ переходов молекулы водорода было и остается важным на протяжении последних 100 лет, поскольку это единственный источник экспериментальной информации об энергетических характеристиках молекулы. Получение таких данных является естественным стимулом для разработки и тестирования новых методов квантовомеханических расчетов [7, 8, 9], а также для создания новых техник анализа и диагностики водородосодержащей низкотемпературной плазмы.

Несмотря на простоту строения молекулы, эмиссионный спектр H_2 является одним из сложнейших для интерпретации. Хотя первые закономерности в спектре H_2 были обнаружены еще в 1913 году [10], за более чем вековую историю исследования значительная часть спектральных линий, наблюдаемых в видимой области спектра, либо не

идентифицированы, либо их идентификация не является однозначно установленной¹. Например, в известных таблицах G. H. Dieke [11], представляющих собой наиболее полный набор экспериментальных значений волновых чисел молекулы H₂ (к концу 1960-ых гг.), в диапазоне длин волн λ_{vac} 486,271-656,460 нм (между двух наиболее ярких в видимой области спектра линий H _{α} и H _{β} атома водорода) из наблюдавшихся экспериментально 10402 линий идентифицировано только 3285, то есть порядка 30%.

Сложности при идентификации и интерпретации линий вызваны, прежде всего, особенностями картины эмиссионного спектра: так, ЭКВ спектральные линии, принадлежащие различным ветвям, полосам и даже системам полос, попадают в одни и те же области длин волн. В результате спектр не имеет характерной для молекул легко различимой полосатой структуры, а внешне выглядит как многолинейчатые спектры атомов. Для иллюстрации на рис. 1 представлен фрагмент зарегистрированного спектра H₂, содержащий Q-линии (2-2) полосы α -системы Фулхера ($d^3\Pi_u, v' = 2, \rightarrow a^3\Pi_g^+, v'' = 2$), широко используемой для измерения газовой температуры неравновесной плазмы [6, 12].

Видно, что на узком участке спектра (≈ 7 нм) располагается большое количество спектральных линий сильно различающихся по интенсивности (в 100 и более раз). Вследствие такой плотности спектра и значительного доплеровского уширения, контуры многих соседних линий накладываются друг на друга. Этот эффект, особенно выраженный в спектре наиболее легкого изотополога водорода H₂, принято называть блендированием (от англ. *blending* – смешивание, смешение). Блендирование соседних линий приводит к тому, что наблюдаемые максимумы интенсивностей смещены относительно истинного положения волновых чисел (или длин волн) этих ровибронных переходов. В результате измеряемое распределение интенсивности представляет собой свертку аппаратной функции спектрального прибора (аппаратного контура) и истинного распределения интенсивности конечного (но не известного экспериментатору) числа спектральных линий, контуры которых определяются условиями в плазме, и часто накладываются на контуры соседних линий. Влияние эффекта блендирования на смещение центра спектрального контура подробнее обсуждается в приложении 1.

¹ Под идентификацией спектральной линии здесь и далее будем понимать, как процесс установления пары ЭКВ-уровней, переходы между которыми обуславливают появление этой линии в спектре, так и соответствующее спектральное обозначение этой линии

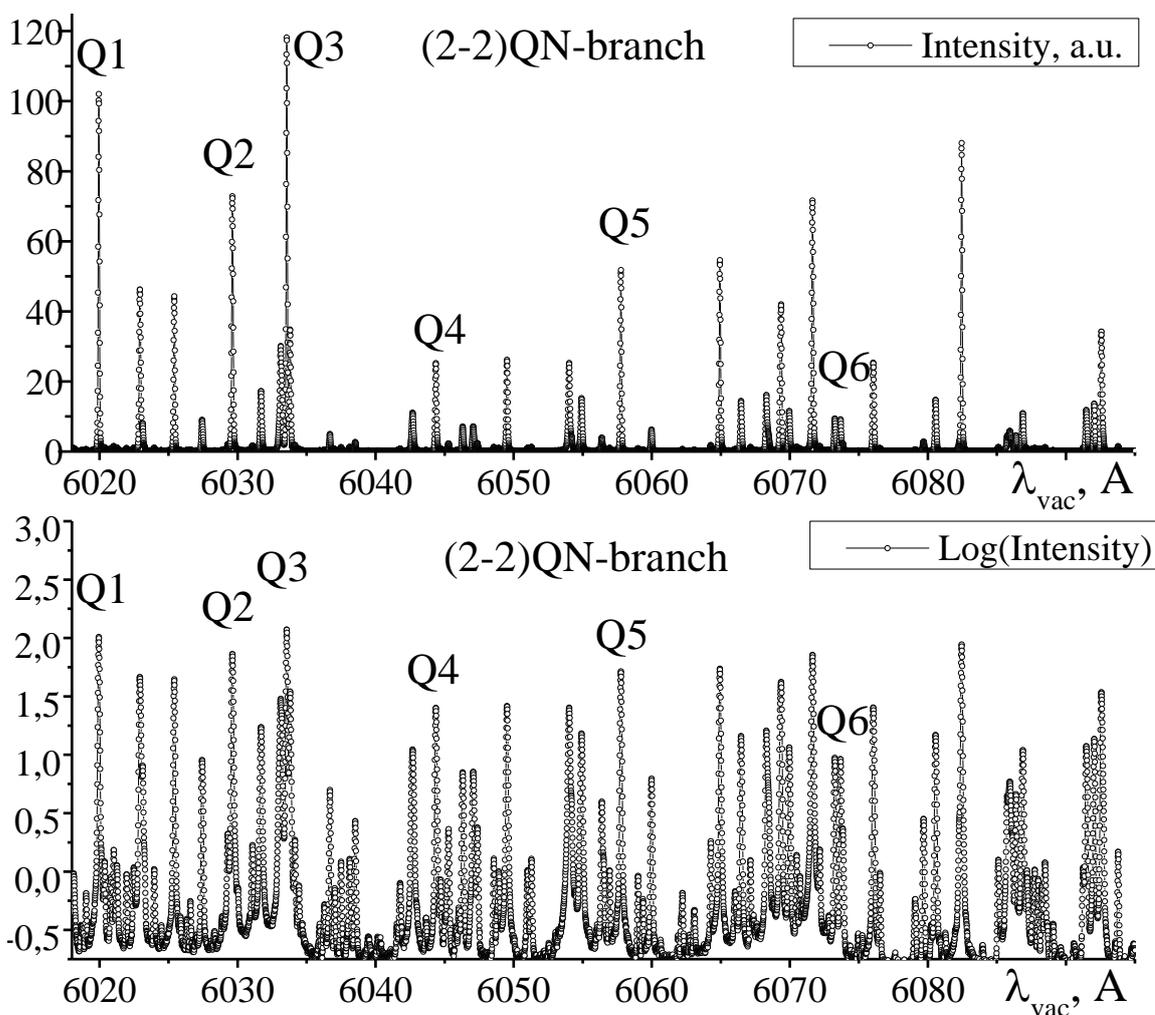


Рис. 1: Фрагмент зарегистрированного спектра молекулы H_2 . По горизонтали - длина волны в вакууме в ангстремах (\AA); по вертикали: *Сверху*: интенсивность свечения в относительных единицах; *снизу*: логарифм интенсивности.

Здесь уместно отметить еще два обстоятельства, которые наряду с блендированием затрудняют идентификацию спектральных линий молекулы H_2 . Это, во-первых, обусловленная легкостью ядер плохая применимость приближения Борна-Оппенгеймера, приводящая к резонансным и регулярным возмущениям положения ЭКВ линий в спектре, связанным с электронно-колебательным и электронно-вращательным взаимодействиями. Во-вторых, наличие спина ядер у гомоядерной молекулы приводит к известному эффекту чередования интенсивностей линий во вращательной структуре полос с четными и нечетными значениями вращательного квантового числа N полного углового момента молекулы без учета спинов электронов и ядер. Этот эффект хорошо виден на ярких линиях слабовозмущенных ветвей, имеющих регулярный характер (например, на линиях Q-ветви в верхней части Рис.1), но в сочетании с упомянутыми выше эффектами возмущения ЭКВ уровней он существенно затрудняет идентификацию слабых линий.

К сожалению, во всех известных нам работах по измерению волновых чисел ЭКВ спектральных линий молекулы H_2 деконволюция измеряемых распределений интенсивности (операция, обратная операции свертки) не проводилась, а, следовательно, положение ЭКВ линий определялось по положению наблюдаемых, т.е. смещенных, максимумов интенсивности. Это приводит к ошибкам, величина которых зависит от взаимного расположения блендрованных линий, ширины аппаратного контура (часто называемой спектральным разрешением – spectral resolution) и ширины спектральной линии в плазме (чаще всего обусловленной доплеровским уширением).² Для иллюстрации влияния эффекта блендрования на рис. 2 приведено моделирование зарегистрированного нами псевдодублета ($v' = 2, v'' = 2$) Q2 электронного перехода $i^3\Pi_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-$ ($\nu_1 = 16620,95$; $\nu_2 = 16620,79 \text{ см}^{-1}$).

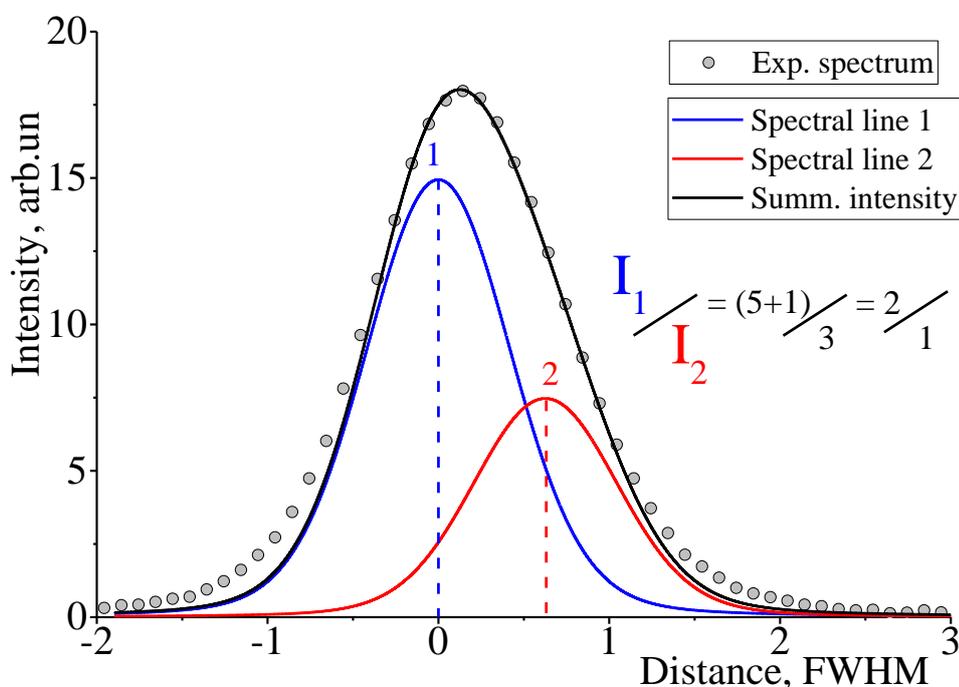


Рис. 2 Иллюстрация блендрования на примере псевдодублета (2-2)Q2 электронного перехода $i^3\Pi_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-$, здесь: точками - экспериментальные данные, соответствующие регистрируемой интенсивности; синей и красной кривыми- моделирование спектральных контуров 1 и 2, черной кривой - их сумма (черным). Пунктирными линиями выделены центры контуров 1 и 2, соответствующие ν_1 и ν_2 .

Видно, что наблюдаемое распределение интенсивности представляет собой один несимметричный контур, максимум которого ("центр тяжести") сдвинут относительно центра более яркой линии, а слабая линия не видна вообще. Без проведения деконволюции, найденное по наблюдаемому положению максимума значение волнового числа не будет отвечать ровибронному переходу ни для одной из этих спектральных линий.

² Исключением являются работы, в которых используются субдоплеровские лазерные методики.

Деконволюция - это обратная задача (во входном канале используется интегральная характеристика – распределение интенсивности, а в выходном - характеристики объекта, входящие в подынтегральное выражение теоретической модели), относящаяся к классу некорректно поставленных задач: используются экспериментальные данные, которые отягощены погрешностью измерений и имеют ограниченную информационную содержательность по отношению к искомым параметрам модели - характеристикам объекта исследования. Однако в благоприятных ситуациях современные численные методы позволяют находить решение таких задач, используя мощности даже обычных персональных компьютеров.

В настоящей работе деконволюция измеряемого распределения интенсивности состоит не только в исключении вклада аппаратного уширения спектрального прибора, но и в разложении этого распределения на сумму конечного числа спектральных линий. Эта процедура производится методом условной оптимизации, основанном (в соответствие с принципом максимального правдоподобия) на минимизации среднеквадратичного отклонения измеренного и синтезируемого модельного распределений интенсивности в многомерном пространстве параметров теоретической модели, при соблюдении некоторых условий, накладываемых экспериментатором. При использовании корректной модели и достаточно большой информационной содержательности экспериментальных данных, этот подход к проблеме, предложенный и развитый в работах [13 - 17], позволяет определять положение центров спектральных линий с учетом вклада не только аппаратного, но доплеровского уширения в формирование регистрируемого в эксперименте контура линии. Поэтому в работе [17] эта методика названа “sub-Doppler high-resolution spectroscopy”.

Экспериментальные значения волновых чисел ЭКВ линий H_2 , полученные до конца 1960-ых годов, обсуждались в работах [11, 18]. Позднее в нескольких публикациях появились весьма фрагментарные данные для отдельных полос и групп линий, полученные различными методами лазерной [19 - 24] и Фурье- [25 - 28] спектроскопий. Однако, глобальное сопоставление и анализ всех имеющихся к настоящему времени данных по эмиссионному спектру молекулы водорода еще не проводился, а имеющиеся данные по идентификации ЭКВ линий нельзя с уверенностью считать однозначными.

Первоначально цель настоящей работы состояла в том, чтобы собрать все опубликованные к настоящему времени экспериментальные значения волновых чисел ЭКВ переходов молекулы H_2 и провести их статистический анализ для установления точности

имеющихся данных о простейшей нейтральной двухатомной молекуле. Однако наши первые предварительные исследования по этой тематике [29, 30] показали, что прямое сравнение данных разных авторов затруднено отсутствием деконволюции измеряемых спектров, блендированием соседних спектральных линий и крайней фрагментарностью большинства работ.

Поэтому было предложено сравнивать данные различных публикаций не только между собой в статистическом анализе, но и экспериментально по их отношению к дисперсионной кривой спектрометра достаточно большой разрешающей силы. Это ненаблюдаемая непосредственно, но реально существующая гладкая зависимость длины волны $1/\nu$ от координаты по направлению дисперсии в фокальной плоскости прибора. При достаточно большом фокусном расстоянии для малых участков спектра она близка к линейной и может быть аппроксимирована полиномом невысокой степени [17, 31].

Таким образом, цель настоящей работы состояла в том, чтобы изучить обе описанные выше возможности выяснения согласованности и точности опубликованных данных разных авторов: статистический анализ и эксперимент.

Для статистического анализа была выбрана ограниченная часть спектра в видимой области, заключенная между двумя яркими (и легко распознаваемыми на фоне молекулярного спектра) линиями атомарного водорода: область от H_β до H_α , $\lambda_{vac} = 1/\nu = 486,271 - 656,460$ нм ($\nu = 20564.67 - 15233.21$ см⁻¹). Для экспериментального изучения был взят хотя и более узкий, но содержащий диспропорционально большее количество данных о ЭКВ волновых числах участок спектра $\lambda_{vac} = 1/\nu = 599,21 - 637,63$ нм ($\nu = 16688,52 - 15683,14$ см⁻¹). В этой области, в частности, расположены головы Q-ветвей первых 4-х диагональных полос α -системы Фулхера (электронный переход $1s\sigma 3p\pi d^3\Pi_u^- \rightarrow 1s\sigma 2s\sigma a^3\Sigma_g^+$) - самой яркой в красной области спектра системы полос, линии Q-ветвей которой являются легко различимыми в спектрах изотопологов молекулы водорода (см. выше Рис. 1). В настоящее время эти линии наиболее широко применяются в диагностике ионизованных газов и плазмы, содержащих водород и дейтерий [5].

I. Статистический анализ и сравнение всех ранее опубликованных экспериментальных данных о волновых числах спектральных линий молекулы H₂

1.1. Обзор литературы.

Для описания молекулярных состояний водорода широкое распространение получили обозначения, приведенные в [32, 33] в виде

$$N^{1,3}\Lambda_{\sigma}^{\pm}, \nu_{\Lambda}$$

где N - эффективное главное квантовое число (часто заменяется латинскими буквами, заглавными для синглетных, прописными для триплетных состояний), Λ - квантовое число проекции электронного орбитального момента в направлении линии, соединяющей ядра молекулы водорода (межатомную ось); σ обозначает четность (g) или нечетность (u) электронных волновых функций при обращении через центр инверсии молекулы, + или - означает четность/нечетность при обращении через плоскость, содержащую межатомную ось; ν_{Λ} — квантовое колебательное число электронно-возбужденного состояния; верхние индексы 1 и 3 мультиплетность $2S+1$ электронного состояния (S — квантовое число полного спина молекулы водорода). Некоторые более ранние работы [34, 11, 18] использовали другие обозначения, более поздние работы часто при обозначении взаимодействующих электронных состояний ограничиваются только буквой, соответствующей N. Для удобства в табл.1 приведены соотношения между обозначениями электронных состояний, используемыми в рассматриваемых ниже публикациях.

Спектр излучения молекулы H₂ обусловлен синглет-синглетными и триплет-триплетными переходами³. Для рибивронных переходов обозначения, использованные в настоящей работе, формируются следующим образом: краткие обозначения взаимодействующих электронных состояний (EL или el, с указанием \pm симметрии), затем колебательные квантовые числа ν верхнего и нижнего состояний через дефис в круглых скобках ($\nu' - \nu''$) и обозначение ветви P, Q или R, за которым следует вращательное квантовое число N'' нижнего ЭКВ состояния. Т.е., к примеру, запись $i^+ c - (2-3)Q2$ соответствует рибивронному переходу $i^3\Pi_g^+, \nu' = 2 \rightarrow c^3\Pi_u^-, \nu'' = 3; N' = N'' = 2$.

³ Для иллюстрации энергетического строения молекулы H₂ потенциальные кривые электронных состояний представлены в приложении 2.

Табл.1: Соотношения между обозначениями электронных состояний, используемыми в рассматриваемых работах.

Синглетные состояния				Триплетные состояния					
Электронное состояние	Обозначения			Электронное состояние	Обозначения				
	N	Краткое	в [11]		в [34]	n	Краткое	в [11]	в[34]
$N^1\Sigma_g^+$	1	X, ground	1A		$n^3\Sigma_g^+$	1	a	2a	$2s^3\Sigma$
	2	EF	2A, 2K	$2s^1\Sigma, Q$		2	h	3a	$3s^3\Sigma$
	3	GK	3D, 3K, Z	$3d^1\Sigma, 3^1K$		3	g	3d	$3d^3\Sigma$
	4	HH	3A	$3s^1\Sigma, 3^1O$					
	5	P	4D						
	6	O	4A	4^1O					
$N^1\Sigma_u^+$	1	B	2B	$2p^1\Sigma$	$n^3\Sigma_u^+$	1	b, rep	2b	$2p^3\Sigma$
	2	B'	3B	$3p^1\Sigma$		2	e	3b	$3p^3\Sigma$
	3	B''B (B''Bbar)	4B			3	f	4b	
$N^1\Pi_g$	1	I	3E	$3d^1\Pi, L$	$n^3\Pi_g$	1	i	3e	$3d^3\Pi$
	2	R	4E	$4d^1\Pi, N$		2	r	4e	
						3	w		
$N^1\Pi_u$	1	C	2C	$2p^1\Pi$	$n^3\Pi_g$	1	c	2c	$2p^3\Pi$
	2	D	3C	$3p^1\Pi$		2	d	3c	$3p^3\Pi$
	3	V	4C			3	k	4c	
	4	D'							
$N^1\Delta_g$	1	J	3F	M	$n^3\Delta_g$	1	j	3f	$3d^3\Delta$
	2	S	4F			2	s	4f	

Для молекулы водорода опубликован атлас для части ВУФ-области спектра [35], и существует атлас дуговой водородной газоразрядной лампы ДВС-25 в диапазоне 320-1100 нм[36], однако последний носит крайне технический характер: в нем указаны только длины волн в воздухе для наблюдаемых "пиков", без каких-либо других данных. В обзорной статье[37, 38], посвященной диагностике возбужденных частиц в водородной плазме, приведен собранный из различных источников набор из 122 линий в диапазоне $\lambda_{air} = 601-627$ нм с указанием идентификации (не всегда однозначной), однако в видимой области спектра, наиболее удобной для экспериментального исследования и наиболее часто используемой в практической спектроскопии, достоверный атлас спектра молекулы H_2 отсутствует в известной автору литературе. Кроме того, отсутствует и информация о самосогласованности существующих экспериментальных данных.

На данный момент, данные об экспериментально полученных значениях волновых чисел (на уровне точности, лучше, чем $0,1\text{см}^{-1}$) молекулы H_2 , содержатся в 12 работах[11, 19 - 26, 28, 34, 39]. Из них 3 принадлежат к работам по классической спектроскопии (с помощью длиннофокусных спектрографов [11], скрещенных с эталоном Фабри-Перо [11, 39] и эшеломом [34]), 6 - по лазерной спектроскопии[19 - 24], и 3 использовали Фурье-спектрометры при регистрации[25, 26, 28]. Краткая информация об этих работах представлена в табл. 2.

Табл.2: Публикации, содержащие экспериментально полученные значения волновых чисел ν ЭКВ-переходов молекулы H_2 в рассматриваемом диапазоне от H_β до H_α , их обозначения на графиках и комментарии.

Cit.	Experiment	Wavenumber accuracy $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	N линий	Transitions	Commentary
[39]	Classical	0,03 - 0,05 0,01 для интерф.	1253	--	см. параграф 1.2.1.
[34]	Classical	0,003 - 0,08	383	для 256	Сравнение с [39]
[11]	Classical	0,01-0,02	9798	для 3298	см.параграф 1.2.2
[19]	Laser (DFLS)	0,01	14	h, g, i, j \rightarrow c	сравнение с [11] и [34]
[26]	FTIR	data: 0,005, resolution: 0,05-0,08	76	h, g, i ⁽⁺⁾ , j \rightarrow c ⁽⁺⁾ GK, I \rightarrow B	-
[25]	FTIR (DFLS)	resolution: 0,1, data: ~0.005	262 (256 без повторов)	h, g, i, j \rightarrow c	-
[20]	Laser, (DFLS)	0,002-0,006	99	h, g, i, j \rightarrow c ⁻	Сравнение с [11], [19], [25]
[21]	Laser (DRLE)	resolution: 0,08	29	EF, GK, HH, I [±] \rightarrow B	-
[22]	Laser (DRLE)	0,05	48	EF, GK, HH, I [±] , J [±] \rightarrow B	-
[23]	Laser (DRLE)	0,05	50	EF, HH, I [±] , J [±] \rightarrow B	-
[24]	Laser (DRLE)	0,004	16	EF, GK, HH, I, J \rightarrow B	Сравнение с [22]
[28]	FTIR	levels: 0,001, resolution: 0,02-0,2	949 (905 без повторов)	EF, GK, HH, I, J \rightarrow B GK, HH, I, J \rightarrow C, D', B' \rightarrow EF	-

Работа [39] является первым в своем роде подробным исследованием спектра именно молекулы H_2 . Так как в публикации содержатся данные о ярких линиях в видимом диапазоне, она до сих пор используется исследователями для определения принадлежности излучения к эмиссионному спектру молекулы водорода[40]. Для каждой линии авторы приводят пары значений ($\lambda_{\text{air}}, \nu$); где λ_{air} получены экспериментально, и из них рассчитаны волновые числа ν . Для интересующего нас диапазона ($\nu = 20564.67 - 15233.21\text{cm}^{-1}$) в этой публикации приведены значения для 1253 линий молекулы H_2 . Из них 68 линий были зарегистрированы при помощи интерферометра Фабри-Перо, скрещенного с дифракционным спектрографом, в качестве "реперов" были использованы спектральные линии атома неона. По оценке авторов, величина ошибки измерений $\Delta\lambda_{\text{air}}$ (по современной

терминологии – неопределенность результатов измерений) составляет $0,0012 \div 0,0035 \text{ \AA}$. Для регистрации остальных 1185 линий использовался 21-футовый спектрограф, собранный по схеме Роуланда, с дисперсией $2,63 \text{ \AA/мм}$ в первом порядке. Его реальная разрешающая сила была ограничена в основном Допплеровским уширением линий, и в первом порядке составляла примерно 45000. Значения длин волн линий были найдены интерполяцией данных о ярких линиях H_2 , измеренных интерферометрически. Там, где этого было недостаточно, в качестве эталонного использовался спектр железа. Неопределенность измеренных длин волн линий, найденных таким способом, оценена авторами как "менее $0,01 \text{ \AA}$ в среднем" ($\sim 0.05\text{-}0.03 \text{ см}^{-1}$) для большинства линий.

О реальной точности приведенных в [39] экспериментальных данных судить трудно. В итоговых таблицах все длины волн и волновые числа линий приведены с 7-ю значащими цифрами (до $0,001 \text{ \AA}$ и $0,01 \text{ см}^{-1}$), но неопределенности подавляющего большинства линий никак не показаны. Результаты, полученные интерференционным методом помечены звездочками (by asterisks), и небольшое число данных снабжено индексами a и b (неопределенности $0,01\text{-}0,02 \text{ \AA}$ и $0,02\text{-}0,03 \text{ \AA}$ соответственно)⁴.

Авторы работы [34] в своей статье представили значения волновых чисел для 383 линий. Данные об эмиссионном спектре были зарегистрированы с помощью отражательного эшелона Майкельсона, скрещенного со спектрографом типа Литтров, помещенного в вакуумную камеру. В качестве стандартов были использованы красная линия кадмия и спектр аргона. По мнению авторов, неопределенность при определении ν составляет порядка $0,002\text{-}0,008 \text{ см}^{-1}$. В работе также было проведено сравнение полученных ими значений волновых чисел с данными из [39], и отмечено систематическое отличие в $0,03 \text{ см}^{-1}$ на отрезке $15500\text{-}16600 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{\text{vac}} = 645,2\text{-}602,4 \text{ нм}$), объясняемое авторами [FR] частично возможным блендированием близко расположенных линий, частично - разными используемыми формулами для показателя преломления воздуха.

Таблицы G.H.Dieke [11], представляют собой наиболее полный набор экспериментальных значений волновых чисел ЭКВ линий в видимой области оптического спектра H_2 . Они основаны на многих десятилетиях оригинальных исследований (с помощью длиннофокусных спектрометров и интерферометров) и пристального анализа всех экспериментальных данных, опубликованных до начала 1960-х годов [18], включая две публикации выше [34, 39].

⁴ В следующем параграфе проведена оценка самосогласованности этих данных, которая позволяет получить более полное представление о точности приведенных в публикации [39] значений.

В интересующем нас участке спектра (от H_{β} до H_{α} , $\nu = 20564,67 - 15233,21 \text{ см}^{-1}$) в таблицах G.H.Dieke представлены данные о 9798 спектральных линиях. Для каждой линии приводятся три величины: длина волны в максимуме интенсивности λ_{air} , соответствующее значение длины волн в вакууме λ_{vac} и волновое число ν . Длины волн приведены в ангстремах с тремя значащими цифрами после запятой, а волновые числа в см^{-1} с двумя значащими цифрами после запятой. Говоря о точности представленных значений, Н. М. Crosswhite указывает неопределенность волновых чисел ν как "несколько сотых см^{-1} ", однако в [18] автор отмечает, что точность данных составляет "0,01-0,02 см^{-1} для всех линий, за исключением сильно смешанных или аномально уширенных".

Для регистрации линий в рассматриваемом нами диапазоне был использован 21-футовый (~6, 2м) дифракционный спектрограф, собранный по схеме Пашена, с решеткой 1180штр/мм, использованной в первом порядке. Величина дисперсии указана как 1,25Å/мм, а предел разрешения как 0,1 см^{-1} , однако авторы отмечают, что реальная разрешающая сила была ограничена не разрешающей способностью спектральных приборов, а шириной спектральных линий H_2 .

Для наилучшей возможной регистрации и упрощения дальнейшей идентификации, параметры получения эмиссионного спектра варьировались исследователями как:

I: СВЧ разряд низкого давления 0.1-0.2 Торр с охлаждением разрядной трубки жидким азотом при $T=77\text{K}$ для получения меньших ширин спектральных контуров, и, следовательно, уменьшения эффекта блендирования линий;

II: Мощный микроволновый разряд при давлении 1 Торр для получения максимальных интенсивностей для регистрации наибольшего числа линий;

III: Безэлектродный разряд высокой мощности с добавлением 80 Торр гелия для уменьшения заселенности высоких колебательных уровней.

В таблицах не указано, при каких экспериментальных условиях получено то или иное значение, однако приведены глазомерные оценки интенсивности для линий в разных условиях (в логарифм. масштабе). Для некоторых линий так же приведены интенсивности, полученные с помощью фотоэлектрического элемента при использовании низкотемпературного режима.

В работе [19] для измерения тонкой структуры ЭКВ линий H_2 , излучаемых при переходах из 3s, 3d комплекса электронных состояний ($h, g, i, j \rightarrow c$, см. Табл. I), впервые был применен метод суб-доплеровской лазерной спектроскопии (DFLS), позволяющий разрешить тонкую и сверхтонкую структуру. В работе приведены значения самой яркой из компонент линии, точность полученных данных авторами оценивается как примерно 0,01

см⁻¹. Всего приведены волновые числа 15 ровибронных переходов. Проведено сравнение с данными волновых чисел из работ [11] и [34].

Сравнивая с волновыми числами из [11], где не была разрешена тонкая структура линий, авторы отмечают, что между положением самой яркой компоненты и взвешенным центром линии существует сдвиг порядка 0,07см⁻¹, поэтому различия данных должны наблюдаться. Учитывая это, авторы утверждают, что в среднем их данные согласуются с [11] на уровне 0,15см⁻¹ - порядка "величины доплеровского уширения". Есть сильное отличие (0,77см⁻¹) для одной из компонент, но это объясняется (как и в [34]), что это связано с неточной идентификацией линий. При сравнении с [34] отмечено, что в их работе разрешено только 2 компоненты (псевдодублет), а не три, и это может объяснять величину разностей.

Публикация [25] посвящена изучению триплетного 3s,3d-комплекса электронных состояний (h, g, i, j → c переходы) в разряде низкого давления (~0,0001Торр)с использованием Фурье-спектроскопии. В интервале 15589-17855см⁻¹ в работе содержится 262 значения волновых чисел молекулы Н₂, однако среди них встречаются повторы: 4 значения повторяются дважды, одно - трижды. Авторы не обсуждают проведение деконволюции регистрируемого спектра, и не проводят сравнение значений волновых чисел, хотя упоминают, что опирались на данные [11] для поиска линий и первичной идентификации. Разрешающая способность установки указана как 0,1 см⁻¹, однако в итоговых таблицах значения волновых чисел ЭКВ линий указаны с 8-мью значащими цифрами, включая тысячные см⁻¹ (что равносильно неопределенности 0,005 см⁻¹). Если разрешение прибора принять за оценку неопределенности полученных в работе волновых чисел, то для исследуемого диапазона неопределенность обратных волновых чисел составляет $\Delta\lambda \approx (0,024 - 0,032) \text{ \AA}$.

Авторы работы [26] для улучшения разрешения использовали InSb детектор совместно с Фурье-спектрометром (FTIR), в качестве стандартов использовался спектр Ar. Точность полученных ЭКВ волновых чисел и термов оценивается как 0,005см⁻¹, хотя спектральное разрешение прибора составляло 0,05-0,08см⁻¹ в видимом и инфракрасном диапазоне, что соответствует $\Delta\lambda \approx (0,015 - 0,012) \text{ \AA}$. В приложении к публикации представлены 76 спектральных линий в диапазоне от Н_β до Н_α.

Статья [20] посвящена изучению триплетных 3s, 3d состояний молекулы водорода с применением метода лазерной спектроскопии. Авторы показывают, что разрешающей способности их установки достаточно для регистрации тонкой и сверхтонкой структуры

линий, однако приводят только значения центроид линий, оценивая их точность как $0,002-0,006\text{см}^{-1}$. Всего в рассматриваемом интервале в публикации приведены значения волновых чисел для 99-ти ЭКВ переходов. В работе проведено сравнение со значениями волновых чисел из [11, 25, 19]. Авторы утверждают, что с первыми двумя работами данные согласуются хорошо, «за несколькими исключениями», с величинами отклонений в пределах $0,02\text{см}^{-1}$. Данные в [19] в среднем больше на $0,05\text{см}^{-1}$, что авторы объясняют тем, что в той работе даны значения самой яркой компоненты линий, а не центроиды.

Серия работ по лазерной спектроскопии [21-23] посвящена изучению высоко расположенных синглетных состояний герада-симметрии с помощью двойного резонансного возбуждения (Double-Resonance Laser Excitation, DRLE). [22] содержит данные для 48 спектральных линий, точность которых оценивается как $0,05\text{см}^{-1}$. В [21] представлены значения 29 ЭКВ спектральных линий, неопределенность для которых не указана, однако для зондирующего лазерного импульса указана $\Delta\nu\sim 0,08\text{см}^{-1}$; и [23] включает значения волновых чисел для 50 переходов, с величиной неопределенности порядка $0,05\text{см}^{-1}$. Для всех трех работ было проведено некоторое сравнение значений, полученных ими ЭКВ-уровней с данными других публикаций (в частности, с работами [11, 18]), но не волновых чисел.

Используя аналогичную с [22] схему возбуждения уровней, [24] посвящена исследованию электронных состояний g-симметрии (EF, GK, I и J) с применением DRLE. Авторы приводят значения 16 зарегистрированных ими ЭКВ переходов, с величиной неопределенности порядка $0,003\text{см}^{-1}$. Для 14 из них проведено сравнение со значениями ν из [22], которое показало, что данные в среднем согласуются на уровне $0,03\text{см}^{-1}$, однако есть систематический сдвиг для волновых чисел из [22] в меньшую сторону. Авторы объясняют это расхождение большой шириной импульса зондирующего лазера в [22] по сравнению с используемой ими.

Одной из последних работ по изучению спектра водорода является статья [28], где исследуется 9 синглетных электронных состояний молекулы H_2 . Для возбуждения уровней поток водорода (с малыми примесями CO и Ar, использовавшимися в качестве реперов) был направлен сквозь микроволновый разряд. Измерение спектра было проведено с помощью Фурье-спектрометра⁵. Данные о волновых числах разделены на две части –

⁵ Фурье-спектр, изучавшийся в этой работе, был получен этим коллективом авторов ранее в работе [27], которая посвящена исследованию триплетных термов H_2 . Волновые числа из этой работы не были опубликованы, но указаны как "предоставляемые по требованию". К сожалению, несмотря на все попытки связаться с авторами, нам не удалось их получить.

данные, полученные экспериментально и рассчитанные, как разности ЭКВ уровней, найденных методом комбинационных разностей. В качестве эталонного были зарегистрированы спектры CO и Ar. Точность полученных значений ЭКВ уровней оценивается как $0,0001\text{см}^{-1}$, однако большинство экспериментальных данных было получено при разрешении от $0,02\text{см}^{-1}$ в ИК до $0,2\text{ см}^{-1}$ в фиолетовой области, что отвечает неопределенности значений обратных волновых чисел приблизительно $0,03\text{-}0,008\text{\AA}$ в рассматриваемом нами диапазоне. Такая высокая оценка точности (малое значение неопределенности) значений уровней, по-видимому, получена формально при усреднении большого количества комбинационных разностей и подсчета ошибки среднего. По нашему мнению, она не имеет физического смысла, поскольку эта неопределенность существенно меньше тонкой и сверхтонкой структуры ЭКВ уровней, наблюдавшихся экспериментально. Для интересующего нас отрезка от H_β до H_α в этой работе содержится 949 экспериментально полученных значения волновых чисел, однако среди них есть 41 повтор: для 38 линий указана повторная идентификация, для 3х - тройная идентификация; т.е. при расчете значений термов некоторые переходы учитывались дважды или трижды, что еще раз ставит под сомнение заявленную точность полученных уровней. Авторы провели некоторое сравнение значений полученных ими ЭКВ-уровней с данными других публикаций, но не волновых чисел.

1.2. Анализ самосогласованности данных работ по классической спектроскопии.

Работы [11, 39] являются опорными для спектроскопии молекулы водорода в видимом диапазоне. Многие последующие экспериментальные [19, 20, 25, 28] и теоретические [9, 41, 42] исследования опирались на данные в таблице [11] для идентификации и поиска линий в спектре. Более раннюю публикацию [39] тоже можно считать ключевой в данной области исследований, и она до сих пор используется для работы со спектром молекулы водорода, хотя и авторы, и более поздние публикации [11, 34] отмечали расхождение для некоторых зарегистрированных значений длин волн.

До сих пор в литературе не было проведено исследования точности и самосогласованности значений, приведенных в этих публикациях. Чтобы попытаться оценить достоверность значений длин волн в воздухе и волновых чисел в [11, 29], автор

настоящей работы предлагают обратить внимание на хорошо известные выражения, связывающие величины λ_{air} , λ_{vac} (Å) и ν (см⁻¹):

$$\nu = 1 \cdot 10^8 / \lambda_{vac}, \quad (1)$$

$$\lambda_{vac} = \lambda_{air} \cdot n(\lambda_{air}), \quad (2)$$

отсюда

$$\lambda_{vac} - \lambda_{air} = 10^8 / \nu - \lambda_{air} = (n(\lambda_{air}) - 1) \lambda_{air} \quad (3)$$

показатель преломления $n(\lambda_{air})$ может быть аппроксимирован полиномиальным рядом Коши[43]:

$$n_i(\lambda_{air}) - 1 = A_0 + B / (\lambda_{air})^2 + C / (\lambda_{air})^4 + \dots \quad (4)$$

таким образом

$$10^8 / \nu - \lambda_{air} = \lambda_{air} * (A_0 + B / (\lambda_{air})^2 + C / (\lambda_{air})^4 + \dots) \quad (5)$$

Используя выражения (1) и (4), мы можем оценить согласованность пар значений (λ_{air} , ν) приведенных в [11, 39], с помощью зависимости (5). Зависимость показателя преломления $n_i(\lambda_{air})$ является заведомо монотонной гладкой функцией, как и рассматриваемая нами в дальнейшем зависимость (5). Следовательно, любое значительное отклонение от нее экспериментальных данных является следствием или некорректного перевода из длин волн в воздухе в длины волн в вакууме ($\lambda_{air} \rightarrow \lambda_{vac}$), или арифметических ошибок при переходе к волновым числам ($\nu = 10^8 / \lambda_{vac}$), или содержащихся в опубликованных значениях λ_{air} и ν опечатках.

1.2.1. Анализ внутренней согласованности данных, приведенных в работе H.G.Gale, G.S. Monk and K.O. Lee, [39].

Для того, чтобы провести такую оценку согласованности, авторами данной работы были оцифрованы значения длин волн и волновых чисел из [39] в рассматриваемом диапазоне длин волн: всего для интервала ($\nu = 20564,67 - 15233,2 \text{ см}^{-1}$) в работе представлено 1253 пары значений (λ_{air} , ν).

Еще на этапе проверки корректности оцифровки значений из [39] нами были замечены иррегулярности в приведенных числах, которые являются очевидными

Как видно из таблицы 3б, неопределенности второго и третьего коэффициентов (В и С) того же порядка, что и сами коэффициенты. Кроме того, стандартное отклонение (SD) практически не отличается от полученного при использовании двухчленной аппроксимации: это показывает, что введение дополнительного параметра не повлияло на точность описания зависимости.

Следовательно, целесообразно признать трехчленную аппроксимацию избыточной для описания проанализированного набора данных. В дальнейшем, обращаясь к выражению (5), будем подразумевать именно двухчленную форму:

$$10^8/\nu - \lambda_{air} = \lambda_{air} * (A_0 + B /(\lambda_{air})^2) \quad (5.1)$$

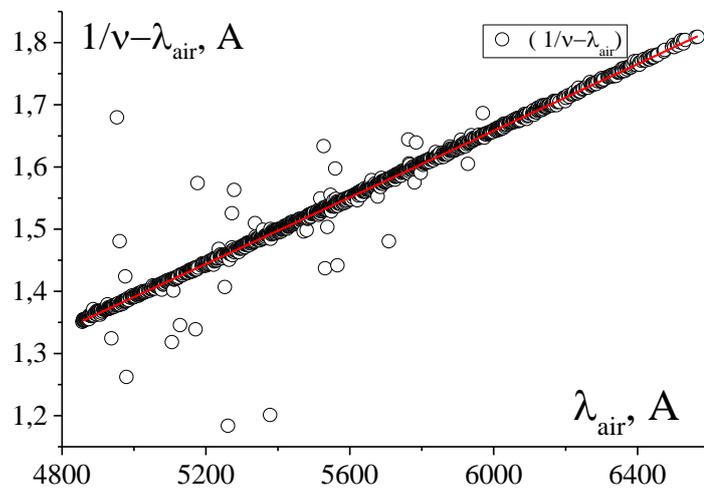


Рис. 4. Зависимость от λ_{air} разностей $(1/\nu - \lambda_{air})$, рассчитанных по данным работы [39]. Красной кривой показана аппроксимация этой зависимости с помощью выражения (5).

На рис. 4 видно, что очень для многих линий их характеристики находятся в прямом противоречии с заведомо монотонной и гладкой зависимостью (5.1), которая обязательна для этих величин. Более наглядно это можно проиллюстрировать с помощью отклонений аппроксимируемых значений от кривой (рис.5. а.) и соответствующей вероятностному распределению этих отклонений кумулятивной функции (Рис. 5.б):

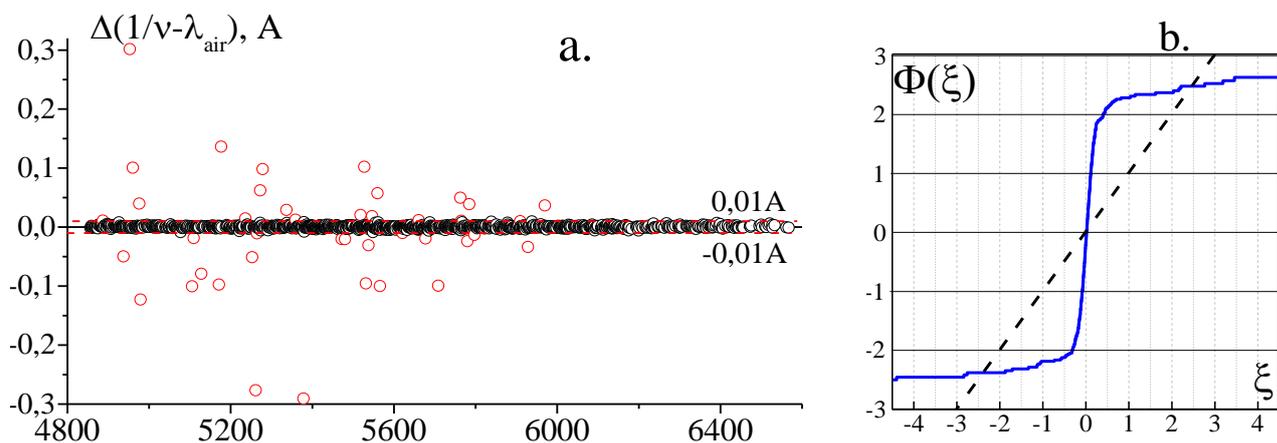


Рис. 5.а. отклонения значений разности $(1/v - \lambda_{\text{air}})$ от кривой (5), для каждой зарегистрированной в работе [39] спектральной линии. Красными точками - те отклонения, которые по модулю превышают значение $0,01 \text{ \AA}$.

б: Кумулятивная функция распределения отклонений. Пунктир соответствует нормальному (Гауссову) распределению, а ломанная – наблюдаемому распределению отклонений.

Как и на рис. 4, так на рис. 5, из 1236 линий, оставшихся в рассмотрении, большая часть пар $(\lambda_{\text{air}}, v)$ согласуется между собой на уровне $0,01 \text{ \AA}$ - уровне неопределенности, указанным авторами как "в среднем". Однако существует 38 линий с явно несогласованными значениями λ_{air} и v (помечены красным на рис.5а), для которых величина отклонений Δ более $0,01 \text{ \AA}$.

Стоит еще раз отметить, что несогласованность значений $(\lambda_{\text{air}}, v)$ связана не с физической стороной эксперимента, а с последующими вычислениями или неточностями при переносе данных, и их величина должна быть или много меньше указанной погрешности, или оговорена в тексте и включена в нее. Однако для этих 38 линий величина только лишь ошибки, связанной с переводом из λ_{air} в v , превосходит значение точности, данное авторами. Эти "сомнительные" пары значений вынесены в колонки 1 и 2 табл.2 прил.3 для λ_{air} и v соответственно.

После исключения 38 из 1236 пар значений $(\lambda_{\text{air}}, v)$, представленных в [39], была проведена повторная аппроксимация данных зависимостью (5). Результаты представлены на рис.6; величины коэффициентов для второй итерации и соответствующие ей отклонения представлены в табл.4.

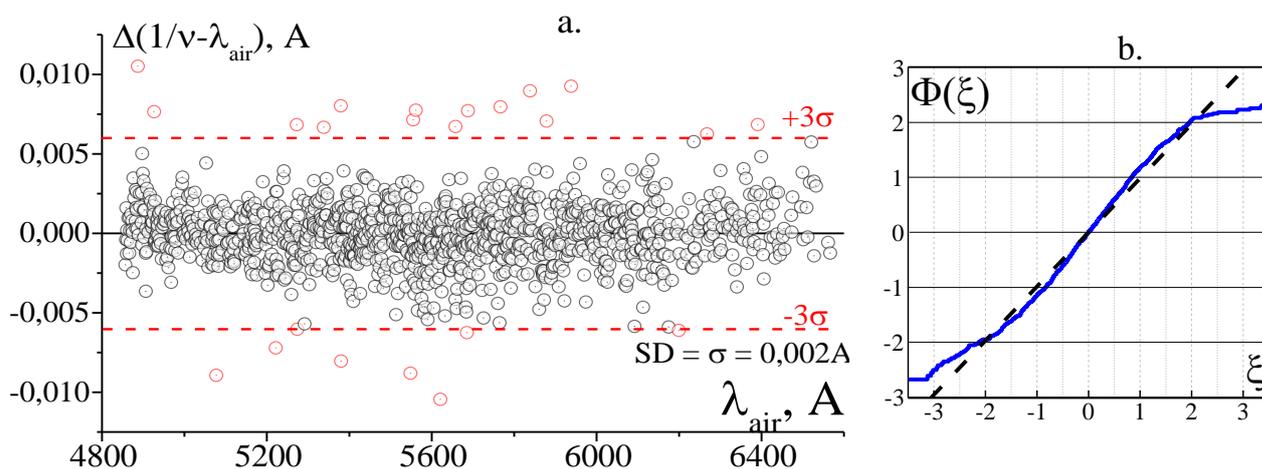


Рис.6. а. Слева: Отклонения значений разности $(1/\nu - \lambda_{air})$ от зависимости (5). Красным пунктиром обозначены границы области $3\sigma = SD = 0,002\text{\AA}$.

б: Кумулятивная функция распределения отклонений. Пунктир соответствует нормальному (Гауссову) распределению, ломанная – наблюдаемому распределению отклонений.

Отклонения характеристик спектральной линий от зависимости (5) связаны не с содержащимися в них экспериментальными неопределенностями, а или с некорректным переводом из λ_{air} в λ_{vac} , арифметическими ошибками при переводе из λ_{vac} в ν или опечатками. Несогласованности, вызванные округлением расчетных величин на всех этапах, не могут превышать $0,003\text{\AA}$.

Табл.4. Коэффициенты и некоторые параметры двухчленной аппроксимации.

$1/\nu - \lambda_{air} = \lambda_{air} * (A_0 + B / (\lambda_{air})^2)$	$SD = 0,002 \text{\AA}$	$R^2 = 0,9996$
$A = (2,7227 \pm 0,0007) * 10^{-4}$	$B = 148 \pm 2$	

Однако, на рис.6 видно, что, хотя большая часть значений группируется вокруг нуля, есть некоторые точки, для которых отклонения превышают $0,006\text{\AA}$. Стандартное отклонение (SD) составляет $0,002\text{\AA}$. На кумулятивной функции видно, что, хотя большая часть распределения отклонений совпадает с нормальным, имеются сильные "края", соответствующие большим величинам отклонений. Используя критерий Шовене, мы можем исключить из дальнейшего рассмотрения спектральные линии, для характеристик которых отклонения от зависимости (5) превышают величину $3\sigma = 3SD = 0,006\text{\AA}$. Таких линий на данном этапе 23, они помечены красными точками на рис. 6а. Соответствующие им пары значений вынесены в колонки 4 и 5 таблицы 2 прил.3 для λ_{air} и ν соответственно.

Для оставшегося набора значений длин волн и частот спектральных линий была вновь приведена аппроксимация зависимостью (5), результаты представлены на рис. 7 и в табл.5:

Табл.5. Коэффициенты и некоторые параметры двухчленной аппроксимации.

$1/\nu - \lambda_{\text{air}} = \lambda_{\text{air}} * (A_0 + B / (\lambda_{\text{air}})^2)$	$SD = 0,0017 \text{ \AA}$	$R^2 = 0,9997$
$A = (2,7225 \pm 0,0006) * 10^{-4}$	$B = 148 \pm 2$	

Как видно на рис.7б, кумулятивная функция вероятностного распределения отклонений близка к нормальной. Сравнивая коэффициенты кривой на 2м и 3м этапе (табл.4 и 5 соотв.), можно сказать, что значительного уточнения еще одна итерация отбора не принесет. Кроме того, стандартное отклонение на данном этапе составило $SD = 0,0017 \text{ \AA}$, среднее отклонение $\overline{\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{air}})} = -9,7 \cdot 10^{-7} \approx -1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$: обе эти величины значительно меньше неопределенности данных [39]. Учитывая вышеназванное, данную итерацию поиска величины самосогласованности данных из [39] считаем финальной.

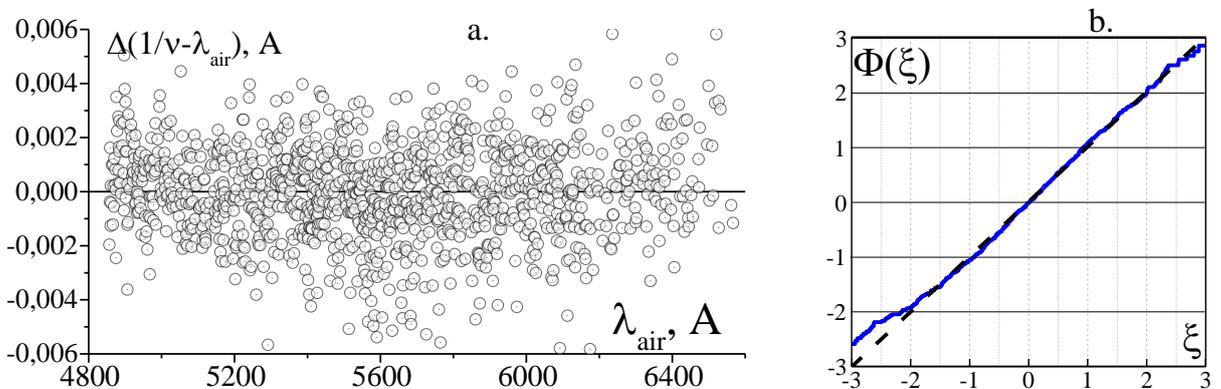


Рис.7. а: Отклонения значений разности $(1/\nu - \lambda_{\text{air}})$ от зависимости (5). **б:** Кумулятивная функция распределения отклонений. Пунктир соответствует нормальному (Гауссову) распределению, ломанная – наблюдаемому распределению отклонений.

Таким образом, анализ самосогласованности пар значений $(\lambda_{\text{air}}, \nu)$ в публикации [39] показал, что из **1253** пар значений, содержащихся в изучаемом интервале:

- **17** пар содержат значительные опечатки (см. табл.1 прил.3), и должны быть исключены из дальнейшего рассмотрения;
- Для оставшихся 1236 пар значений, большинство - **1175** - согласуются на уровне, лучшем чем $0,006 \text{ \AA}$ (в среднем $\Delta \sim 0,002 \text{ \AA}$);
- прочие, представленные в табл.2 прил.3: **23** линии - на уровне $0,01-0,006 \text{ \AA}$ (помечены в дальнейшем рассмотрении как "В") и для **38**-ми линий пары $(\lambda_{\text{air}}, \nu)$ согласуются на уровне $0,3 - 0,01 \text{ \AA}$ (помечены в дальнейшем как "С"). Эти величины согласованности должны учитываться вместе с заявленной авторами точностью самих значений ν или λ_{air} .

Обнаруженная несогласованность для 61 линии может быть следствием разных причин: как некорректный перевод из длин волн в воздухе в длины волн в вакууме, так и вычислительные ошибки при переводе длин волн в вакууме в волновые числа. Также можно объяснить часть расходящихся значений опечатками в оригинальной работе.

1.2.2. Анализ внутренней согласованности данных, приведенных в таблицах G.H.Dieke, [11].

В рассматриваемом участке спектра (от H_β до $H\alpha$), в таблицах G.H.Dieke представлены данные о 9798 спектральных линиях; для каждой линии приводится три величины (λ_{air} , λ_{vac} и ν). Однако, из-за огромного объема данных в таблицах, анализа на самосогласованность данных из [11] проведено не было. Поэтому предлагается провести такой анализ по аналогии с исследованием на внутреннюю согласованность данных из [39], обсуждавшимся параграфом выше.

Для проведения анализа данные из таблиц были оцифрованы, и в начале анализа проведен поиск возможных опечаток. Для этого были вычислены разности для каждой пары чисел (λ_{vac} , $1/\nu$): эти две величины обратны друг другу ($10^8/\lambda_{vac} = \nu$), и их разность должна лежать в пределах $\Delta = 0,001\text{\AA}$, т.е. должна быть меньше величины последней значащей цифры.

Полученная зависимость $1/\nu - \lambda_{vac}(\lambda_{vac})$ характеристик каждой спектральной линии в рассматриваемом диапазоне представлена на рис.8.

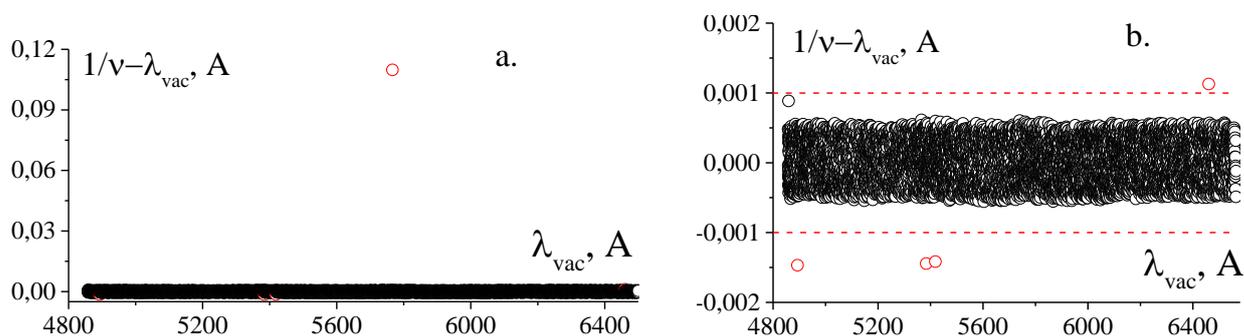


Рис.8: а: Зависимость от λ_{vac} разностей $(1/\nu - \lambda_{vac})$, рассчитанных по данным [11]. б: та же зависимость в увеличенном масштабе. Красным пунктиром - границы интервала $|\Delta = 0.001\text{\AA}|$, красными точками - значения разностей, выходящих за этот интервал.

Как видно на рис.8, за исключением 5-ти пар величин, все значения (ν , λ_{vac}) согласуются. Из них для 4х пар разность не превышает $\Delta = 0.015\text{\AA}$, т.е. скорее всего несогласованность объясняется ошибками при округлении. Однако, для одной пары

значений (линия nI , $\lambda_{vac} = 5766,557 \text{ \AA}$, $\nu=17341,04\text{см}^{-1}$) $\Delta \sim 0,1\text{\AA}$. Такая большая разность указывает на несомненную опечатку или в ν , или в λ_{vac} . Все эти несогласованные значения вынесены в раздел А таблицы 3 приложения 3.

Далее, нами были вычислены разности значений ($\lambda_{air}, 1/\nu$) для каждой линии из [11]. Зависимость $1/\nu - \lambda_{air}(\lambda_{air})$ характеристик каждой спектральной линии в рассматриваемом диапазоне представлена на рис.9. Для аппроксимации этой зависимости было использовано трехчленное представление полинома 5, его коэффициенты представлены в таблице 6.

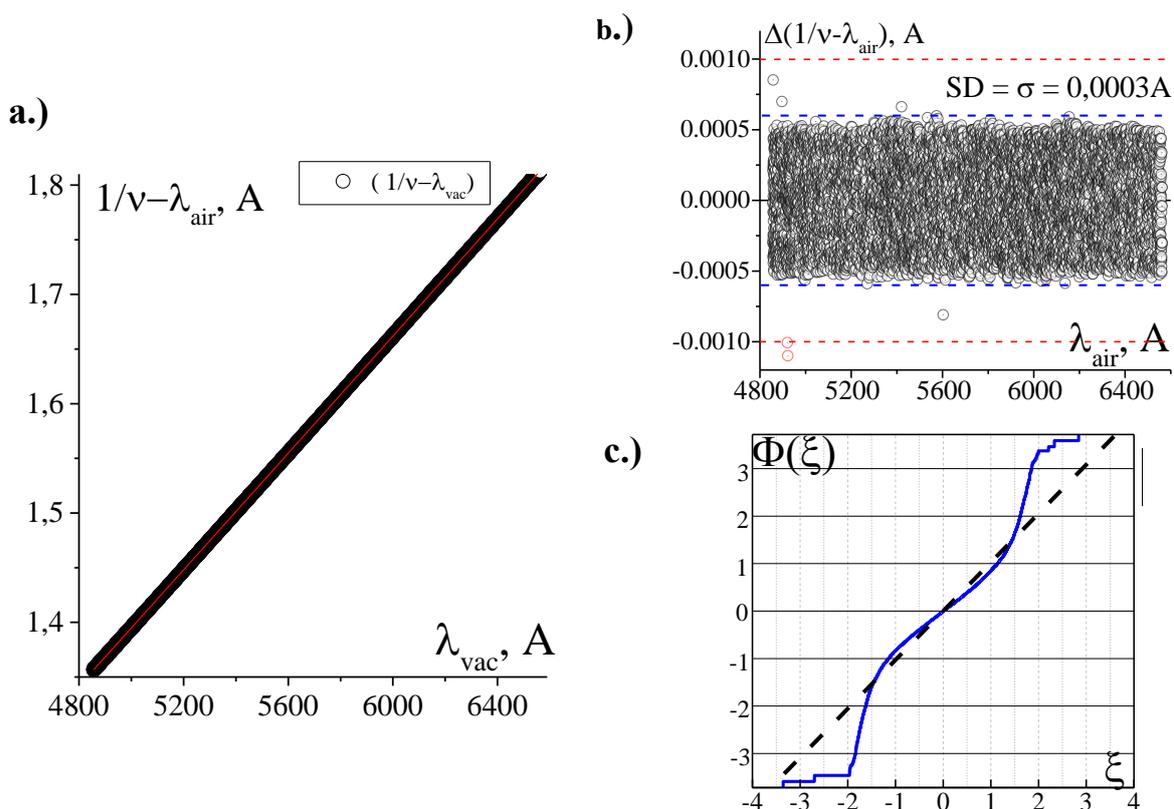


Рис. 9: а. Зависимость от λ_{air} разностей $(1/\nu - \lambda_{air})$, рассчитанных по данным [11]. Красной кривой показана аппроксимация этой зависимости выражением (5); б. отклонения значений разности $(1/\nu - \lambda_{air})$ от кривой (5). Красным пунктиром - границы значений $|0,001\text{\AA}|$, красными точками - отклонения, которые по модулю превышают значение $0,001 \text{ \AA}$; в. Кумулятивная функция распределения отклонений. Пунктир соответствует нормальному (Гауссову) распределению, ломанная – наблюдаемому распределению отклонений.

Видно, что, в отличие от данных [39], данные о спектральных линиях из [11] самосогласованы на хорошем уровне. Так, есть всего две пары значений $(1/\nu, \lambda_{air})$, для которых отклонение Δ от зависимости (5) незначительно превышает $0,001\text{\AA}$ ($\Delta \sim 0,0012 \text{ \AA}$). Т.е. практически для всех данных величина неточности, связанная с вычислительной обработкой, меньше значения последней значащей цифры.

Табл. 6: Параметры аппроксимации зависимости полиномом (5).

$1/\nu - \lambda_{\text{air}} = \lambda_{\text{air}} * (A_0 + B / (\lambda_{\text{air}})^2 + C / (\lambda_{\text{air}})^4)$	SD = 0,0003Å	R ² =0,999997
A = (2,7267± 0,0002) *10 ⁻⁴	B = 149 ± 1	C = (2,1± 0,2)*10 ⁸

Кроме того, в отличие от рис.8, не наблюдается резко отклоняющихся значений. Выше мы сравнивали согласованность пары (λ_{vac} , $1/\nu$), и для линии nI величина отклонения была нетипично велика, что не наблюдается на рис. 9. Поэтому можно утверждать, что для нее в таблицах действительно содержится опечатка, связанная только с значением λ_{vac} .

На рис.9с видно, что распределение отклонений далеко от нормального. Это связано с тем, что большинство значений (как заметно на рис. 9б) группируются внутри более узкого интервала, чем величина 0,001Å. Так, стандартное отклонение для такого распределения SD = 0,0003Å, и за исключением бти пар значений, все значения отклонений разности ($1/\nu - \lambda_{\text{air}}$) от выражения (5) лежат в пределах интервала 2 SD, поэтому на кумулятивной функции мы наблюдаем такой "сглаженный" центр и значительные края.

Для того, чтобы получить наилучшее описание имеющейся зависимости показателя преломления, 6 плохо согласованных пар значений (представлены в разделе Б таблицы 3 прил.3) были удалены из выборки для анализа. Параметры такой аппроксимации приведены в таблице 7.

Табл. 7: Параметры второй аппроксимации зависимости полиномом (5).

$1/\nu - \lambda_{\text{air}} = \lambda_{\text{air}} * (A_0 + B / (\lambda_{\text{air}})^2 + C / (\lambda_{\text{air}})^4)$	SD = 0,0003Å	R ² =0,999998
A = (2,7267± 0,0002) ^10 ⁻⁴	B = 149 ± 1	C = (2,1± 0,2)^10 ⁸

Сравнивая таблицы 6 и 7, видно, что за исключением незначительного улучшения значения R², в пределах погрешности значения параметров аппроксимации не изменились, и дальнейшее исключение точек не повлияет на результат.

Таким образом, анализ самосогласованности данных из работы [11] показал, что из **9798** спектральных линий, зарегистрированных в таблицах G.H. Dieke в интервале 486,14 - 656,28 нм:

- **9787** линий самосогласовано на уровне лучшем чем 0.001Å - в пределах величины последней значащей цифры;
- Для **11** линий, представленных в табл.3 прил.3, обнаружены несогласованности, указывающие на наличие опечаток или некорректное округление. Для **5**ти линий обнаружена несогласованность пар (ν , λ_{vac}) (см. в табл.3(A) прил.3), для 4-х из них

ошибка скорее всего в последней значащей цифре, и не превышает $0,0015\text{\AA}$, однако для линии nI в значении λ_{vac} содержится значительная опечатка (порядка $0,1\text{\AA}$). Для бти линий (см. в табл.3(Б) прил.3) обнаружена несогласованность между парами ν и λ_{air} , не превышающая или порядка значения последней значащей цифры.

Итак, мы можем утверждать, что за исключением одного значения, все данные из таблиц[11] самосогласованы на уровне, указанном авторами, и могут быть использованы для дальнейшего сравнения.

1.3. Сравнение данных результатов всех известных нам публикаций с данными таблиц Dieke в диапазоне $1/\nu = 486\div 656\text{ нм}$.

Для изучаемого в этом разделе работы участка спектра в известной нам литературе экспериментальные данные о волновых числах содержатся в работах [11, 19 - 26, 28, 34, 39]. Только в трех из них приводятся данные о всех наблюдавшихся авторами линиях в порядке их расположения в спектре [11, 34, 39]. Данные остальных работ являются довольно фрагментарными, включая только определенные полосы или даже отдельные линии.

Некоторые сравнения новых данных с предыдущими появились в некоторых работах [19, 20, 24]. Нашей группой было впервые проведено глобальное сопоставление всех опубликованных значений ЭКВ спектральных линий молекулы H_2 , но только для узкого участка $\lambda_{\text{vac}} = 604 - 610\text{ нм}$ [20]. Оно показало, что экспериментальные данные разных авторов согласуются на уровне $0,03\text{\AA}$ ($\sim 0,08\text{см}^{-1}$), и мы не наблюдали систематического сдвига между таблицами [11] и результатами других авторов. Однако для этого диапазона спектра не для всех публикаций существует статистически значимое для анализа количество линий: так, только 148 линиям в таблицах G.H.Dieke удается однозначно сопоставить 223 значения $1/\nu_i$ из семи работ, а именно 74 из [39], 64 из [34], 1 из [19], 30 из [25], 6 из [26], 11 из [20] и 26 из [28].

Поэтому для проведения глобального анализа данные всех работ из табл.2 были оцифрованы; идентификации линий (если были даны) приведены к стандартному виду, обсуждавшемуся в параграфе 1.1, и для каждого значения ν_i было найдено ближайшее ему в таблицах G.H.Dieke [11] ν_{Di} :
$$\Delta\nu_i = \nu_{Di} - \nu_i,$$

Разрешение во всех публикациях указано, как лучшее чем $\Delta\nu = 0,2\text{ см}^{-1}$, поэтому если модуль разности $|\Delta\nu_i|$ между значениями в [11] и исследуемой работой (i) из списка

[19 - 26, 28, 34, 39] превышал эту величину, мы полагали, что авторы другой работы наблюдали новые линии, не зарегистрированные ранее в [11]. Так, только 1922 линиям из ~10000 приведенных для рассматриваемого диапазона спектра в таблицах G.H.Dieke удается однозначно сопоставить 3005 значения ν_i ; т.е. для порядка половины значений ν_{Di} найдено несколько ближайших значений из сравниваемых публикаций.

Краткая информация о проведенном глобальном статистическом сравнении представлена в таблице 8. Она содержит информацию о количестве линий, для которых было проведено сравнение (**N**), количестве повторов (для нескольких значений из работы *i* ближайшим является одно и то же значение из [11]), количестве данных, для которых не найдено ближайшего значения в пределах $\Delta\nu$, величине стандартного отклонения (**SD**) для выборки данных из каждой публикации и величины среднего отклонения $\overline{\Delta\nu_i}$ с погрешностью в единицах последней значащей цифры. В последней колонке для справки приведена точность ЭКВ линий для каждой публикации (с учетом поправки для [39] из предыдущего параграфа).

Табл. 8: Результаты глобального статистического сравнения данных из всех работ с [11].

<i>Cit</i>	N	N Повторов	N, Нет совпадения	SD, см⁻¹	$\overline{\Delta\nu_i}$, см ⁻¹	Точность данных $\Delta\nu$, см⁻¹
[39]	1207	2	24	0,047	-0,014(1)	0,1 - 0,03
[34]	376	19	7	0,026	0,002(1)	0,003 - 0,08
[19]	14	-	-	0,071	-0,02(2)	0,01
[25]	252	10	4	0,06	-0,001(4)	resolution: 0,1, data: ~0,005
[26]	76	1	-	0,024	-0,017(3)	resolution: 0,05-0,08 data: 0,005
[22]	44	1	2	0,08	0,05(1)	0,05
[21]	27	1	4	0,068	0,02(1)	resolution: 0,08
[23]	46	-	4	0,076	0,02(1)	0,05
[20]	98	1	1	0,045	0,023(5)	0,002-0,006
[24]	13	1	2	0,083	0,04(2)	0,004
[28]	852	34	53	0,056	0,024(2)	resolution: 0,02-0,2 levels: 0,001
All	3005	70	101	0,053	0,003(1)	(For [11] ~ 0,01-0,02)

Для иллюстрации на рис. 10 эта информация представлена графически, с добавлением кривой нормального распределения величин разностей $\Delta\nu_i$ для каждой из работ.

Прежде всего, очевидно, что если брать в рассмотрение все работы, средняя величина отклонения $\overline{\Delta v_{All}} = 0,003 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$, т.е. значительно меньше последней значащей цифры значения волновых чисел из [11]. Видно, что некоторые результаты совпадают с данными [11], но заметен и существенный разброс: так, для более поздних работ наблюдается значительное отклонение среднего в положительную сторону - т.е. значения ν_{Di} в среднем больше ("сдвинуты" в синюю область спектра), чем значения из работ [20, 22, 26, 28].

Разброс значений разностей характеризуется стандартным отклонением $SD \sim 0,05 \text{ см}^{-1}$, что примерно в два с половиной раза больше оценки неопределенности данных таблиц G.H.Dieke (0,01-0,02 см^{-1} согласно [11]), и на порядок больше собственных оценок неопределенности данных авторами работ [20, 24, 25].

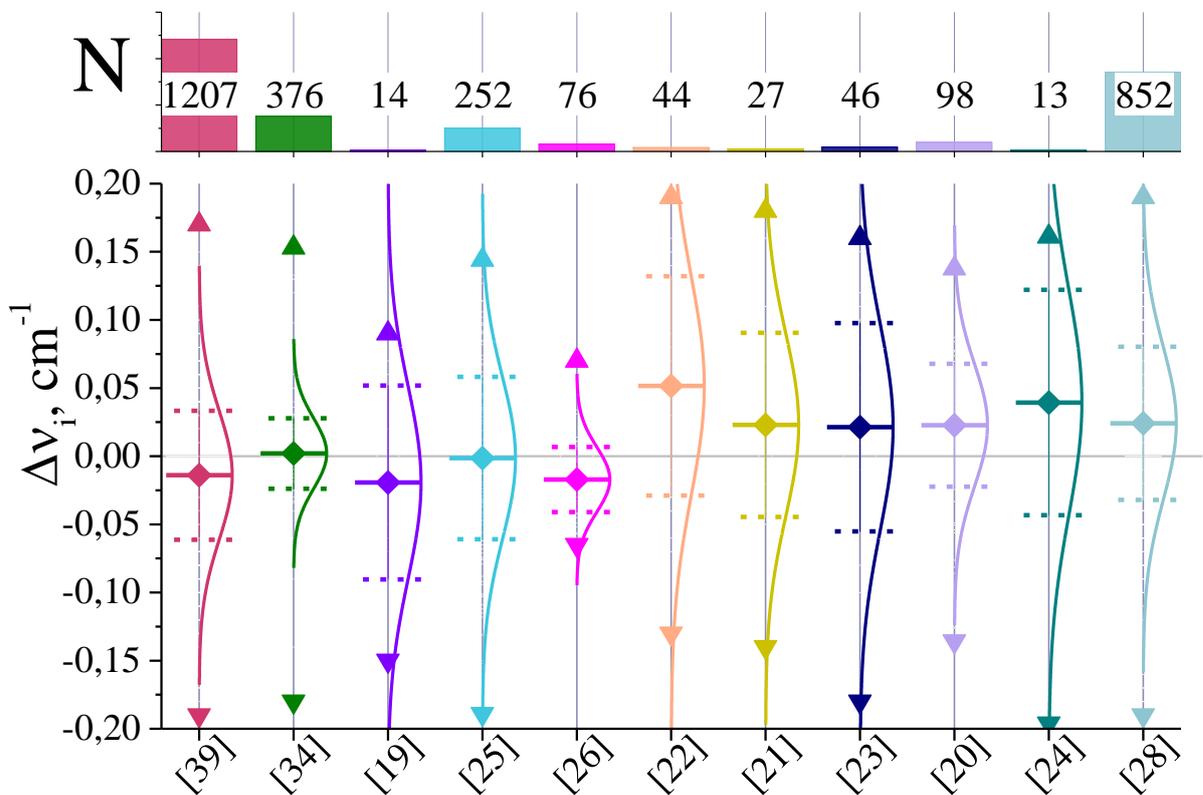


Рис.10. Гистограмма: число ЭКВ волновых чисел ν_i из различных работ, задействованных в глобальном сравнении. Кривые: нормальное распределение значений разностей $\Delta \nu_i$ для каждой из работ; $\blacktriangle \blacktriangledown$ - максимальное и минимальное значение $\Delta \nu_i$, точкой с горизонтальной отметкой - среднее значение $\overline{\Delta \nu_i}$, горизонтальным пунктиром - границы интервала 2SD.

Значительное среднее отклонение, превышающее величину неопределенности, заявленную в публикациях, наблюдается для 3х работ:

$$\overline{\Delta \nu_{[26]}} = -0,017 \pm 0,003 \text{ см}^{-1} \text{ при неопределенности данных } \Delta \nu \sim 0,005 \text{ см} \quad (i)$$

$$\overline{\Delta \nu_{[20]}} = 0,023 \pm 0,005 \text{ см}^{-1} \text{ при } \Delta \nu \sim 0,006-0,002 \text{ см}^{-1} \quad (ii)$$

$$\overline{\Delta v_{[24]}} = 0,024 \pm 0,002 \text{ см}^{-1} \quad \text{при } \Delta v \sim 0,004 \text{ см}^{-1} \quad (\text{iii})$$

Наибольшее среднее отклонение наблюдается для работы по лазерной спектроскопии, [22]

$$\overline{\Delta v_{[22]}} = 0,05 \pm 0,01 \text{ см}^{-1} \quad \text{при } \Delta v \sim 0,05 \text{ см}^{-1} \quad (\text{iv})$$

Для этой работы, как уже упоминалось, в более поздней публикации [24] отмечено существование систематического сдвига порядка $0,03 \text{ см}^{-1}$ в красную сторону. Действительно, сравнивая (iii) и (iv) видно заметное смещение.

Можно попробовать объяснить такую большую величину среднего отклонения малой выборкой значений (малым количеством зарегистрированных линий в работах); с другой стороны, работам по лазерной спектроскопии доступна более точная регистрация ЭКВ переходов, для которых значения ν из классических работ или работ по Фурье-спектрометрии будут сильно блендированными, или не будут наблюдаться вообще из-за малой заселенности уровней. К примеру, в работе [22] даны значения для волновых чисел таких переходов, как $EF \rightarrow B$ ($\nu' = 19/20/21$, $\nu'' = 5$), и данные для таких высокорасположенных колебательных уровней ν' маловероятно получить в газоразрядной плазме, которая была источником эмиссионного спектра в большинстве обсуждаемых публикаций. Следовательно, данные для таких спектральных линий могут быть получены впервые и поэтому дают в прямом сравнении большие разности $\Delta \nu_i$, которые, возможно, и приводят к таким значительным средним отклонениям $\overline{\Delta \nu_i}$.

Поэтому дальше проводится сравнение только для тех ЭКВ спектральных линий, идентификация которых или совпадает с идентификацией в [11], или для которых идентификация в таблицах отсутствует.

Важно отметить, что идентификация линий с использованием обозначений из [11] не однозначна: в таблицах « \pm » симметрия Кронига электронной волновой функции не указана (однако, в приведенных в этой же работе таблицах термов информация о симметрии Кронига содержится). Поэтому при сравнении идентификаций ЭКВ спектральных линий указание на симметрию Кронига в работах [19 - 26, 28] игнорировалось. Кроме того, данные из работы [39] в рассмотрении не участвовали, так как в ней авторы не приводили идентификацию волновых чисел.

После проверки совпадения идентификации для сравниваемых линий, только для 1630 значений из [11] (из них для 458-ми в оригинальных таблицах не был сопоставлен ЭКВ переход) удалось однозначно сопоставить 1074 значения ν_i . Краткая информация о проведенном сравнении для линий с одинаковой или неустановленной идентификацией представлена в таблице 9. В ней: (N) - количество всех таких линий в различных

публикациях, (N_i) - число линий, для которых идентификация в работах и [11] совпадает, **SD** - величина стандартного отклонения для выборки и величины среднего отклонения $\overline{\Delta\nu_i}$ с погрешностью в единицах последней значащей цифры. Для иллюстрации на рис. 11 эта информация представлена графически, с добавлением кривой нормального распределения величин разностей $\Delta\nu_i$.

Табл. 9: Результаты статистического сравнения данных с значениями ν из таблиц [11] для ЭКВ спектральных линий, идентификации которых или совпадают, или не установлены.

<i>Cit</i>	N	N_i, совп. идент.	SD, см⁻¹	Среднее отклонение $\overline{\Delta\nu_i}$, см⁻¹
[34]	314	155	0,028	0,002(2)
[19]	11	9	0,069	-0,02(2)
[25]	211	192	0,061	-0,001(4)
[26]	38	35	0,022	-0,010(4)
[22]	14	4	0,092	0,043(3)
[21]	14	2	0,08	0,03(2)
[23]	11	0	0,077	0,01(2)
[20]	83	71	0,046	0,024(6)
[24]	8	4	0,052	0,06(3)
[28]	370	227	0,059	0,029(3)
All	1074	699	0,055	0,013(2)

Заметно, что общее количество сравниваемых линий (с учетом исключения [39]) упало примерно в 3 раза; а общее количество спектральных линий, для которых идентификация из [11] подтвердилась, составляет ~ 70% от рассматриваемого на этом этапе.

Статистический анализ показал, что распределение отклонений близко к нормальному и характеризуется стандартным отклонением $0,055\text{см}^{-1}$. Средняя величина отклонения равна $\overline{\Delta\nu_{All}} = 0,013 \pm 0,001\text{ см}^{-1}$, т.е. порядка последней значащей цифры для волновых чисел из таблиц G.H.Dieke. Хотя эта величина и меньше указанного для работы интервала неопределенности. Это может говорить о том, что для некоторых участков спектра может существовать систематический сдвиг в или в зарегистрированных [11] значениях, или для сравниваемых работ.

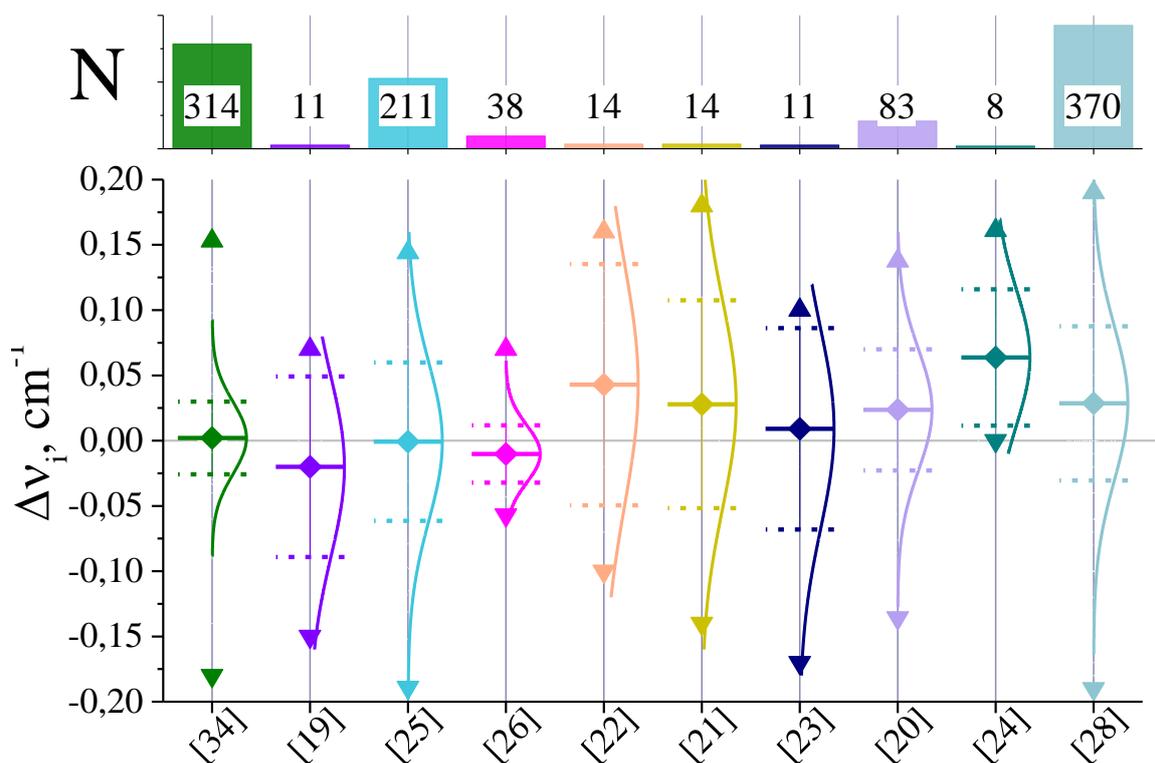


Рис.11. Гистограмма: число ЭКВ волновых чисел ν_i из различных работ, задействованных в сравнении. Кривые: нормальное распределение значений разностей $\Delta\nu_i$ для каждой из работ; ▲▼ - максимальное и минимальное значение $\Delta\nu_i$, точкой с горизонтальной отметкой - среднее значение $\overline{\Delta\nu_i}$, горизонтальным пунктиром - границы интервала $2SD$.

Из табл.9 и рис. 11, видно, что лучшая согласованность с [11] наблюдается для работ [39] и [25]: значения средних отклонений $\overline{\Delta\nu_i}$ для них не только на порядок меньше последней значащей цифры, но и величина погрешности порядка самого среднего. Первая является работой по классической спектрометрии, и содержит в себе в основном триплетные переходы на s и a электронные состояния; вторая является работой по Фурье-спектрометрии, и изучала переходы $h, g, i, j \rightarrow c$. Нужно отметить, что публикация [19] по лазерной спектроскопии тоже изучала эти переходы, и для нее $\overline{\Delta\nu_{[19]}} = -0,02 \pm 0,02 \text{ см}^{-1}$, т.е. тоже погрешность отклонения порядка самого отклонения; но само значение все же превышает точность, указанную авторами. Это может быть связано с тем, что авторы указывали самую яркую из компонент тонкой структуры для переходов; в то время как вышеупомянутые работы или приводили яркую компоненту псевдо-дублета, или не имели возможности их разрешить и давали блендированные значения ν_i . В публикации [26] 59 из 76 отнесены к триплет-триплетным переходам ($h, g, i^\pm, j \rightarrow c^\pm$), и как видно на рис. 10 и 11, ей соответствует один из самых малых интервалов SD - но это вполне может быть связано только с тем, что авторы изучали малый интервал спектра.

Работа [20] тоже посвящена исследованию триплет-триплетных переходов ($h, g, i, j \rightarrow c$ -), и в ней было проведено сравнение с [11, 25], а также с [19]. Для первых двух работ было отмечено "хорошее согласование" на уровне $0,02\text{см}^{-1}$ - что порядка среднего отклонения $\overline{\Delta\nu_{[20]}} = -0,024 \pm 0,006 \text{см}^{-1}$, и почти в 2 раза меньше стандартного отклонения $SD = 0,046 \text{см}^{-1}$. Для другой работы авторы отмечали, что данные в [19] в среднем больше на $0,05\text{см}^{-1}$: действительно, между $\overline{\Delta\nu_{[20]}}$ и $\overline{\Delta\nu_{[19]}}$ наблюдается разница порядка $\sim 0,045\text{см}^{-1}$.

Прочие работы были посвящены исследованию синглетных переходов; из них только для [28] приведено статистически значимое для глобального сравнения количество линий. Как видно из табл.9 и рис. 11, существует значительное среднее отклонение $\overline{\Delta\nu_{[28]}} \sim 0,03\text{см}^{-1}$, и только для $\sim 30\%$ линий идентификация совпадает с предложенной в [11]. Несоответствие в идентификации ЭКВ переходов легко связать хотя бы с тем, что сложная структура $^1\Sigma_g^+$ электронных состояний была мало изучена, и в таблицах [11] состояния, которые могли бы быть приписаны электронным уровням EF, GK или HH, или обозначены множеством различных заглавных букв, указывающих только на то, что ЭКВ спектральная линия связана с синглет-синглетным переходом, или идентификация линии не дана совсем.

Однозначно установить причину такого большого среднего отклонения для работы [28] трудно: если рассматривать только 227 значений волновых чисел из этой публикации, для которых совпадают идентификации с [11] (см.табл.9), исключив те, для которых в таблицах G.H. Dieke не предложено ЭКВ переходов, то величина $\overline{\Delta\nu_{[28]}}$ не изменится: $\overline{\Delta\nu_{[28]}}^{id_same} = 0,029(3)\text{см}^{-1}$. Для иллюстрации на рис.12 представлена зависимость разностей между данными работы [28] и [11].

Как можно увидеть на рис.12, данные в целом группируются значительно выше нуля, хотя большая часть разностей находится в границах диапазона $\Delta\nu_{[28]} = \nu_{Di} - \nu_{[28]} = 0,05 \text{см}^{-1}$.

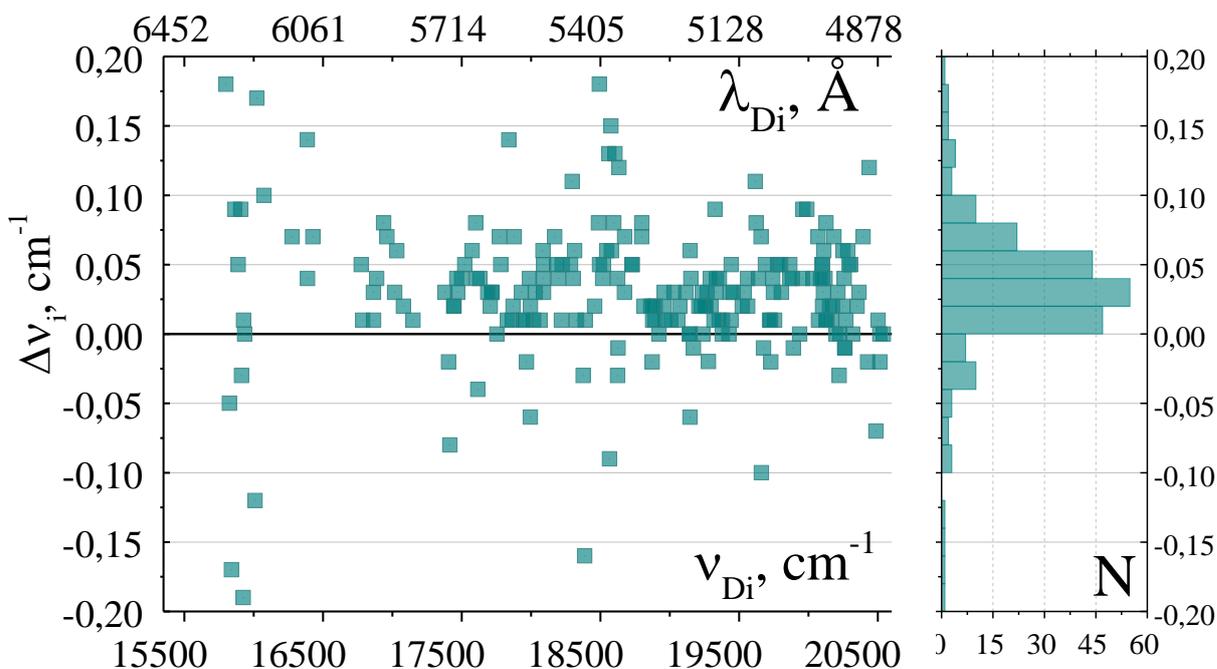


Рис.12. Разности Δv_i значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий из [28] и данных ν_{Di} из [11], при условии совпадения идентификации этих линий, в интервале 15223-20564 cm^{-1} . Справа: гистограмма распределения разностей Δv_i

Нельзя с уверенностью утверждать, что такой систематический сдвиг вызван только постоянным сдвигом для волновых значений из таблиц или, наоборот, только неточностями в работе [28].

Так, данных из других работ, изучавших синглетные переходы, недостаточно, чтобы провести систематическое сравнение с результатами [28]: так, 905 значениям из этой публикации удалось сопоставить только 5 значений с той же идентификацией из [26], 2 значения из [21] и 2 значения из [24]. Величина среднего отклонения для 9 этих значений волновых чисел составила $\overline{\Delta v_{[28]-others}} = -0,011(6) \text{ cm}^{-1}$, т.е. величина погрешности среднего составляет примерно половину самой величины среднего. Это не позволяет нам однозначно говорить о существовании или отсутствии систематического сдвига значений волновых чисел ЭКВ спектральных переходов молекулы водорода из работы [28] в красную область спектра.

С другой стороны, если бы существовал систематический сдвиг в "синюю" сторону для значений волновых чисел из [11], мы бы видели его для всех работ - однако, как видно в табл. 9 и на рис.11, для работы [25], тоже использовавшей, как и [28], для регистрации эмиссионного излучения H_2 Фурье-спектрометр, наблюдается хорошая согласованность с [11] (см.рис.13, табл.9), что уже обсуждалось выше.

Для данных о волновых числах из [25] в сравнении существует значительный статистический разброс ($SD \sim 0,06 \text{ см}^{-1}$), однако не наблюдается систематического смещения (практически нулевое значение среднего значения среднего $\overline{\Delta v_{[25]}} = -0,0003 \pm 0,004 \text{ см}^{-1}$), и, как видно на гистограмме на рис.13, большая часть отклонений лежит в пределах $|\Delta v_{[25]}| \sim 0,03 \text{ см}^{-1}$, что сравнимо с суммарной неопределенностью данных для сравниваемых работ.

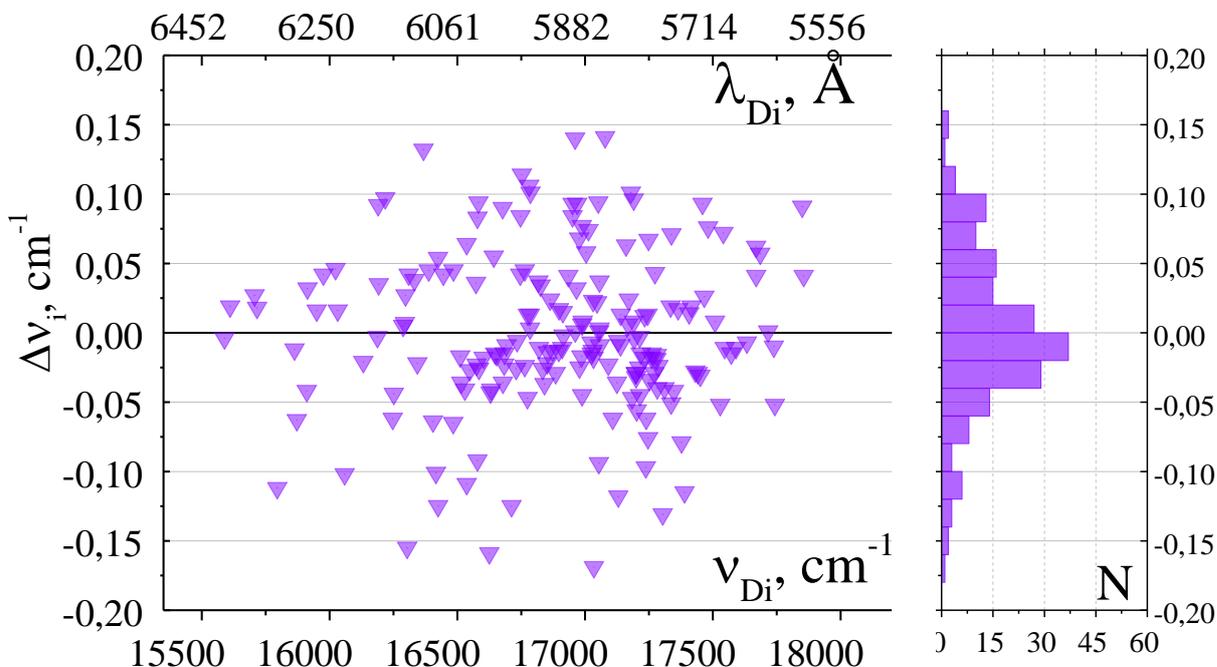


Рис.13. Разности Δv_i значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий из [25] и данных ν_{Di} из [11], при условии совпадения идентификации этих линий, в интервале $15223\text{-}20564 \text{ см}^{-1}$. Справа: гистограмма распределения разностей Δv_i

Рассмотрим теперь глобальное сопоставление только тех значений волновых чисел из упомянутых выше публикаций, для которых полностью совпадают идентификации спектральных линий. Количество таких линий для каждой публикации указано в таблице 9; результат расчета разностей для таких спектральных линий (всего 688 значений) представлен на рис.14.

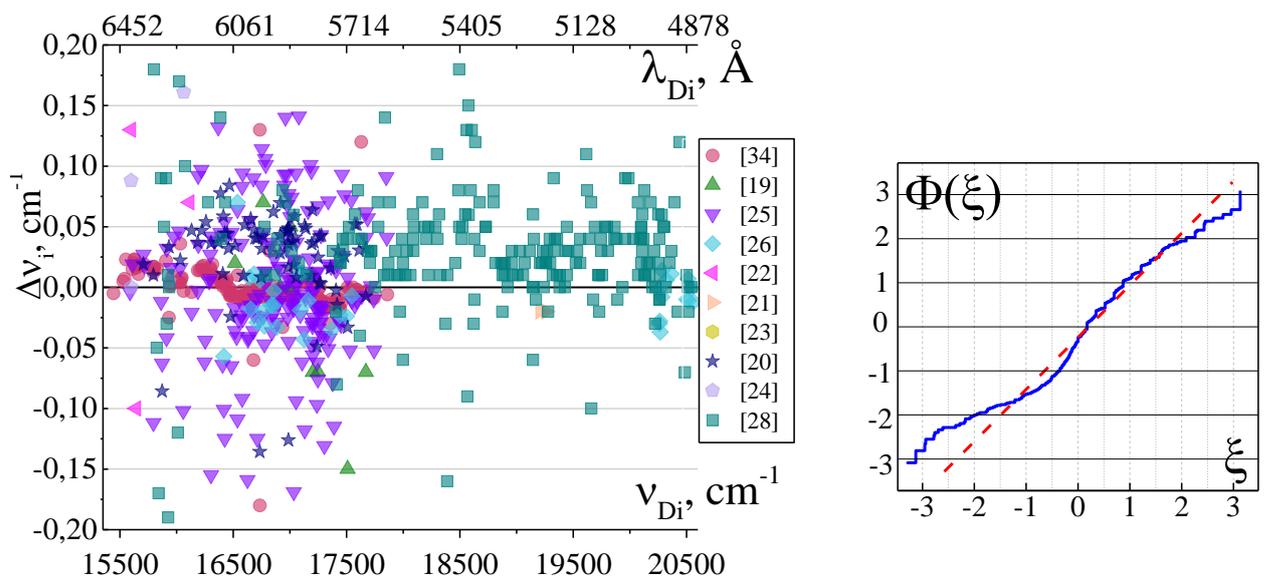


Рис. 14. Слева: Разности Δv_i значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий из публикаций [19-26, 28-34] и данных v_{Di} из [11], при условии совпадения идентификации этих линий, в интервале 15223-20564 cm^{-1} . Справа: кумулятивная функция распределения этих разностей Δv_i . Пунктиром обозначено Гауссово, а ломанной – наблюдаемое распределения отклонений.

Прежде всего, заметно, что наиболее хорошо изученной областью - с наибольшим количеством данных - является интервал спектра 15300-18000 cm^{-1} , или ~ 6500 -5600 \AA . За исключением данных работы [28], не заметно очевидного систематического сдвига относительно нуля; и значения отклонения для большинства работ группируются внутри интервала $|0,1 \text{cm}^{-1}|$. Статистический анализ показал, что распределение отклонений можно считать нормальным (см. кумулятивную функцию на рис.14); характеризующее его стандартное отклонение SD составляет 0,048 cm^{-1} , что все еще почти в 2 раза больше заявленного уровня неопределенности для данных таблиц [11], и на порядок больше уровня точности волновых чисел, указанного в некоторых публикациях [20, 25, 26, 28]. Среднее отклонение $\overline{\Delta v_{Au}} = 0,011 \pm 0,002 \text{cm}^{-1}$ мало изменилось по сравнению с сравнением, включавшим неидентифицированные в [11] спектральные линии (см. таблицу 9), и значительно больше среднего отклонения для глобального сравнения (см. табл.8), что, как уже обсуждалось выше, скорее всего вызвано исключением самой большой по объему данных публикации [39].

1.4. Основные результаты сравнения и статистического анализа всех ранее опубликованных экспериментальных данных о волновых числах H_2 .

Был проведен поиск и анализ публикаций, содержащих экспериментальные данные о волновых числах ЭКВ спектральных линий молекулы H_2 . Установлено, к настоящему времени опубликовано 12 работ [11, 19 - 26, 27, 34, 39], содержащих информацию о волновых числах в области спектра от H_β до H_α , ($\lambda_{vac} = 1/\nu = 486,271 - 656,460$ нм; $\nu = 20564,67 - 15233,21$ см⁻¹), данные которых можно считать достаточно обоснованными для проведения статистического анализа. Данные о волновых числах из этих работ были оцифрованы; идентификации ЭКВ переходов (если указаны) были приведены к единым обозначениям.

Для двух работ по классической спектроскопии, [39] и [11], содержащих наибольший объем информации об экспериментально зарегистрированных спектральных линиях H_2 в рассматриваемом диапазоне был проведен анализ на самосогласованность данных.

Для первой работы анализ показал, что из 1253 значений, ~ 7% содержат неточности, значительно превышающие заявленный авторами уровень неопределенности данных. Часть этих значений было решено исключить из дальнейшего рассмотрения, так как они не могут быть вызваны ничем другим, кроме как опечатками в публикации; для оставшихся добавлен индекс, который указывает на величину несогласованности конкретного значения. Результаты и "сомнительные" значения представлены в прил.3.

Для второй работы, за исключением одной из 9798 спектральных линий, зарегистрированных в таблицах G.H.Dieke в интервале 486,14 - 656,28 нм, все данные самосогласованы на уровне, указанном авторами, и могут быть использованы для дальнейшего сравнения. Так как они представляют наиболее полный набор экспериментальных значений волновых чисел молекулы H_2 , таблицы [11] далее использовались как база для прямого сравнения данных всех остальных работ.

Была написана программа на языке Python, позволяющая эффективно находить из двух больших массивов данных, отвечавшим сравниваемым работам, пары наиболее близких волновых чисел. Эти ближайшие пары значений использовались для прямого сравнения и статистического анализа.

При проведении глобального сравнения систематический сдвиг значений из [11] обнаружен не был. Величина среднего отклонения значений волновых чисел $\Delta\nu_i$ равна $(0.003 \pm 0.001) \text{ см}^{-1}$, величина стандартного отклонения, характеризующая согласованность (или несогласованность) данных этих работ, составила $0,05 \text{ см}^{-1}$, что превышает неопределенность значений, приведенных как в таблицах, так и в сравниваемых работах.

Так как возможно, что в сравниваемых работах приводятся данные для линий, которые в таблицах G.H. Dieke не наблюдались, было проведено сравнение только для тех значений, для которых совпадали данные авторами идентификации. Оно выявило, что существует среднее отклонение $\overline{\Delta\nu_{All}} = (0,011 \pm 0,002) \text{ см}^{-1}$; статистический анализ показал, что распределение отклонений можно считать нормальным, и характеризующее его стандартное отклонение SD составляет $0,048 \text{ см}^{-1}$. Интересно отметить, что для двух наиболее полных исследований ([25] и [28]) за исключением уже упоминавшихся [39] и [11], это сравнение показало противоречивые результаты. Обе работы выполнены с использованием Фурье-спектрометрии; однако первая показывает хорошую согласованность данных с таблицами [11], а для данных второй заметен систематический сдвиг порядка $0,03 \text{ см}^{-1}$ в красную сторону относительно [11]. Более подробное сравнение данных работ между собой не принесло однозначных результатов: для обоснованного анализа не хватает данных, так как за исключением уже затронутых в обсуждении выше 4х работ, представленная информация об экспериментально полученных волновых числах спектра H_2 является крайне немногочисленной и фрагментарной. Кроме того, при проведении такого прямого сравнения невозможно учесть такие важные особенности ровибронного спектра молекулы H_2 , как частое блендирование линий (ни в одной сравниваемой работе деконволюция не проводилась), большую роль уширения (свертки доплеровского и аппаратного контуров) и заметную тонкую структуру части линий. Эти эффекты приводят к смещению наблюдаемых максимумов интенсивности относительно положения волновых чисел переходов, влияние блендирования на положение максимумов интенсивности было продемонстрировано с помощью компьютерного моделирования, созданного в рамках данной работы.

Таким образом, приведенные выше результаты – это только грубая оценка разброса данных разных авторов. Поэтому в нашей статье [30] было предложено сравнивать данные различных публикаций экспериментально по их отношению к дисперсионной кривой спектрометра большой разрешающей силы. Во второй части ВКР представлены результаты изучения возможности реализации такого подхода к проблеме.

2. Экспериментальное исследование спектральных линий молекулы водорода в плазме низкого давления.

2.1. Общая проблема уширения.

Наблюдаемая в эксперименте спектральная линия, обусловленная переходами между двумя стационарными состояниями атома (или молекулы), не является строго монохроматическим излучением с частотой перехода (волновым числом ν_{ki} , см^{-1}), определяемой правилом частот Бора:

$$\nu_{ki} = |E_k - E_i|$$

где k и i – совокупности квантовых чисел, определяющие два комбинирующих состояния атома (молекулы), а E_k и E_i – собственные значения энергии (в см^{-1}) этих состояний.

Спектральные линии всегда в той или иной степени уширены, то есть представляют собой куполообразные распределения интенсивности (или коэффициента поглощения) вблизи частоты перехода. Это распределение называют контуром или профилем линии (в англоязычной литературе a line profile), либо просто формой линии (line shape). Удобной характеристикой линии является $\Delta\nu_{ki}$ - ширина распределения на половине высоты контура (см. рис. 1). В русскоязычной литературе эту величину часто называют полушириной, в англоязычной литературе для исключения путаницы используются две аббревиатуры: FWHM (Full Width at Half Maximum) для полной и HWHM (Half Width at Half Maximum) для половинных ширин контура.

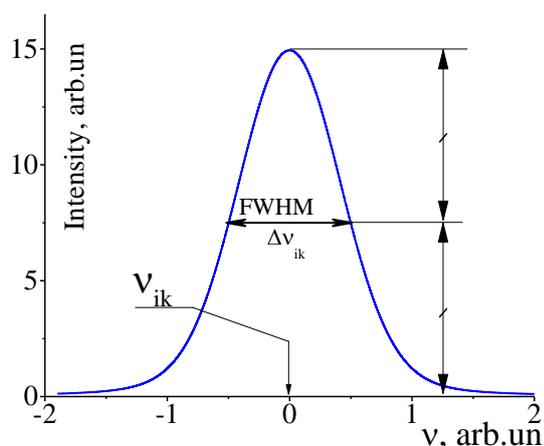


Рис. 15: Схематическое изображение спектральной линии в шкале частот.

Здесь и далее, когда речь будет идти о "ширине" контура, будем иметь в виду именно полную ширину на полувисоте - FWHM.

Факторы, которые отвечают за изменение формы линий в спектре, и результирующее для них уширение можно разделить на две группы. Первая - механизм уширения действует одинаковым образом на все атомы (молекулы), дающие вклад в измеряемое распределение интенсивности. Такое уширение называют однородным: измеряемый контур имеет вполне определенный физический смысл и может быть использован для получения информации как о свойствах излучающего атома (молекулы), так и о характеристиках среды, в которой эти излучатели находятся. Вторая - механизм уширения приводит к разной величине уширения у разных атомов, уширение неоднородно. Регистрируемый спектрометром контур линии является типичным примером нефизичного усреднения по пространству и времени, обусловленного суммированием интенсивностей спектральных линий атомов (молекул), испускаемых в разных частях источника света и (или) в разные моменты времени, а потому имеющих разные интенсивности и формы контура. При этом регистрируемый (суммарный) контур может не иметь какого-либо определенного физического смысла, и характеризовать только сложившуюся в данных экспериментальных условиях ситуацию.

Наиболее важными в наших условиях механизмами однородного уширения являются естественное и аппаратное (инструментальное) уширения; неоднородного - Доплеровское.

Естественное уширение обусловлено уширением возбужденных состояний вследствие их способности к распаду в результате спонтанного излучения (на невозбужденный атом и фотон) и Оже-процессов: автоионизации и преддиссоциации молекул. Согласно принципу неопределенности «энергия-время» Бора-Гейзенберга эффективная естественная ширина энергетического уровня определяется временем жизни изолированного атома (молекулы).

Форма контура линии, обусловленная естественным уширением, совпадает с функцией, полученной ранее Лоренцом в модели ударного уширения (уширение вследствие столкновений с другими атомами). Поэтому результирующий контур называют Лоренцовским или дисперсионным. Ширина спектральной линии, обусловленная естественным и ударным уширением связана с временами жизни комбинирующих уровней τ_k , τ_i и средним временем между двумя последовательными столкновениями τ_{coll} как:

$$\Delta\nu_{nat} = \frac{(1/\tau_k + 1/\tau_i + 1/\tau_{col})}{2\pi c} \quad (6)$$

где c – скорость света в вакууме в см/сек, волновые числа ν_{ki} в см^{-1} .

Лоренцовский контур, использовавшийся нами для описания распределения интенсивности в спектре

$$I_{Lorentz}(x) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x - c}{W_L}\right)^2} \quad (7)$$

имеет три варьируемых параметра: амплитуда a_0 , c - центр контура линии (соответствующий ν_{ik} или λ_{ik}) и ширина FWHM = W_L .

Одним из эффектов, которые могут привести к неоднородному уширению является эффект Доплера. Если источником колебаний являются атомы или молекулы, совершающие беспорядочное движение, то направления скоростей \mathbf{v} распределены в пространстве изотропно, и зависимость $\mathbf{v}(v)$ ведет к симметричному уширению спектральной линии. При этом надо считать, что длина свободного пути частиц много больше длины волны излучаемого света.

Ширина одиночных спектральных линий, обусловленная доплеровским уширением связана с газовой температурой плазмы T (характеристикой максвелловского распределения возбужденных молекул по скоростям) и молекулярным весом изотополога μ следующим образом:

$$\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda} = \frac{2\sqrt{2 \ln 2} k_B}{c} \sqrt{\frac{T}{\mu}}, \quad \text{или} \quad (8a)$$

$$FWHM = \Delta\nu_{Doppler} = \frac{2\sqrt{2 \ln 2} k_B}{c} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \cdot \nu_{ik} \quad (8)$$

$$FWHM = \Delta\nu_{Doppler} \approx 5,04492 * 10^{-7} \cdot \sqrt{T} \cdot \nu_{ik} \quad (\text{Для } H_2) \quad (9)$$

Где k_B – постоянная Больцмана, c – скорость света, T – температура в абсолютной шкале, μ – молекулярный вес излучающей молекулы.

Доплеровское уширение приводит к формированию гауссовского профиля распределения интенсивности излучения:

$$I_{Gauss}(x) = a_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - c}{W_G}\right)^2\right) \quad (10)$$

Как и контур Лоренца, он тоже имеет три варьируемых параметра: a_0 – амплитуда, c - центр контура линии (соответствующий ν_{ik} или λ_{ik}) и ширина FWHM = W_G .

Аппаратный контур обусловлен устройством и характеристиками спектрального прибора и не связан с процессами в источнике излучения, поэтому представляет однородное уширение. Его форма и ширина ($\Delta v_{instrumental}$) определяются:

- дифракцией света в приборе (принципиально неустранимый эффект),
- неточностью изготовления оптических элементов (производителям удается свести этот фактор к минимуму),
- качеством юстировки спектрометра.

Подробно аппаратная функция использовавшейся нами экспериментальной установки обсуждается в [15] и [44]. Показано, что форма аппаратного контура хорошо описывается функцией Гаусса. Так как инструментальное и Доплеровское уширение являются не зависящими друг от друга факторами, наблюдаемый спектральный контур будет являться сверткой двух профилей Гаусса, с итоговой шириной на полувысоте:

$$FWHM = W_G = \sqrt{\Delta v_{Doppler}^2 + \Delta v_{instrumental}^2} \quad (11)$$

2.2. Выбор параметров для описания спектра.

Важные особенности ровибронного спектра молекулы H_2 , такие как большая роль уширения и заметная тонкая структура приводят к частому блендированию (смешиванию) спектральных контуров линий в спектре. Это, в свою очередь, ведет к смещению наблюдаемых максимумов интенсивности относительно истинного положения волновых чисел (или длин волн λ_{ik}) этих ровибронных переходов. В результате найденные из таких "сдвинутых" значений ν_{ik} положения уровней оказываются некорректными, и могут нести в себе значительные систематические ошибки.

Поэтому, в отличие от многих предыдущих работ, нами производилось разложение наблюдаемого распределения интенсивности в окрестности блендированной линии на отдельные составляющие - процесс деконволюции спектра.

Для молекулы водорода, как для самой легкой из молекул, основным (и наиболее ярко проявляющимся в спектре) механизмом уширения является эффект Доплера. Однако наши исследования показали, что для описания спектрального распределения

использование только функции Гаусса недостаточно: Лоренцевский вклад на крыльях линий оказывается весьма существенным.

Поэтому для моделирования спектра при деконволюции было принято решение использовать функцию Фойхта, представляющую собой свертку функций Гаусса и Лоренца:

$$I_{Voigt}(x) = a_0 \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{\frac{(W_L^*)^2}{2 \cdot (W_g^*)^2} + \left(\frac{x-c}{\sqrt{2 \cdot W_g^*}} - y^2 \right)^2} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{\frac{(W_L^*)^2}{(W_g^*)^2} + y^2} dy} \quad (12)$$

Эта функция более гибкая, так как имеет четыре варьируемых параметра: амплитуда a_0 , центр контура линии c , ширина W_G^* связана с шириной гауссовой составляющей (11) и ширина W_L^* связана с лоренцевской составляющей (7) свертки как:

$$W_G = 2W_G^* \sqrt{2 \ln(2)} \quad (13)$$

$$W_L = 2W_L^* \quad (14)$$

По сравнению с функцией Гаусса, функция Фойхта требует гораздо больших вычислительных мощностей, однако ее использование позволяет нам не только наиболее точно провести деконволюцию наблюдаемого распределения интенсивностей, но и получить больше информации о некоторых спектральных линиях. Гауссова составляющая ширины контура полностью определяется температурой T (подробнее про исследование температуры в параграфе 2.3) и шириной аппаратного контура. Ширина аппаратного контура $\Delta\nu_{instrumental}$ для нашей экспериментальной установки составляет $\Delta\lambda_{instrumental} = (0,032 \pm 0,002)\text{Å}$, что соответствует разрешающей силе спектрометра $\lambda/\Delta\lambda_{instr} = \nu/\Delta\nu_{instr} = (1,71 \pm 0,12) \cdot 10^5$, и тоже может считаться постоянной в пределах одного "окна".

Следовательно, параметр $W_G = \Delta\nu_{Doppler}$ может считаться одинаковым для всех линий в узком участке спектра. Т.е. при моделировании спектра в процессе деконволюции параметр W_G^* остается неизменным, а варьируются, кроме центра линии c , амплитуды a_0 и количества спектральных контуров, описывающих наблюдаемое распределение

интенсивности, именно параметр W_L^* , связанный с Лоренцевской составляющей и определяемый естественным и аппаратным уширением.

Единственным фактором, который может вызывать значительное изменение ширины спектральной линии будет являться естественное уширение.

В первичном приближении, величина $\tau_{col} = \delta$ может считаться неизменной для всех излучающих молекул, и тогда, из (6):

$$W_L = \Delta\nu_{natural} + \Delta\nu_{instr} = \frac{(1/\tau_k + 1/\tau_i)}{2\pi c} + \delta_{col} = f(\tau_k, \tau_i) \quad (15)$$

Для спектральных линий, регистрируемых нами в выбранном диапазоне, времена жизни τ_k, τ_i существенно меньше[45], чем регистрируемая экспериментально ширина Лоренцевой составляющей W_L и, таким образом, естественное уширение не оказывает сильного влияния на ширину наблюдаемого контура. Это позволяет при аппроксимации полагать равенство ширин Лоренцевой составляющей для большинства спектральных линий. Однако, если регистрируемую линию невозможно с хорошей точностью описать с помощью контура Фойгта с "стандартным" для участка спектра постоянным набором параметров, это указывает на то, что время жизни одного из взаимодействующих уровней значительно отличается, что может служить дополнительным инструментом идентификации спектра.

2.3. Оценка газовой температуры в исследуемой плазме.

Величина газовой температуры плазмы T играет существенную роль в наших исследованиях. Как уже упоминалось, от температуры зависит величина Доплеровского уширения спектральных линий, которая в основном и ограничивает реальную разрешающую способность наших измерений. С другой стороны, температура плазмы определяет заселенность вращательных уровней в основном $X^1\Sigma_g^+$ состоянии молекулы H_2 , а следовательно яркости линий во вращательной структуре полос: чем выше T , тем больше заселенность высоких вращательных уровней, тем большее количество ЭКВ спектральных линий наблюдается в спектре при фиксированной чувствительности спектрометра.

Поэтому нами были проведена оценка газовой температуры по распределению интенсивности во вращательной структуре полос. Для этого был использован подход, описанный в [5, 45] и использованный в том числе в работах [13 - 15]. Он состоит в исследовании распределения интенсивности спектральных линий Q-ветвей α -системы Фулхера ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$); т.к. нас устраивала только оценка газовой температуры, мы ограничились анализом распределения интенсивности для одной полосы ($0 - 0, v'=v''=0$). Применение метода основано на следующих предположениях:

1. Распределение заселенностей на не слишком высоких вращательных уровнях основного электронно-колебательного состояния молекулы $X^1\Sigma_g^+, v = 0$ носит Больцмановский характер с вращательной температурой равной газовой температуре плазмы [46].

2. Основным механизмом заселения колебательно-вращательных уровней возбужденного электронного состояния $d^3\Pi_u^-$ является возбуждение электронным ударом из основного электронно-колебательного состояния $X^1\Sigma_g^+, v = 0$, при этом влиянием переходов с изменением углового момента молекулы $|\Delta N| \geq 2$ можно пренебречь.

3. Эффективные времена жизни ЭКВ уровней состояния $d^3\Pi_u^-$ существенно меньше характерных времен RT-релаксации и не зависят от вращательного квантового числа. Тогда интенсивности I спектральных линий для Q-ветви этой полосы можно представить в виде:

$$I_{a0N}^{d0N} \sim g_{as} v^3 (2N + 1) \cdot \exp\left(\frac{-E_{X0N}}{T}\right) \quad (16)$$

здесь g_{as} - ядерный статистический вес для уровня, E_{X0N} - энергия вращательных уровней основного состояния молекулы, T - газовая температура плазмы. Пренебрегая зависимостью от волновых чисел ЭКВ переходов v^3 , т.к. рассматриваемые линии находятся в узком промежутку спектра, зависимость (16) можно записать как:

$$I_{a0N}^{d0N} \sim A \cdot \exp\left(\frac{-E_{X0N}}{T}\right) \quad (17)$$

Зависимость (17) представлена на рис. для данных об интенсивностях зарегистрированных нами спектральных линий.

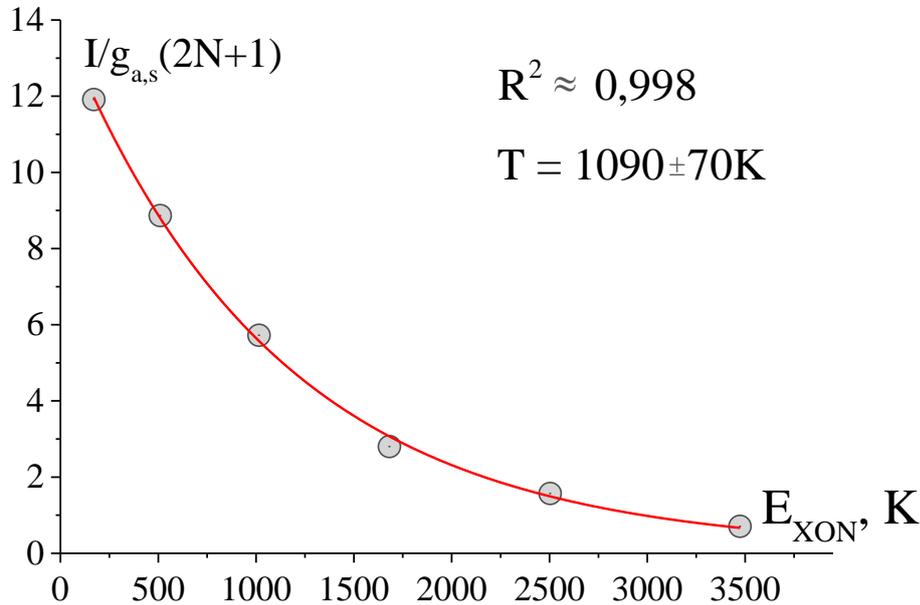


Рис.16 Зависимость интенсивности (I) спектральных линий Q ветви полосы (0-0) электронного перехода $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ молекулы H_2 от энергии основного состояния молекулы (E_{X0N}) N вращательное квантовое число нижнего уровня ровибронного перехода, g_{as} — ядерный статистический вес. Кривой показана аппроксимация экспериментальных данных выражением(17)

Полученные при аппроксимации методом наименьших квадратов оценки параметров A и T представлены в таблице(10). Видно, что используемая аппроксимация имеет достаточно высокое значение коэффициента детерминации $R^2 = 0.998$ и позволяет нам получить значение газовой температуры плазмы $T = 1090 \pm 70 \text{ K}$.

Табл. 10: Параметры аппроксимации зависимости выражением (17).

$y = A \cdot \exp(x/T)$	$R^2=0,99812$
$A = (13,9 \pm 0,3)$	$T = 1090 \pm 70$

Используя выражение (10), мы можем оценить Доплеровское уширение для выбранной нами области спектра (6000-6400 Å) как $\Delta\lambda_d \approx (0,93 - 0,105) \text{ Å}$. Таким образом, предполагая, что основным механизмом формирования Гауссовой составляющей контура Фойхта является Доплеровское уширение спектральных линий, мы можем оценить нижнее возможное значение ширины контура спектральной линии.

2.4. Описание экспериментальной установки.

В настоящей работе в качестве источника света использовалась плазма капиллярно-дугового разряда лампы ВМФ-25. В ней формирование разряда происходит при помощи промежуточного электрода с отверстием (капилляром), что позволяет создать источник излучения, который обладает малым пространственным размером свечения при достаточно высокой яркости. Излучение локализовано внутри 2-х мм капилляра, размещенного между анодом и подогреваемым катодом разряда в спектрально чистом водороде при давлении ≈ 6 Торр и токе на аноде 0.2 А. Схема лампы приведена на рис.17.

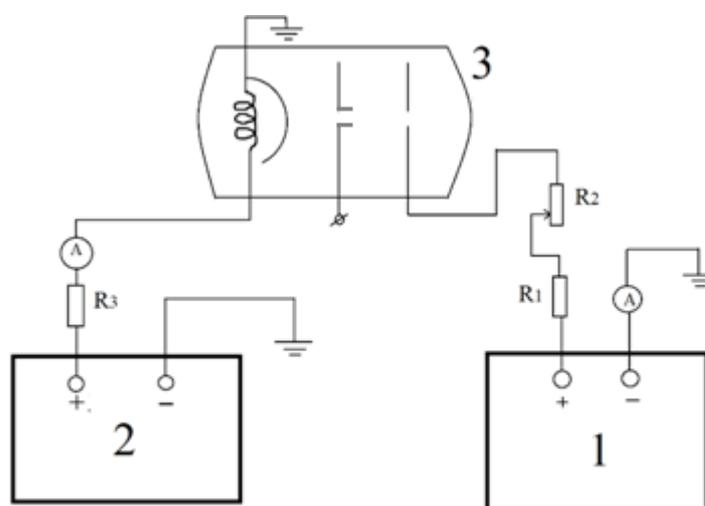


Рис.17. Электрическая схема питания источника газового разряда, 1 – высоковольтный стабилизированный регулируемый источник тока, 2 - низковольтный регулируемый источник постоянного напряжения, 3 – газоразрядная лампа ВМФ-25.

Схема электропитания состоит из двух источников, которые работают в режиме стабилизации по току. Источник постоянного тока необходим непосредственно для питания газового разряда. В цепь анода включено постоянное (R1) и переменное (R2) балластные сопротивления. Для измерения величины силы тока в газовом разряде в цепь питания анода подключен миллиамперметр. Для питания нити подогрева катода используется низковольтный источник, ток с которого поступает на лампу через контрольный амперметр и защитное сопротивление (R3). Такая схема позволяет регулировать ток накала, плавно снижая его после поджига разряда, что позволяет использовать спектральную лампу в щадящем режиме.

Для наилучшей регистрации спектра был выбран режим работы, который обеспечивал наибольшее количество наблюдаемых спектральных контуров при

минимальной возможной ширине доплеровского уширения: разрядный ток $Y_1 = 207\text{mA}$ (соответствует напряжению на аноде $U_1 = 65\text{V}$) и ток накала $Y_2 = 2\text{A}$ (напряжение в цепи накала $U_2 = 1,35\text{V}$).

Для регистрации излучения использовался уникальный дифракционный автоматизированный спектрометр, созданный в нашей лабораторной группе [ДФС_8]. Схема установки приведена на рис.18.

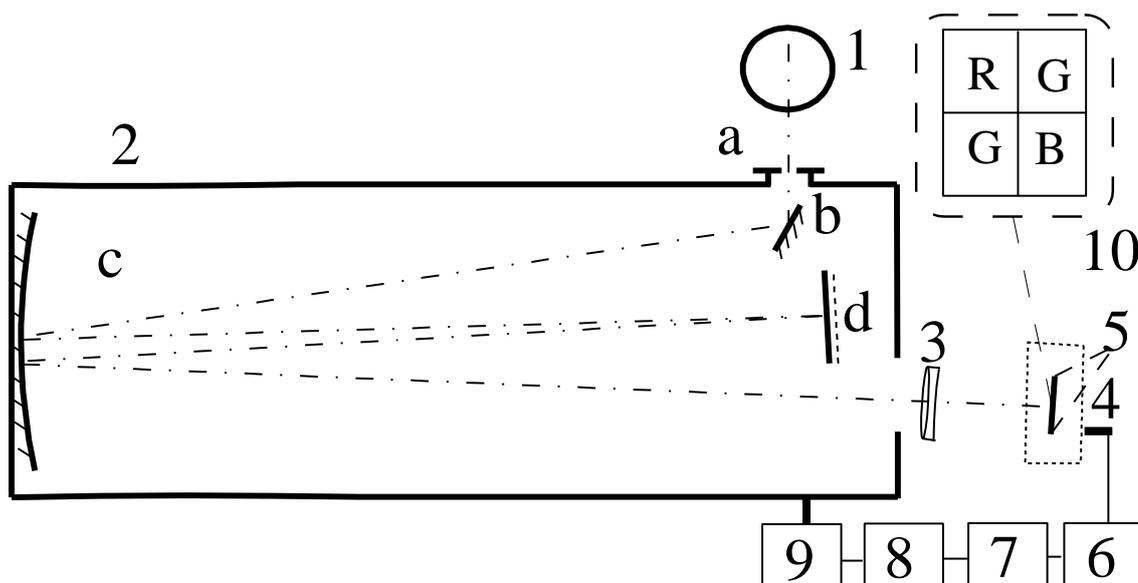


Рис. 18. Блок-схема экспериментальной установки. 1 – Источник света. 2 – Спектрограф ДФС-8: *a* - входная щель; *b* - поворотное зеркало; *c* – фокусирующее зеркало; *d* - дифракционная решетка. 3 – дополнительный камерный объектив. 4 - фотокамера. 5 – КМОП матрица. 6 – персональный компьютер. 7 – схема управления. 8 – шаговый двигатель. 9 – редуктор. 10 - изображение ячейки КМОП матрицы, иллюстрирующее расположение R, G и B фотодиодов.

Основой установки является модернизированный спектрограф ДФС-8, построенный по схеме Эберта, с фокусным расстоянием 2,65м и дифракционной решеткой 1800 штр./мм шириной 100 мм, используемой в первом порядке. Изображение фокальной плоскости спектрографа с помощью дополнительного объектива Гелиос-44М- проектируется на КМОП- матрицу фотокамеры, где и происходит регистрация распределения интенсивности излучения плазмы. Дополнительный объектив обеспечивает эффективное фокусное расстояние $F_{эф} = 6,79\text{м}$ и дисперсию $\approx 0,073 \text{ нм/мм}$.

Метод регистрации, разработанный в нашей лаборатории, описан в статье [14]. Регистрация распределения освещенности в фокальной плоскости спектрального прибора производится матричным КМОП детектором, для которого существует линейная зависимость счёта фотонов от освещенности фотодиодных элементов матрицы при определённых условиях. В работе [14, 15] также показано, что при не слишком больших

времена экспозиции для аналогичной матрицы зависимость хорошо описывается в линейном приближении.

КМОП– матрица представляет собой двумерную последовательность ячеек, каждая из которых состоит из четырех фотоприемников: двух зеленых (G), красного (R) и синего (B), где цвет обозначает часть видимого диапазона, в котором данный фотоприемник наиболее чувствителен (Расположение фотоприемников на матрице на рис. 14 вынесено отдельной фигурой) Таким образом, при регистрации узких спектральных интервалов можно использовать только сигналы фотоприемников, наиболее чувствительных в данной области.

Фотокамера с КМОП-матрицей подключена к персональному компьютеру (ПК), позволяющему как управлять процессом съемки удаленно, так и записывать результаты измерений в виде файлов в формате RAW.

2.5. Методика регистрации спектров.

Результатом фотографирования спектра является массив данных, содержащих величины интенсивностей, зарегистрированных каждым фотоприемником ("пикселем" на итоговом изображении). Далее, интенсивность с каждого приемника в ряду матрицы, расположенном перпендикулярно направлению дисперсии, суммируется, и делится на количество приемников в ряду и длину экспозиции кадра.

В нашем случае, в диапазоне длин волн 600-640 нм на матрице фотоаппарата помещается участок спектра шириной примерно $\approx 1,62$ нм, и в дальнейшем этот участок для удобства будем называть "окном", а кадром или снимком – окном, снятое при однократной экспозиции. Таким образом, всякое окно в спектре может быть зарегистрировано в виде либо одного кадра (снимка), либо путем суммирования многих кадров

Для примера на рис. 19 приведен результат фоторегистрации одного окна (600,83–602,45 нм). В линейном и полулогарифмическом масштабе представлена зависимость регистрируемой одним приемником (пикселем на матрице) освещенности от положения этого приемника на матрице.

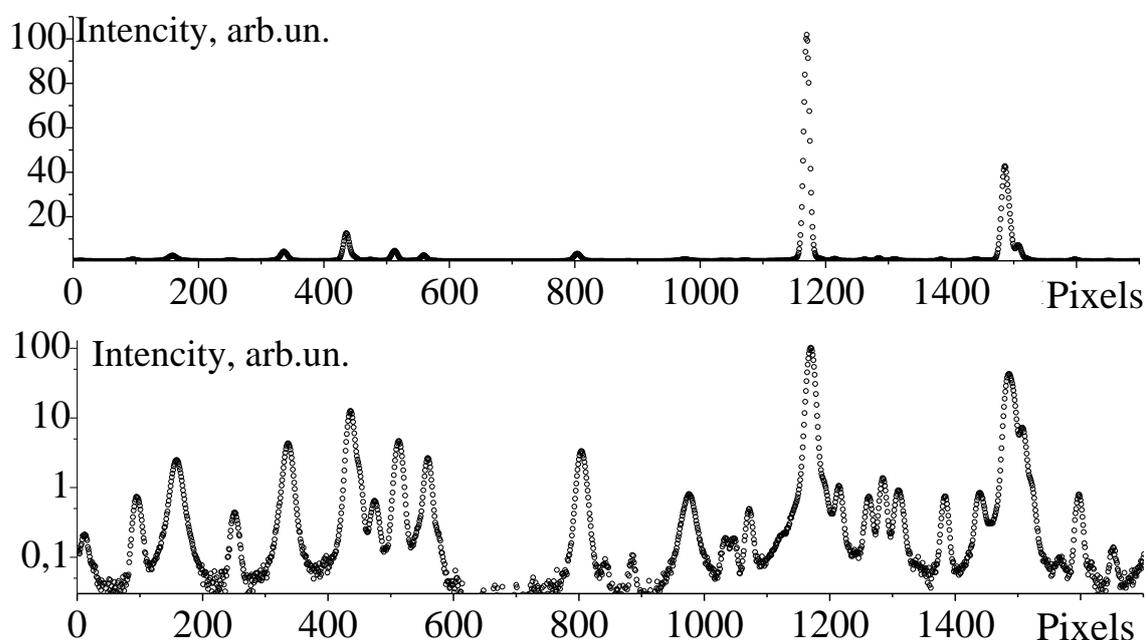


Рис. 19. Зависимость измеренной интенсивности излучения (точки, в относительных единицах) от координаты (в пикселях) по направлению дисперсии в фокальной плоскости спектрометра. Сверху: в линейном, снизу - в полулогарифмическом масштабе.

Экспериментальные исследования, проведенные в работах [13, 14] показали, что даже использование данных о спектрах испускания дейтериевой плазмы - гораздо более плотного спектра, чем рассматриваемый в данной работе спектр водородной плазмы, полученных с помощью прибора с не очень большой разрешающей способностью, но с регистрацией сигнала матричным фотоэлектрическим детектором, позволяет уточнить значения волновых чисел многих спектральных линий за счет применения цифровой обработки сигнала и процесса деконволюции - разложения наблюдаемых распределений интенсивности на составляющие.

Это привело к разработке оригинальной методики измерения волновых чисел в плотных спектрах, описанной в работах [16, 17]. Ее основными преимуществами являются: возможность наблюдать само распределение интенсивности в фокальной плоскости спектрального прибора, что благодаря линейному отклику матричных фотодетекторов позволяет с высокой точностью не только определить положение спектральных линий, но и

величины ширин этих линий, а так же их интенсивности, что значительно облегчает идентификацию переходов, соответствующих этим линиям, причем даже в случае сложного наложения контуров этих линий; а также простотой регистрации по сравнению с другими применяющимися методами.

Анализ регистрируемого распределения интенсивности и последующее нахождение волновых чисел является обратной задачей, не имеющего строго определенного единственного решения, и требующего интерактивного вовлечения исследователя в процессы оптимизации и рационального цензурирования результатов. Работа с каждым отдельным окном происходит в несколько этапов:

Первый этап: деконволюция (операция, обратная свертке) измеренного распределения интенсивности с помощью моделирования спектра конечным набором симметричных контуров спектральных линий, сумма которых наилучшим образом описывает полученный нами набор экспериментальных точек. Данная процедура (условная оптимизация физической модели) решается методом минимизации функционала среднеквадратичной невязки. В настоящей работе использовалась имеющаяся в группе программа минимизации, основанная на алгоритме Левенберга — Марквардта.

Как уже отмечалось выше, задача деконволюции относится к классу обратных некорректно поставленных задач и может и не иметь единственного решения. Процедура поиска оптимальных условий состоит из двух шагов. На первом - экспериментатор, рассматривая и анализируя спектр, делает предположения о числе, ширине и интенсивности спектральных линий, характеризующих распределение. Далее компьютерная программа использует эти данные как начальные условия для вычисления оптимальных значений параметров, описывающих контура. Затем, анализируя величины разностей между экспериментальными данными и аналитической функцией, исследователь принимает решение о корректировке модели (число контуров, вид функции) и начальных условий (положение центров контуров, полуширины, интенсивности) для следующей итерации. Процедура повторяется до тех пор, пока исследователь не принимает решение о том, что выбранные параметры модели описывают спектральное распределение наилучшим образом. Таким образом, используемый нами многоступенчатый метод анализа предполагает, что на каждой итерации решение о корректировке параметров модели, используемой в данном вычислительном эксперименте, принимает экспериментатор на основе знаний о физических принципах, лежащих в основе формирования наблюдаемого спектра.

Второй этап: сопоставление максимуму распределения интенсивности центральной части контура на фокальной плоскости значение длины волны в вакууме. Исследователь, изучая полученный в процессе набор значений амплитуд (интенсивностей) и положения спектральных линий на матрице, сопоставляет имеющиеся на данный момент данные о длинах волн спектральных линий в вакууме, получает дисперсионную кривую, описывающую зависимость длины волны λ_{vac} от координаты вдоль направления дисперсии на CMOS матрице.

Для простоты и наглядности дальнейшее рассмотрение проведем на конкретном примере одного из измеренных “окон” (600,83–602,45 нм), часть которого показана на рис. 19, а результат деконволюции и установленное в процессе деконволюции положение центров спектральных линий - на рис. 20. Видно, что спектр излучения представляет собой совокупность тесно расположенных, блендированных линий, на два – три порядка величины различающихся по интенсивности. Заметим, что в измеренных спектрах H_2 в небольшом количестве встречаются спектральные линии, которые по ширине и форме контура значительно отличаются от соседних линий (см. линии № 4, №20 на рис.20).

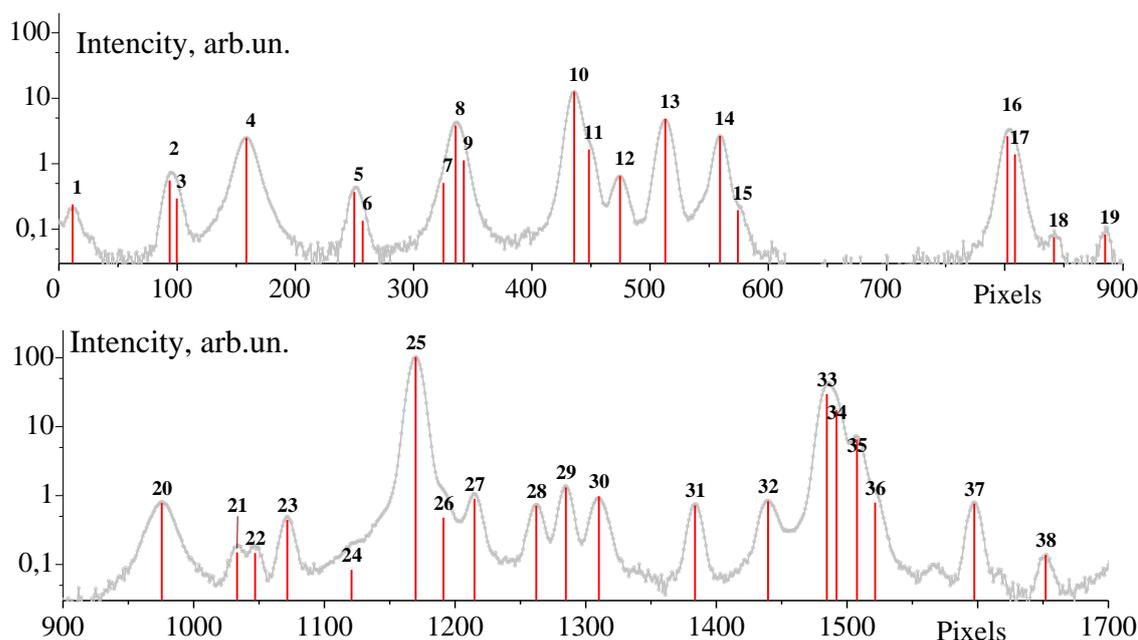


Рис. 20: Зависимость логарифма измеренной интенсивности (точки, в относительных единицах) от координаты (в пикселях) по направлению дисперсии в фокальной плоскости спектрометра. Центры спектральных линий, выявленных в процессе деконволюции, представлены вертикальными линиями («стик диаграммой»), показывающими положение линий и амплитуду их интенсивностей, а цифры обозначают порядковые номера линий для исследуемого окна.

Предполагалось, что большинство спектральных линий имеют одинаковую форму и ширину контура, а фон внутри окна постоянен. Использовался четырех-параметрический контур Фойгта, с требованием одинаковых Гауссовской и Лоренцовской ширин для всех линий, за исключением двух (линии 4 и 20 на рис. 16). Эти симметричные, но аномально широкие линии требуют отдельного изучения.

В рассматриваемом окне методом проб и ошибок удалось выявить наличие 38 спектральных линий, которые представляют собой или близко расположенные ровибронные линии, или компоненты частично разрешенной мультиплетной структуры (см. [16]).

В исследуемом участке спектра $1/\nu = \lambda_{vac} = 5992-6378 \text{ \AA}$ была проведена регистрация 45 таких окон; каждое окно перекрывало предыдущее примерно на треть фотографируемого диапазона. Значения длин волн в вакууме λ_{vac} для центров спектральных контуров, полученных на таких "перекрываемых" участках, т.е. для разных сопоставляемых наборов данных затем сравнивались: разность $\Delta\lambda_{vac}$ для значений, полученных в двух разных окнах не превышала $0,0005 \text{ \AA}$ - что значительно меньше величины неопределенности получаемых нами длин волн. Всего было зарегистрировано 716 центров контуров спектральных линий, все они представлены в приложении 4. Из них для 55 линий при деконволюции спектра было сделано допущение, что у ширины лоренцовской составляющей W_L контура Фойгта значение отличается от прочих линий; в дальнейшем будем обозначать такие линии "широкими". Так как нашей задачей было провести статистический анализ уже имеющихся в литературе данных, в сравнение были включены все найденные нами центры спектральных линий, даже те, для которых отношение сигнала к шуму было порядка 2-3 раз.

Так как наш метод деконволюции и выбор именно контура Фойгта позволяет получать информацию отдельно о гауссовой и лоренцовской ширинах, закончим параграф анализом доплеровского уширения $\Delta\lambda_{Doppler}$, входящего в состав $FWHM_{Gauss} = W_G$.

Выражение (8a) представляет собой линейную зависимость величины Доплеровского уширения спектральной линии от длины волны. Для экспериментально полученной ширины гауссовской составляющей контура Фойгта была сделана оценка газовой температуры по величине Доплеровского уширения спектральных линий, рассчитанной по формулам (13) и (11). Зависимость $\Delta\lambda_{Doppler}$ от длины волны в вакууме представлена на рис. 21.

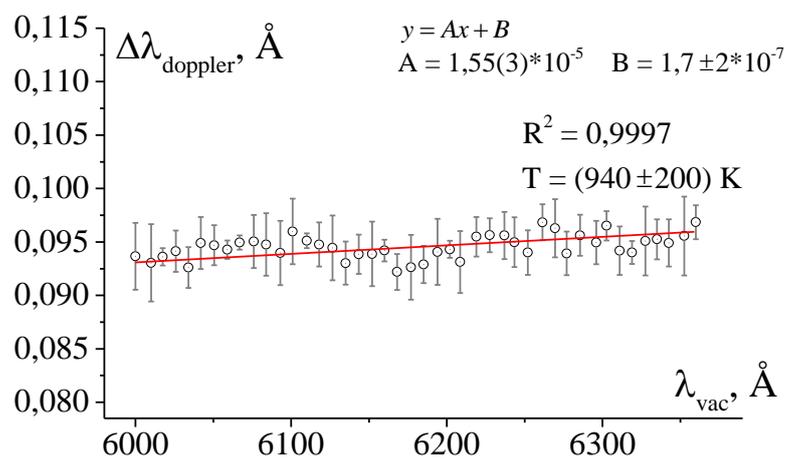


Рис. 21: Зависимость ширины доплеровского уширения, рассчитанной из Гауссовой составляющей контура Фойгта, полученной при аппроксимации наблюдаемых контуров спектральных линий, в зависимости от длины волны λ . Прямая - линейная аппроксимация экспериментальных значений; ее параметры вынесены на рисунок.

Видно, что при аппроксимации этой зависимости линейной функцией коэффициент B совпадает с нулем в пределах погрешности; найденное из коэффициента A значение температуры плазмы составляет $T = 940 \pm 200 \text{ K}$. Этот результат находится в согласии с полученной ранее оценкой температуры плазмы с помощью выражения (17).

2.6. Экспериментальное сопоставление значений волновых чисел из различных работ.

В рамках предыдущих работ [29, 30] нами была разработана оригинальная методика, позволяющая проводить анализ разброса и сравнение уже имеющихся данных о спектре и получить новые наборы более точных и более надежных данных. Она заключается в сопоставлении существующих в литературе данных о волновых числах с экспериментально по их отношению к дисперсионной кривой спектрометра - гладкой зависимости длины волны $\lambda = 1/\nu$ от координаты по направлению дисперсии в фокальной плоскости прибора. Эта зависимость, как было показано [15, 16], близка к линейной и может быть аппроксимирована полиномом невысокой степени.

Экспериментальное исследование возможности применения этой методики показало, что неопределенность (полуширина доверительного интервала, соответствующего доверительной вероятности 95%) новых значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий молекулы H_2 в 4-5 раз меньше стандартного отклонения, характеризующего разброс сопоставляемых данных.

Для наглядности ниже приведено краткое пояснение использования этой методики на примере уже рассмотренного выше участка спектра (окна 600,83–602,45 нм).

Первый шаг: найденные путем деконволюции положения центров линий в фокальной плоскости (на поверхности CMOS-матрицы), используются для выяснения согласованности различных значений обратных волновых чисел этих линий относительно дисперсионной кривой спектрометра. Вначале сопоставление центров линий (в пикселях) с длиной волны в вакууме $\lambda_{\text{vac}} = \lambda_i = 10^8/\nu_i$ ⁶ производится по всем данным, наблюдаемыми как авторами всех работ [11, 19 - 26, 28, 34, 39], так и нами. Так, 37 из 38-ти выявленных ЭКВ линий удастся сопоставить 85 значений длины волны $1/\nu_i$ из 6-ми различных работ. Далее, проводится линейная аппроксимация этой зависимости, которая может рассматриваться как калибровочная кривая спектрометра.

Этот этап проиллюстрирован на рис. 22(а→б). Хотя при взгляде на рис.22б кажется, что все сопоставленные значения ЭКВ спектральных линий хорошо согласуются с

⁶ Для того, чтобы обойти неопределенность связанную с различными методиками перехода от наблюдаемых в реальном, а не «стандартном» воздухе длин волн, для поиска дисперсионной кривой спектрографа были использованы обратные волновые числа $1/\nu_i$.

линейной гипотезой, при увеличении на фрагментах 22.c1 и 22.c2 видно, что некоторые точки выходят за границы не только "confidence band", но и "prediction band".

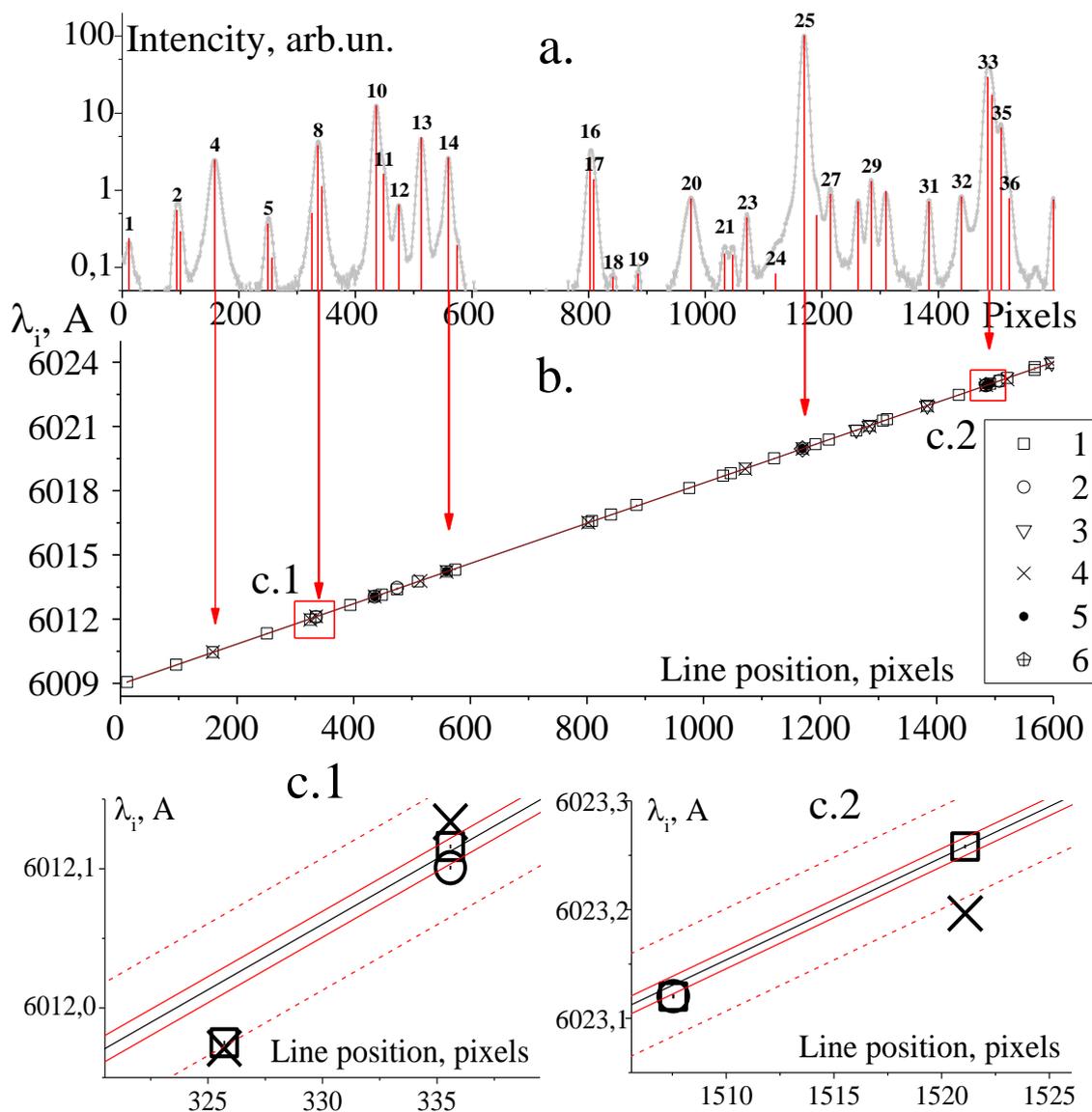


Рис.22: а.) Зависимость логарифма измеренной интенсивности излучения (точки, в относительных единицах) от координаты (в пикселях) по направлению дисперсии в фокальной плоскости спектрометра. Центры спектральных линий, выявленных в процессе деконволюции, представлены вертикальными линиями («стик диаграммой»), показывающими положение линий и амплитуду их интенсивностей; цифры обозначают порядковые номера линий. **б.)** Распределение значений длин волн спектральных линий ($\lambda_i=1/\nu_i$) по данным о ν_i разных авторов относительно положения линий на матрице, и результаты аппроксимации этой зависимости линейной функцией. Точки 1,2,3,4, 5 и 6 представляют данные работ [11], [25], [28], [39], [34] и [20] соответственно. Черной прямой - линейная аппроксимация дисперсионной кривой, красной сплошной ограничена "confidence band", красной пунктирной- "prediction band". **в.)** Увеличенные фрагменты **с1** и **с2** вынесены отдельно.

Для более подробного анализа на рис.23а представлены величины разности между значениями дисперсионной кривой и обратных волновых чисел $1/v_i$ и соответствующая этому распределению отклонений кумулятивная функция.

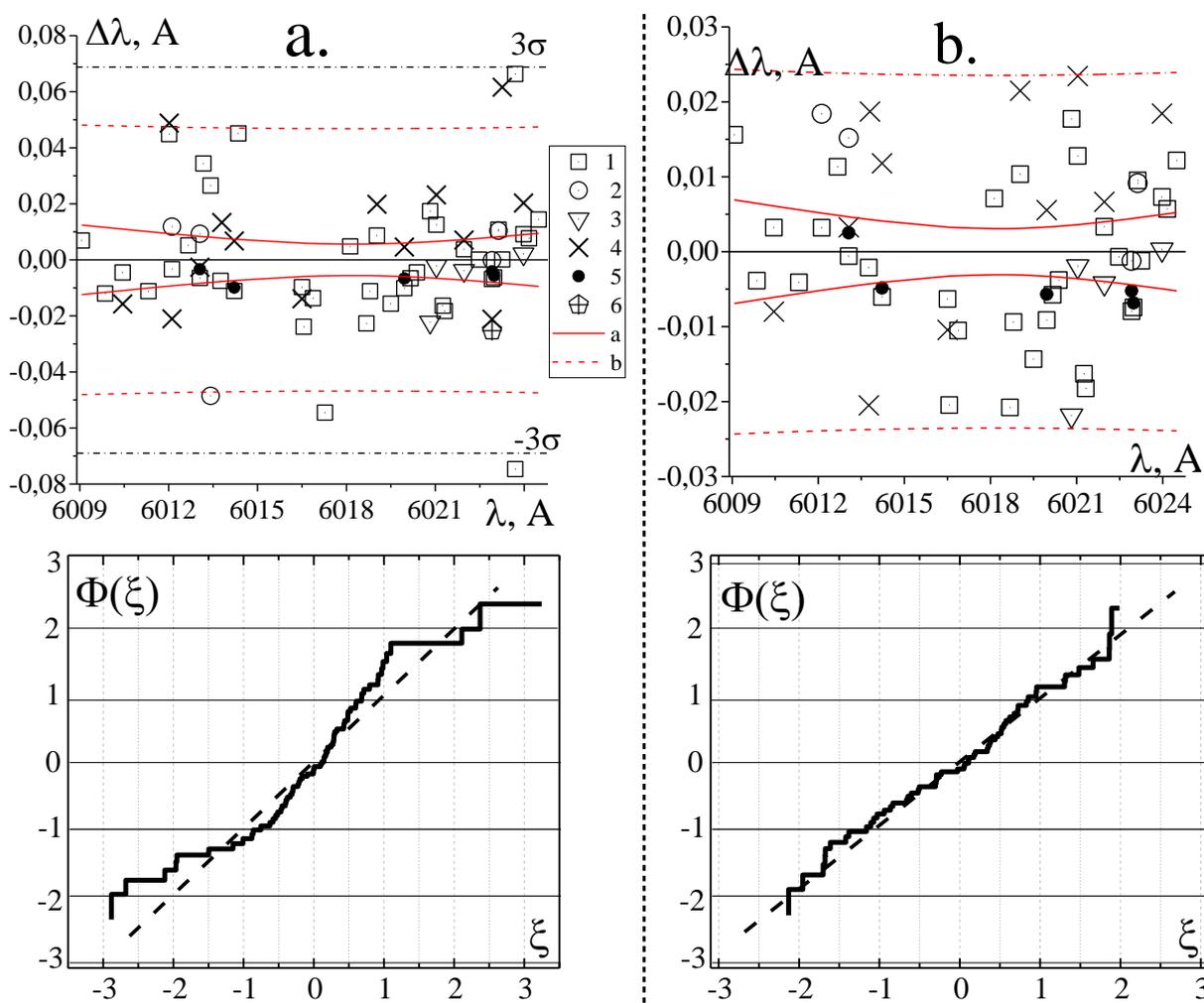


Рис.23 Сверху:Разности между значениями длин волн $1/v_i$, из разных публикаций и линейной аппроксимацией дисперсионной кривой спектрометра на участке 600.83–602.45 нм, и соответствующая им кумулятивная функция распределения отклонений. Точки 1,2,3,4, 5 и 6 представляют данные работ [11], [25], [28], [39], [34] и [20] соответственно. Линией "a" ограничена "confidence band", "b" - "prediction band", черной пунктирной - величина $3\sigma = SD$

Снизу: кумулятивная функция распределения отклонений значений волновых чисел в различных работах относительно дисперсионной кривой спектрографа. Пунктиром обозначено Гауссово, а ломанной – наблюдаемое распределения отклонений.

а.) - Для первой аппроксимации, б.) - для одной из финальных.

На рис.23а видно, что разности для некоторых данных группируются около нуля, 6 значений выходят за пределы "prediction band", и одна точка выходит за пределы интервала 3σ . Точки с отклонениями более $3SD$ при не слишком большой выборке согласно известному критерию Шовене можно считать промахами, исключать и смотреть, как при этом изменяется распределение отклонений и SD для данной гипотезы.

Исключение точек может быть связано с несколькими причинами. Как уже обсуждалось выше, в некоторых работах возможен систематический сдвиг для значений зарегистрированных ЭКВ волновых чисел, который и приводит к тому, что соответствующая значению точка отклоняется от дисперсионной кривой. Во многих публикациях не проводилась деконволюция распределений интенсивности, или, как в случае с работами по лазерной спектроскопии[19], наоборот, приведены только отдельные компоненты тонкой структуры. С другой стороны, возможно, что при наших условиях эксперимента мы просто не наблюдаем эту спектральную линию, или ее интенсивность мала, и, следовательно, мы можем не получить точное положение центра спектральной линии.

Итак, второй этап экспериментального сравнения это итеративное исключение точек. После каждого исключения строится новая дисперсионная кривая и анализируются новые разности и причины их возникновения. Зависимость отклонений для одной из финальных аппроксимаций после нескольких таких итераций представлена на рис. 23б. Видно, все оставшиеся значения ЭКВ спектральных линий попадают не только в интервал $3\sigma = 3*SD = 0,036\text{Å}$, но и в интервал "prediction band". Сравнивая рис. 23а и 23б, можно увидеть, что после отбора имеющихся в литературе значений, наблюдаемое распределение отклонений стало гораздо ближе к гауссовому.

Для упрощения процедуры сравнения была создана программа, позволяющая проводить сопоставление в интерактивном режиме — добавлять и удалять данные о волновых числах спектральных линий, используемых в сопоставлении, отслеживать согласованность используемых значений на всем обрабатываемом участке спектра, контролируя величины отклонений экспериментальных волновых чисел от градуировочной кривой, а также их распределение. Таким образом, для каждого окна в рассматриваемом интервале мы получали параметры дисперсионной кривой - в нашем случае, линейной зависимости, величина наклона которой соответствует обратной линейной дисперсии спектрометра, выраженной в ($\text{Å}/\text{pix}$).

Параметры этой линейной зависимости, их погрешность и стандартное отклонение значений на каждом исследуемом участке (окне) приведены в таблице 11 ниже; как и число задействованных в финальной итерации значений из сравниваемых публикаций. Видно, что нам удается получать значения параметров с малой неопределенностью и значением разброса SD.

С другой стороны, выражение для обратной линейной дисперсии автоколлимационного спектрометра в центре фокальной плоскости это известная формула из [46]:

$$\Delta\lambda/dx = \frac{t}{F} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2} \quad (18)$$

учитывая в линейный размер пикселя на матрице d в мм, это выражение принимает вид

$$\Delta\lambda/pixel = \frac{t}{Fd^2} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda d}{2t}\right)^2} \quad (19)$$

В работе [15] показано, что для нашей экспериментальной установки оптимальные значения этих параметров составляют $1/t = (1784 \pm 3)$ штр/мм и $F = (6786 \pm 8)$ мм; учитывая их, на рис. 24 приведена зависимость наклона градуировочных кривых для каждого окна от середины регистрируемого в этом окне спектрального интервала, и теоретически рассчитанная зависимость по формуле (19).

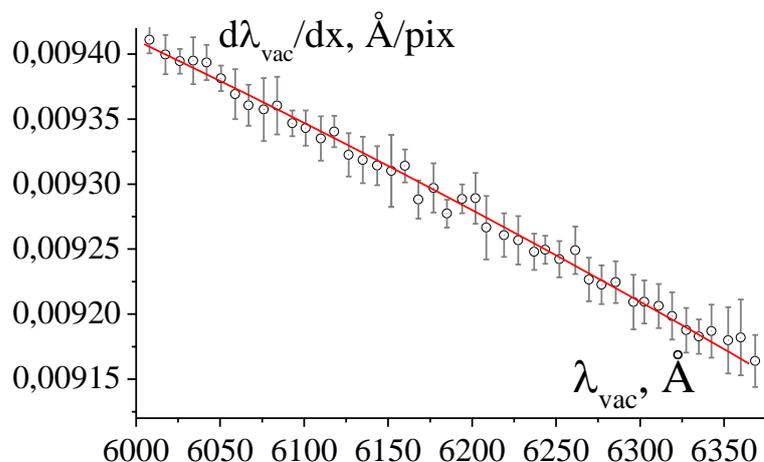


Рис. 24: Зависимость обратной линейной дисперсии прибора $d\lambda/dx$ от длины волны в вакууме λ . Точки - экспериментальные данные, полученные для центра КМОП матрицы; красной кривой - теоретически рассчитанные значения с помощью выражения (19)

Видно, что теоретическая функция на малом участке спектра действительно может считаться линейной. С учетом погрешности, все экспериментальные точки согласуются с зависимостью (19); величина стандартного отклонения данных от теоретической кривой составила $SD \approx 6,3 \cdot 10^{-6}$ ($\text{\AA}/\text{pix}$), что говорит о хорошей точности линейной аппроксимации в различных окнах.

Табл. 11: Значения некоторых параметров градуировочной кривой для каждого окна

Окно, Å	N	$\lambda_{vac} = A * pix + B$				SD, Å
		A, Å/pix	ΔA , Å	B, Å	ΔB , Å	
5992-6012	32	0,009421	1,10E-05	5992,0823	0,0005	0,003
6000 - 6016	27	0,009411	1,10E-05	6000,581	0,0004	0,001
6010 - 6025	72	0,009401	1,50E-05	6008,9634	0,0006	0,004
6017 - 6035	31	0,009394	9,00E-06	6018,2201	0,0004	0,001
6026 - 6042	31	0,009395	1,80E-05	6025,8562	0,0004	0,003
6034 - 6050	26	0,009393	1,40E-05	6034,1201	0,0004	0,002
6042 - 6059	38	0,009381	1,00E-05	6042,4802	0,0005	0,002
6051 - 6067	33	0,009369	1,90E-05	6050,9469	0,0005	0,001
6059 - 6075	28	0,009361	1,60E-05	6059,4392	0,0004	0,001
6068 - 6084	23	0,009357	2,40E-05	6067,6454	0,0004	0,001
6076 - 6092	56	0,00936	2,20E-05	6075,9721	0,0005	0,004
6085 - 6101	38	0,009347	1,00E-05	6084,4271	0,0005	0,002
6093 - 6109	20	0,009343	1,40E-05	6092,9325	0,0004	0,002
6102 - 6118	28	0,009335	1,70E-05	6101,7829	0,0004	0,002
6110 - 6126	21	0,00934	1,20E-05	6110,225	0,0004	0,001
6118 - 6135	21	0,009322	1,70E-05	6118,4108	0,0004	0,002
6127 - 6143	33	0,009319	1,80E-05	6126,9103	0,0005	0,003
6135 - 6152	26	0,009314	1,50E-05	6135,4718	0,0004	0,002
6144 - 6160	42	0,00931	2,80E-05	6143,9014	0,0005	0,003
6152 - 6168	16	0,00931	2,80E-05	6152,1726	0,0004	0,001
6160 - 6176	22	0,009314	1,30E-05	6160,5261	0,0004	0,002
6169 - 6185	31	0,009288	1,50E-05	6168,8704	0,0004	0,003
6177 - 6193	12	0,009297	1,90E-05	6177,1483	0,0003	0,001
6186 - 6202	16	0,009277	1,10E-05	6185,5426	0,0004	0,001
6194 - 6210	28	0,009289	1,10E-05	6193,9168	0,0004	0,003
6200 - 6217	23	0,009289	2,00E-05	6202,4136	0,0004	0,003
6211 - 6227	17	0,009267	2,40E-05	6210,6814	0,0004	0,002
6220 - 6235	22	0,009261	1,70E-05	6219,0274	0,0004	0,002
6232 - 6242	18	0,009257	1,90E-05	6226,574	0,0004	0,002
6235 - 6252	22	0,009248	1,40E-05	6235,7028	0,0004	0,001
6244 - 6260	25	0,009249	1,10E-05	6243,8519	0,0004	0,002
6256 - 6267	18	0,009242	1,40E-05	6252,0919	0,0004	0,002
6262 - 6277	23	0,009249	1,80E-05	6260,7891	0,0004	0,002
6269 - 6285	34	0,009227	1,70E-05	6269,2568	0,0005	0,002
6278 - 6293	24	0,009223	1,50E-05	6277,6684	0,0004	0,002
6290 - 6302	20	0,009225	1,60E-05	6285,9083	0,0004	0,002
6295 - 6310	20	0,009209	2,10E-05	6294,2018	0,0004	0,002
6304 - 6318	27	0,009209	1,70E-05	6302,5143	0,0004	0,002
6311 - 6327	20	0,009206	1,70E-05	6310,8552	0,0004	0,002
6320 - 6335	38	0,009199	1,80E-05	6319,163	0,0005	0,003
6327 - 6343	26	0,009188	1,70E-05	6327,4268	0,0004	0,002
6335 - 6350	25	0,009183	1,30E-05	6335,4896	0,0004	0,003
6345 - 6360	31	0,009187	2,00E-05	6343,8712	0,0004	0,004
6352 - 6368	30	0,00918	2,60E-05	6352,1885	0,0004	0,003
6360 - 6377	19	0,009182	2,90E-05	6360,4887	0,0004	0,002

2.7. Статистический анализ экспериментального сопоставления всех данных о волновых числах ЭКВ переходов молекулы H_2 в области 599,21 - 637,63 нм.

С помощью описанной выше методики сопоставления значений ЭКВ спектральных линий относительно дифракционной кривой были проанализированы значения волновых чисел для диапазона $\nu=16688,52- 15683,14\text{см}^{-1}$, или $\lambda_{\text{vac}} = 1/\nu = 599,21 - 637,63$ нм.

Для изучаемого в этом разделе работы участка спектра в известной нам литературе экспериментальные данные о волновых числах содержатся в работах [11, 19, 20, 22, 24-26, 28, 34, 39]. Краткая информация о результатах проведенного глобального экспериментального сопоставления представлена в таблице 12. Здесь в первой колонке - количество линий, данные которых были представлены в публикации для исследуемого диапазона длин волн в вакууме (обратных волновых чисел) "**N in Range**", в третьем столбце - "**N**" - указано количество значений, которые рассматривались в сопоставлении - т.е. для которых, аналогично статистическому сравнению в первой части, величина отклонения не превышала $0,1\text{Å}$. В двух последних колонках "**SD**" и "**Mean**" приведена величина стандартного отклонения (SD) для выборки данных из каждой публикации и величины среднего отклонения $\overline{\Delta\lambda_i}$ с погрешностью в единицах последней значащей цифры.

Табл. 12: Результаты глобального экспериментального сопоставления данных из различных работ с дисперсионной кривой спектрографа.

<i>Cit</i>	N in Range	N	SD, Å	Mean, Å
[39]	210	193	0,016	0,002(1)
[34]	157	142	0,021	-0,003(2)
[11]	2462	835	0,037	0,001(1)
[19]	1	1	--	--
[25]	79	72	0,027	0,008(3)
[26]	7	7	0,014	-0,001(5)
[22]	24	10	0,050	0,002(20)
[20]	29	28	0,017	-0,013(4)
[24]	8	3	0,040	0,03(3)
[28]	173	115	0,031	-0,004(3)
All	3150	1406	0,033	0,0005(9)

Для иллюстрации на рис. 25 эта информация представлена графически, с добавлением кривой нормального распределения величин разностей $\Delta\lambda_i$ для каждой из работ. На рис. 26 представлены полученные в ходе итеративного процесса сопоставления

отклонения от дисперсионной кривой для различных публикаций относительно наших итоговых значений длин волн в вакууме λ_{vac} .

Прежде всего, видно, что если брать в рассмотрение все работы, средняя величина отклонения $\overline{\Delta\lambda_{All}} = 0,0005 \pm 0,0009 \text{ \AA}$, т.е. значение неопределенности среднего порядка самому среднему, и можно считать его нулевым. На рис. 25 и 26 заметно, что для некоторых публикаций наблюдается хорошая согласованность, но, особенно на рис.26, заметен и существенный разброс. Он характеризуется стандартным отклонением $SD \sim 0,03 \text{ \AA}$, что примерно на порядок больше оценки неопределенности данных в большинстве рассматриваемых публикаций.

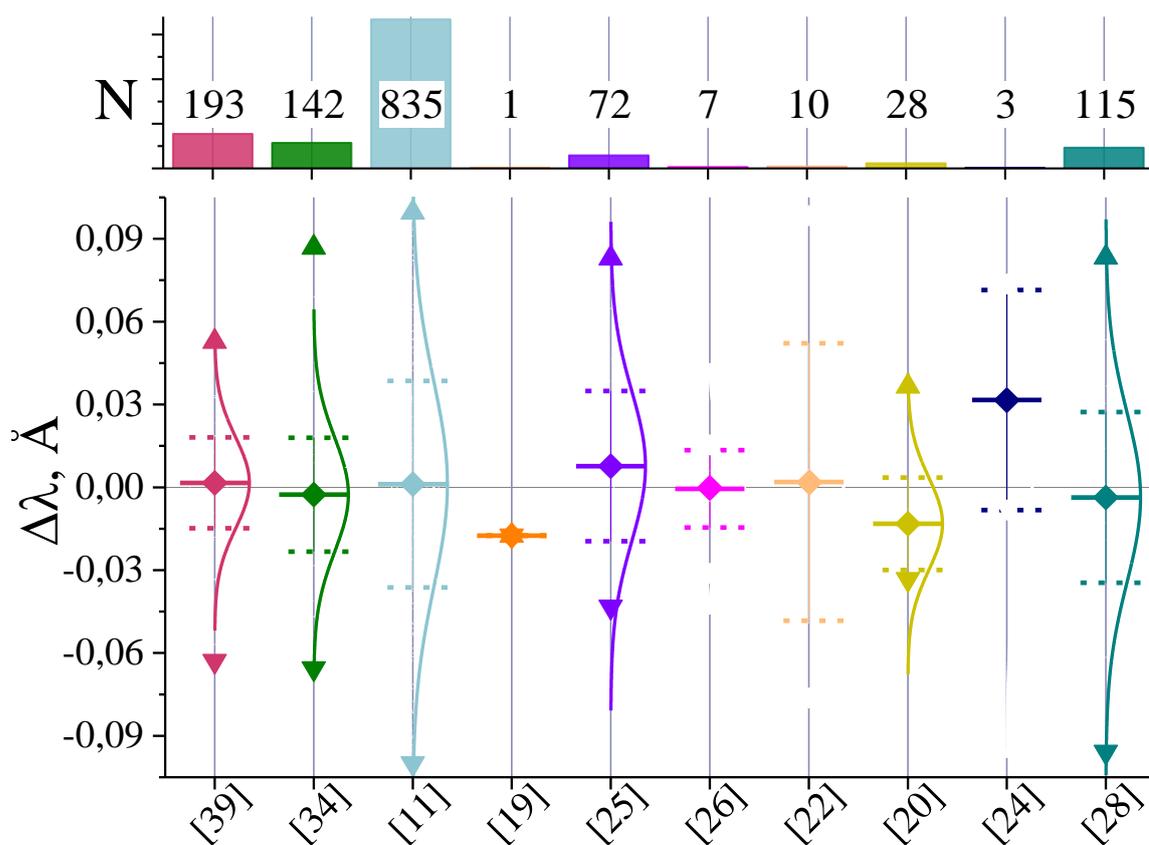


Рис.25. Гистограмма: число ЭКВ волновых чисел ν_i из различных работ, задействованных в экспериментальном сопоставлении. Кривые: нормальное распределение значений разностей $\Delta\nu_i$ для каждой из работ; $\blacktriangle \blacktriangledown$ - максимальное и минимальное значение $\Delta\nu_i$, точкой с горизонтальной отметкой - среднее значение $\overline{\Delta\nu_i}$, горизонтальным пунктиром - границы интервала $2SD$.

На рис. 26 видно, что большинство отклонений группируется внутри интервала $|0,03\text{\AA}|$, и заметен весьма равномерный разброс значений вне его.

Важно отметить, что наблюдаемое стандартное отклонение можно считать уровнем согласованности данных об эмиссионном спектре молекулы H_2 в рассматриваемом диапазоне. Эта величина совпадает с результатом, полученным нами ранее в работе [30], и

примерно в полтора раза больше стандартного отклонения для глобального статистического анализа, проведенного в первой главе ($SD = 0,048 \text{ см}^{-1} \rightarrow 0,018 \sim 0,02 \text{ \AA}$).

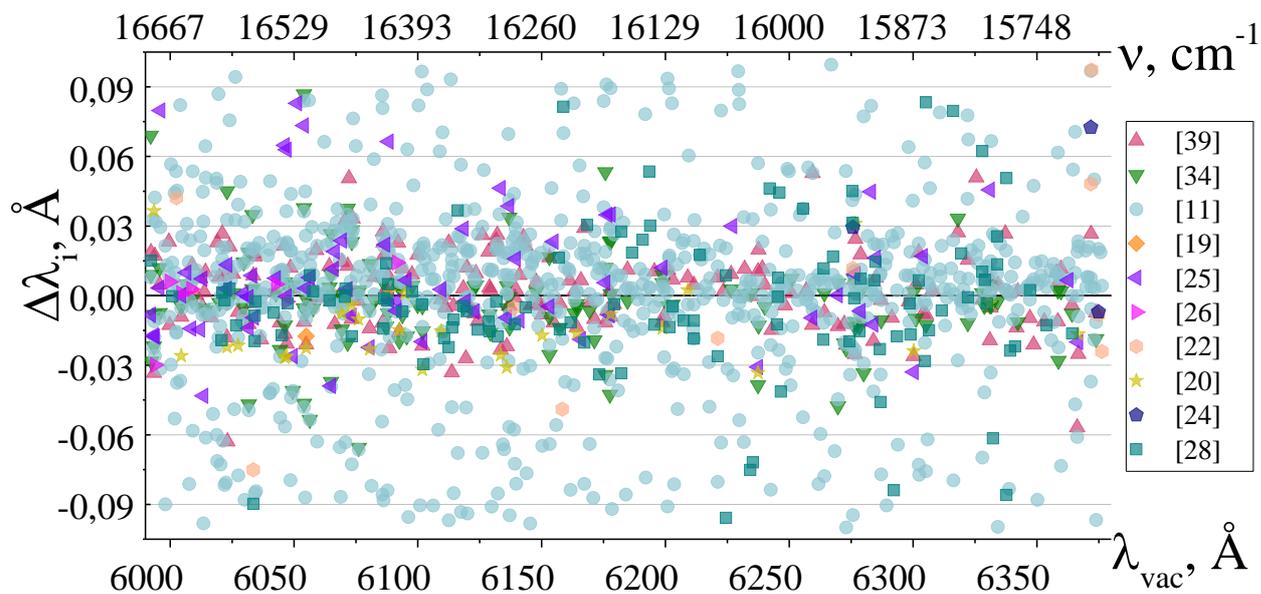


Рис.26. Разности $\Delta\lambda_i$ значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий из публикаций [11, 19, 20, 22, 24-26, 28, 34, 39], полученные в процессе сопоставления данных с дисперсионной кривой спектрографа относительно полученных нами значений длин волн в вакууме λ_{vac} , в интервале 5992-6370 Å.

Для наглядности на рисунке 27 показаны результаты анализа в виде гистограммы и кумулятивной функции распределения. Заметно не только равномерное распределение отклонений за пределами $|0,03 \text{ \AA}|$, но и аномальный пик в распределении отклонений на гистограмме, соответствующий интервалу $0,02 \text{ \AA} - 0,025 \text{ \AA}$ - связанный, скорее всего, с работами [20] и [28].

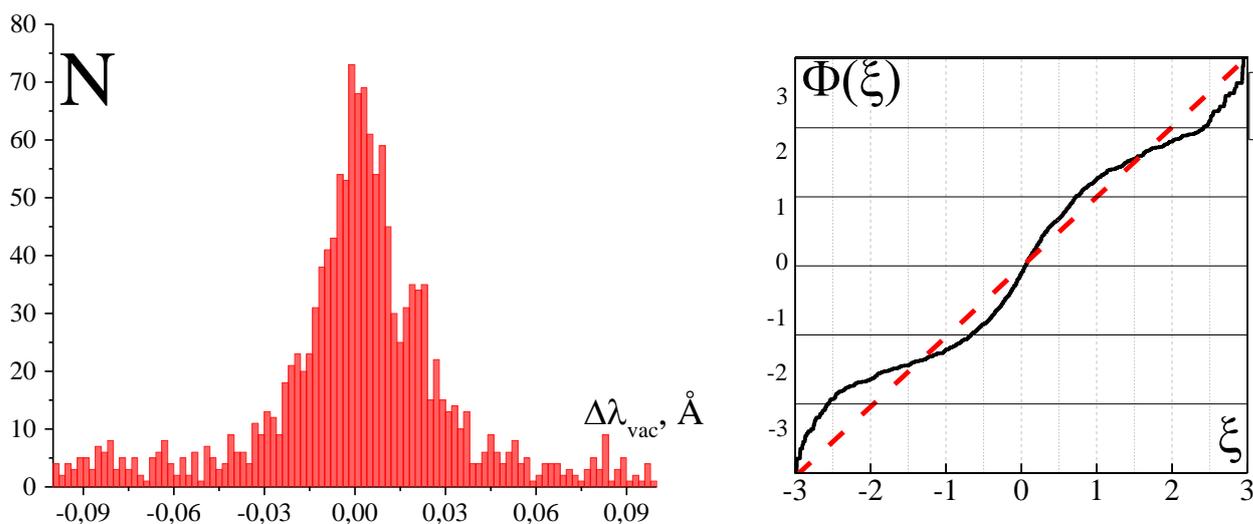


Рис. 27. Слева: гистограмма отклонений обратных волновых чисел сравниваемых работ от дисперсионной кривой спектрографа; справа: кумулятивная функция этого распределения отклонений. Пунктиром обозначено Гауссово, а ломанной – наблюдаемое распределения отклонений

По кумулятивной функции видно, что распределение отклонений хотя и не совпадает с нормальным, но и не далеко от него.

Для всех работ, за исключением 3х, среднее отклонение составляет порядка нескольких тысячных ангстрема - порядка (или меньше) уровня точности, данного авторами своим результатам. 3 работы, данные которых при сопоставлении демонстрируют значительное среднее отклонение, превышающее погрешность:

$$\overline{\Delta\lambda_{[25]}} = 0,008 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad (\text{i})$$

$$\overline{\Delta\lambda_{[20]}} = -0,013 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad (\text{ii})$$

$$\overline{\Delta\lambda_{[24]}} = 0,03 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad (\text{iii})$$

Важно отметить, что для работ [20] и [24] в первой части работы тоже наблюдались значительные отклонения; однако сложно говорить о найденной несогласованности как о систематическом сдвиге. Так, для случая (iii) в сопоставлении задействованы только 3 значения, поэтому можно объяснить такую большую величину среднего отклонения малой выборкой значений (малым количеством зарегистрированных линий в работах). В случае (ii) задействовано уже 27 значений; однако для [20] как для работы по лазерной спектроскопии доступна более точная регистрация ЭКВ переходов, для которых линии даже для нашего метода регистрации будут сильно блендированными, или не будут наблюдаться вообще из-за малой заселенности уровней. В частности, в этой публикации указаны волновые числа главных компонент тонкой структуры (не псевдо-дублета!) триплетных линий молекулы H_2 . Тяжело однозначно заявить, что вызвало возможный сдвиг, особенно учитывая, что для этой работы наблюдается наименьший разброс значений SD.

Интереснее всего случай (i): для этой работы анализ в первой главе показал лучшую согласованность с данными из [11]. Отдельно для этой публикации на рис. 28 представлены отклонения от дисперсионной кривой относительно наших итоговых значений длин волн в вакууме λ_{vac} . Видно, что за исключением 6 точек с отклонениями $\Delta\lambda_i = \lambda_{vac}^{exp} - \lambda_i > 0,06 \text{ \AA}$ все остальные значения группируются внутри интервала $[0,04 \text{ \AA}]$; 6 этих значений связаны с тем, что, как будет показано ниже, наш метод регистрации позволяет разрешать структуру псевдодублетов, чего не было достигнуто в работе [25].

Если исключить эти 6 точек из рассмотрения, среднее значение станет $\overline{\Delta\lambda_{[25]}} = 0,001 \pm 0,002 \text{ \AA}$, что можно считать нулевым.

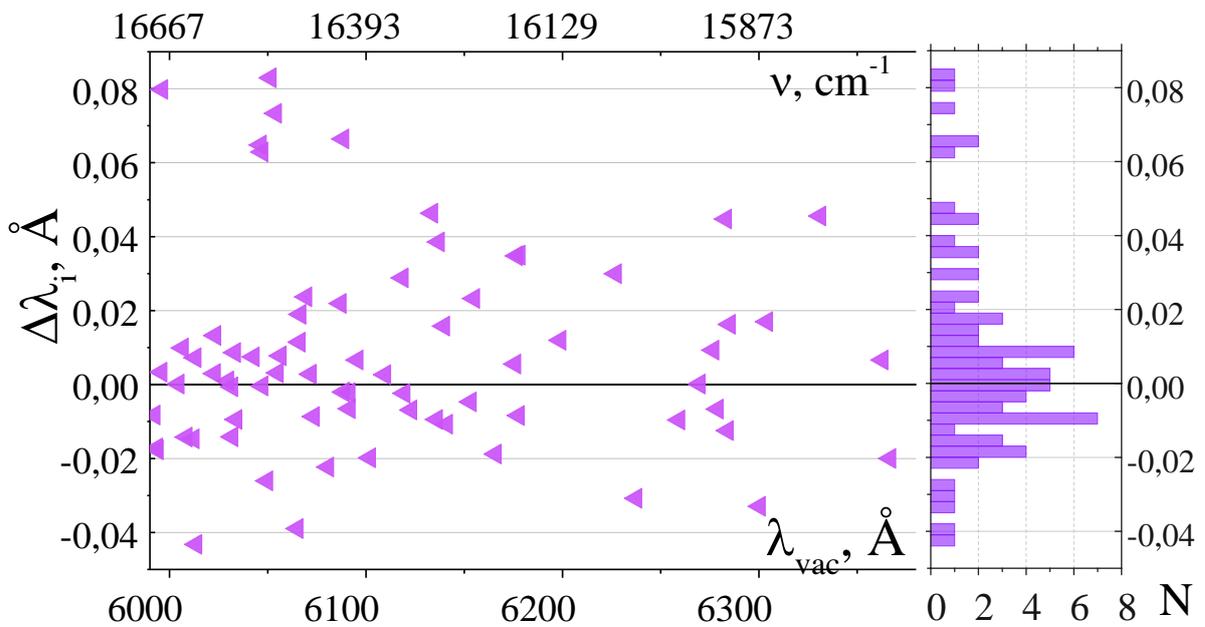


Рис. 28: Разности $\Delta\lambda_i$ значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий из публикации [25], полученные в процессе сопоставления данных с дисперсионной кривой спектрографа относительно полученных нами значений длин волн в вакууме λ_{vac} , в интервале 5992-6370 Å и соответствующая распределению отклонений гистограмма.

Сравнивая с результатами первой главы стоит еще отметить, что для публикации [28] по данным в таблице 12 не наблюдается очевидного сдвига волновых значений, который был при глобальном сопоставлении. Ниже на рис.29 для этой работы представлена зависимость отклонений от дисперсионной кривой относительно наших итоговых значений длин волн в вакууме λ_{vac} .

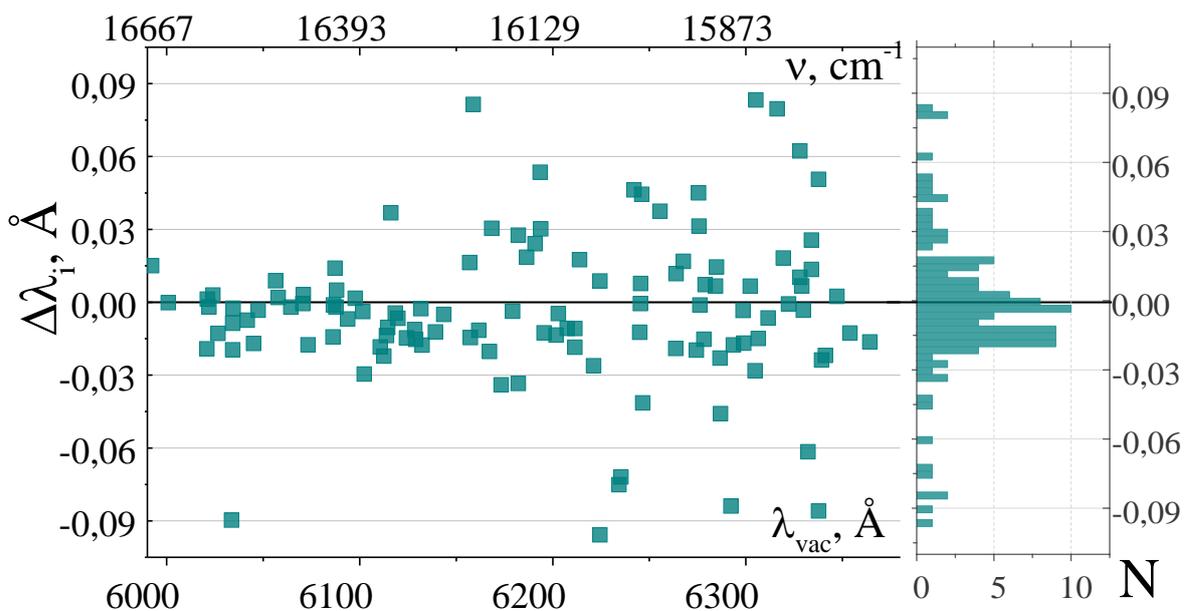


Рис.29 Разности $\Delta\lambda_i$ значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий из публикации [28], полученные в процессе сопоставления данных с дисперсионной кривой спектрографа относительно полученных нами значений длин волн в вакууме λ_{vac} , в интервале 5992-6370 Å и соответствующая распределению отклонений гистограмма.

Видно, что несмотря на почти нулевое среднее, большинство значений группируется ниже нуля, в интервале $-(0,01\text{Å} - 0,02)\text{Å}$. Т.е. значения обратных волновых чисел из [28] сдвинуты в "красную" сторону - выше относительно дисперсионной кривой - что наблюдалось и в первой части. Таким образом, практически нулевое среднее отклонение скорее всего вызвано только рандомизацией большого числа точек, и мы можем утверждать, что в некоторых данных из [28] действительно содержится систематический сдвиг порядка $\sim 0,015\text{Å}$, или $0,03 - 0,04\text{см}^{-1}$ в красную сторону спектра.

2.8. Результаты экспериментального сопоставления: регистрация длин волн в вакууме ЭКВ спектральных линий молекулы Н₂.

Как уже упоминалось выше, с помощью процедуры деконволюции в исследуемом диапазоне длин волн в вакууме $\lambda_{\text{vac}} = 1/\nu = 5992,1 - 6376,3\text{Å}$ были получены положений 716 спектральных контуров на поверхности CMOS-матрицы, которые далее использовались для экспериментального сопоставления волновых чисел Н₂ разных авторов. Так как разработанная нами оригинальная методика [29, 30], позволяет не только проводить сопоставление и анализ разброса уже имеющихся данных о спектре, но и получить новые наборы более точных и более надежных данных, ниже приведено обсуждение полученных таким образом новых значений волновых чисел.

Неопределенности найденных положений центров спектральных линий на матрице, связанные с процессом деконволюции, в большой степени зависят от интенсивности (амплитуды) спектральных контуров. Так, для центров контуров линий, амплитуда которых превышала 0,5 условной единицы, даже при сильном блендировании или наличии рядом гораздо более ярких линий, неопределенность положения на матрице составляла менее 0,1pix, т.е. $\Delta\lambda_{\text{vac}}^{\text{blend}}$ менее $\sim 0,001\text{Å}$: это половина (376 из 716) линий. Для линий, амплитуда которых составляла 0,5-0,2 условные единицы (143 линии), информативности о регистрируемом распределении интенсивности было достаточно, чтобы определить положение центра контура на матрице с точностью порядка $0,2 \sim 0,1\text{pix}$, или $\sim 0,001 - 0,002\text{Å}$; для 185 линий с интенсивностью порядка 0,2 - 0,05 усл. ед., соответствующая им неопределенность равна $0,25 \sim 0,5\text{pix}$, или в среднем $0,0035\text{Å}$. Было зарегистрировано 12

линий с амплитудой спектрального контура меньше 0,05 условных единиц; для них неопределенность составила порядка 0,4-0,5 пикс, или менее 0,005 Å .

Погрешности при определении обратных длин волн спектра, связанные с процессом "градуировки" спектрометра, зависят от участка исследуемого спектра. А именно, от количества (и качества) имеющихся в публикациях [11, 19, 20, 22, 24-26, 28, 34, 39] экспериментальных значений, наличия на участке (окне) хорошо изученных линий с большой интенсивностью, уровня блендирования линий. В таблице 11 было приведено значение SD для каждого участка, его будем в дальнейшем принимать за величину неопределенности $\Delta\lambda_{vac}^{grad}$ полученных нами значений, вызванной несогласованностью данных в различных публикациях.

Так как $\Delta\lambda_{vac}^{grad}$ и $\Delta\lambda_{vac}^{blend}$ вызваны независимыми друг от друга факторами, будем считать итоговым значением неопределенности для получаемых длин волн в вакууме их сумму, т.е. $\Delta\lambda_{vac} = \Delta\lambda_{vac}^{grad} + \Delta\lambda_{vac}^{blend}$. В среднем полная величина неопределенности для полученных данных составила 0,0035 Å; максимальное значение $\Delta\lambda_{vac}$ не превышало 0,007 Å.

Полный список зарегистрированных нами спектральных линий приведен в приложении 4; В таблице представлен порядковый номер линии, полученные нами значения λ_{vac} в ангстремах, их уровень неопределенности $\Delta\lambda_{vac}$, и рассчитанные из них значения волновых чисел и неопределенности для них. Также для удобства приведены значения интенсивности спектральных контуров в относительных единицах (фотоотсчетах); существующая источников [11, 19, 20, 22, 24-26, 28, 34] идентификация для этих линий и наши комментарии к полученным результатам.

Указывая идентификацию ЭКВ спектральных линий, мы придерживались такого подхода: если этому значению (или лежащему в пределах $\sim 0,015$ Å) несколько публикаций (две и более) указывали один и тот же переход, идентификация давалась без указания авторства. Если идентификация для линии существовала только в одной работе, следом за идентификацией указан ее источник. Всего в литературе существует идентификация для 421 из 716-ти зарегистрированных линий; для 89-ти из них она не является однозначной - т.е. разные публикации присваивали линии разным ЭКВ переходам.

Информативность экспериментальных данных была достаточна для деконволюции неразрешенных оптически спектральных характеристик, включая компоненты тонкой структуры (см.[16, 17]), а именно, для псевдодублетов - частично разрешенного

триплетного строения двух ЭКВ линий при переходе из электронных состояний $i^3\Pi_g^+$ или $g^3\Sigma_g^+$ на состояние $c^3\Pi_u^-$. Все они помечены в таблице как PW: PW2 для сильной компоненты ("синей" линии с интенсивностью $2x$) и PW1 для слабой ("красной" с интенсивностью x), с указанием расстояния между компонентами в $\Delta\nu$ в см^{-1} . Измеренная нами величина расщепления совпадала с значениями $\Delta\nu$ для этих переходов в работах [20, 34] в пределах указанной для них погрешности. Всего было зарегистрировано 27 пар псевдодублетов; что помогло установить однозначную идентификацию для 23 из них. Еще для 6-ти пар спектральных линий была замечена структура похожая на псевдо-дублет, но в литературе о их идентификации или нет информации, либо указанный переход не связан с уровнем $c^3\Pi_u^-$. Эти линии помечены в таблице как "?PW".

Выше, при обсуждении выбора аналитической функции для деконволюции, мы обсуждали регистрацию "широких" линий - линий, которые имеют нетипичную для остальных линий в окне, но симметричную форму контура. Для них полагалось равенство Гауссовской ширины W_G с другими контурами, но не равенство Лоренцевской составляющей W_L . Всего нами было зарегистрировано 54 таких линии; для них в таблице сделана пометка "broad", и указана соответствующая ширина $W_L = \Delta\nu_L$ в см^{-1} . Для 21 линии из них в литературе есть идентификация, которая указывает, что им соответствует электронный переход на $\rightarrow c^3\Pi_u$, поэтому такую большую ширину контура можно связать с компонентами тонкой структуры, которые мы не в состоянии были разрешить: так, для 4х этих линий в литературе [19, 34] даже есть величина расщепления, которая тоже добавлена в таблицу. Все широкие линии, связанные с переходом на $c^3\Pi_u^-$, но с не различимой для нас структурой, помечены как "NR" - "not resolved".

В приложении 5 к настоящей работе приведен атлас спектра молекулы H_2 полученный на основе наших измерений. В атласе приведены зависимости регистрируемой интенсивности сигнала от длины волны в вакууме в линейном и логарифмическом масштабах. По оси абсцисс отложены как длины волн в вакууме, так и волновые числа для удобства использования атласа. Номера спектральных линий на рисунках соответствуют номерам в приложении 4; для некоторых линий α -системы Фулхера (электронный переход $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) приведены краткие обозначения соответствующих ЭКВ переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые был проведен глобальный анализ экспериментальных данных о волновых числах ЭКВ спектральных линий молекулы H_2 , полученных в предыдущих исследованиях и опубликованных к моменту начала настоящей работы. Для проведения статистического анализа была выбрана область спектра $475 \div 660$ нм, на краях которой расположены две легко опознаваемые в спектре линии атома водорода H_β до H_α .

Для двух работ по классической спектроскопии [39] и [11], содержащих наибольший объем информации об экспериментально зарегистрированных спектральных линиях H_2 в рассматриваемом диапазоне был проведен анализ на самосогласованность данных. Он показал, что данные первой работы содержат многочисленные опечатки, а данные второй работы, за исключением одного значения, корректны.

Глобальное сопоставление показало, что данные всех опубликованных к настоящему времени работ в целом согласуются на уровне точности порядка $0,05 \text{ см}^{-1}$, что превышает неопределенность значений, приведенных в сравниваемых работах. Выяснилось, что величина разброса практически не меняется, даже если сравнивать только ЭКВ спектральных линий с одинаковой идентификацией. Систематического сдвига между данными таблиц [11] и всем массивом экспериментальных результатов других авторов не наблюдалось, однако для некоторых работ при отдельном рассмотрении были отмечены значительные средние отклонения.

Следовательно, прямое сравнение всех доступных данных вследствие, прежде всего, отсутствия деконволюции для определения истинных значений волновых чисел, не позволяет точно определить, как хорошо или плохо данные разных авторов согласуются между собой.

Поэтому во второй части данной ВКР с помощью разработанной нами ранее оригинальной методики, позволяющей не только проводить сопоставление и анализ разброса уже имеющихся данных о спектре, но и получать новые наборы более точных и надежных данных, было проведено экспериментальное исследование эмиссионного спектра молекулы водорода в области $\lambda_{\text{vac}} = 1/\nu = 599,21 - 637,63$ нм ($\nu=16688,52- 15683,14\text{см}^{-1}$): в этом диапазоне длин волн локализованы наиболее яркие триплетные системы полос молекулы H_2 , широко используемые в спектроскопии плазмы и астрофизике.

Анализ имеющейся в литературе информации о спектре показал, что только для 46% наблюдаемых линий однозначно установлен соответствующий ЭКВ-переход.

Экспериментальное сопоставление выявило, что в среднем все данные согласованы на уровне $0,033\text{\AA}$, или порядка $\sim 0,1\text{ см}^{-1}$; что опять же на порядок выше заявленной в сопоставляемых работах точности. Кроме того, для одной из публикаций ([28]) был подтвержден систематический сдвиг значений в красную область на $0,03 - 0,04\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, несмотря на большое количество экспериментальных работ, исследования эмиссионного спектра водорода высокой точности в рассматриваемой области далеки от завершения. Однако использование предлагаемой нами экспериментальной методики является продуктивным способом сравнения таких отягощенных ошибками сложных наборов данных, как значительно блендированных спектры.

Экспериментальное исследование возможности применения этой методики показало, что неопределенность (полуширина доверительного интервала, соответствующего доверительной вероятности 95%) новых значений волновых чисел ЭКВ спектральных линий молекулы H_2 почти на порядок меньше стандартного отклонения, характеризующего разброс сопоставляемых данных. Так, в результате проведенного сопоставления нам удалось получить новые значения для 716 спектральных линий в исследуемом интервале, с неопределенностями в среднем порядка $0,003\text{\AA}$. На основе этих измерений составлен атлас молекулы H_2 в области длин волн $\lambda \approx 599,21 - 637,63\text{ нм}$.

Итак, полученные результаты позволяют надеяться на то, что последовательное применение такого подхода к проблеме сможет значительно увеличить точность данных об энергетических характеристиках простейшей двухатомной молекулы.

Результаты настоящей ВКР частично были представлены на международной [47] и Всероссийской [48] конференции.

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность своему первому научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Б.П. Лаврову за бесценное руководство, а также своему второму научному руководителю, доценту Ю. Э. Скобло за интерес к своей работе и поддержку.

Автор благодарна А.С. Михайлову за помощь в экспериментальной части работы, Д.В. Пересторонину и Д.С.Мельницкому за помощь в написании некоторых программ, и своей подруге аспирантке В.А. Рязанцевой за понимание и незаменимые комментарии.

Список литературы:

1. W.Ubachs *et al.*, Physics beyond the Standard Model from hydrogen spectroscopy, [J. Mol. Spectrosc.](#) **320**, 1 (2016);
2. Heide Ibrahim *et al.*, H₂: the benchmark molecule for ultrafast science and technologies, [J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.](#) **51** 042002 (2018);
3. F.Combes, and G. Pineau des Forets, eds. Molecular Hydrogen in Space, Cambridge Contemporary Astrophysics, [Cambridge: Cambridge University Press](#), 2000;
4. B.P. Lavrov *et al.*, UV continuum emission and diagnostics of hydrogen-containing nonequilibrium plasmas, [Phys.Rev.E.](#) **59** 3526 (1999);
5. Б.П. Лавров, Электронно–вращательные спектры двухатомных молекул и диагностика неравновесной плазмы, Химия плазмы, Москва:Энергоатомиздат, С.45–92, 1984;
6. G.D. Stancu *et al.*, On the Reaction Kinetics of Chemically Active Molecular Microwave Plasmas, [Contrib. Plasma Phys.](#) **45** 358, (2005);
7. K. Pachucki, Born-Oppenheimer potential for H₂, [Phys. Rev. A](#) **82**, 032509 (2010);
8. K. Pachucki and J. Komasa, Gerade-ungerade mixing in the hydrogen molecule, [Phys. Rev. A](#) **83**, 042510 (2011);
9. H.Nakashima and H.Nakatsuji, Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecule with the free complement–local Schrödinger equation method: Potential energy curves of the ground and singly excited singlet and triplet states, Σ , Π , Δ , and Φ , [J. Chem. Phys.](#) **149**, 244116 (2018) ;
10. G.S. Fulcher, Spectra of Low Potential Discharges in Air and Hydrogen, [Astrophysical Journal](#) **37**, 60(1913);
11. The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Dieke, Ed. by H. M. Crosswhite, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972, 642 p;
12. J. Roepcke, A. Rousseau, B.P. Lavrov and P.B Davies, Section 6.3:Emission and absorption spectroscopy, in book: “Nonthermal Plasma Chemistry and Physics”, J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.E. Wagner (Eds.), CRC Press Taylor & Francis Group, London, New York, Boca Raton, pp.206-226, 491-497, 2013;
13. B.P. Lavrov and I.S Umrikhin, Optimal values of rovibronic energy levels for triplet electronic states of molecular deuterium. [J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys](#) **41**, 105103 (2008);
14. B.P. Lavrov and I.S Umrikhin A Statistical Analysis of the Wavenumbers of Triplet Rovibronic Transitions of the D₂ Molecule: II. An Experimental Study of “Dubious” Lines. [Russ. J. of Phys. Chem. B](#) **3**, 397 (2009);
15. И.С. Умрихин, Экспериментальной исследование волновых чисел и определение оптимальных значений энергии триплетных ровибронных уровней молекулы дейтерия. Дисс. на соискание ученой степени канд. ф.-м. наук, СПбГУ 2012, 250 с;
16. B.P. Lavrov, I.S Umrikhin and A.S. Zhukov, Observation of the fine structure for rovibronic spectral lines in the visible part of emission spectra of D₂. [Phys. Rev. A](#) **85**, 052505 (2012) ;
17. B.P. Lavrov and I.S Umrikhin, Atlas and wavenumber tables for the visible part of the electronic-vibro-rotational D₂ spectrum emitted by low-temperature plasma. [J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.](#) **182**, 180 (2016);

18. G.H. Dieke, The molecular spectrum of hydrogen and its isotopes, [J. Mol. Spectrosc.](#) **2**,494 (1958);
19. W. Lichten, T. Wik, and T. A. Miller, Fine structure of $3s,3d: {}^3\Sigma, {}^3\Pi, {}^3\Delta$ complex of H_2 by Doppler-free, laser spectroscopy, [J. Chem. Phys.](#) **71**, 2441 (1979);
20. L. Jozefowski, Ch. Ottinger and T Rox, Laser Spectroscopy of the H_2 ($n = 3$ Triplet Gerade) Complex: Vibrational and Rotational Coupling between the Electronic States, [J. Mol. Spectrosc.](#) **163**, 381 (1994);
21. K. Tsukiyama, S. Shimizu, and T. Kasuya, Identification of the $EF^1\Sigma_g^+(v' = 31 \text{ and } 32)$ states of H_2 by XUV-VIS double-resonance spectroscopy, [J. Mol. Spectrosc.](#) **155**, 352 (1992);
22. K. Tsukiyama, J. Ishii and T. Kasuya, Fluorescence lifetimes of $EF^1\Sigma_g^+$, $GK^1\Sigma_g^+$, $H^1\Sigma_g^+$, $I^1\Pi_g$, and $J^1\Delta_g$ states of H_2 studied by extreme ultraviolet–visible double resonance excitation, [J. Chem. Phys.](#) **97**, 875 (1992);
23. J. Ishii, K. Tsukiyama and K. Uehara, Identification of Excited Gerade States of Molecular Hydrogen with Extreme Ultraviolet-Visible Double Resonance Excitation Technique , [Laser Chem.](#) **14**, 31 (1994);
24. .A. de Lange, E.M. Reinhold and W.M.G. Ubachs, Spectroscopy on some g symmetry states in H_2 and determination of the ionization potential, [Phys. Rev. A](#) **65**, 064501 (2002);
25. A. Alikacem and M. Larzilliere, Fourier transform spectroscopy analysis of the $3d$ -triplet complex visible emission spectra of H_2 , [J. Chem. Phys.](#) **93**, 215 (1990);
26. Ch. Jungen *et al*, High orbital angular momentum states in H_2 and D_2 . III. Singlet–triplet splittings, energy levels, and ionization potentials, [J. Chem. Phys.](#) **93**, 2289 (1990);
27. D. Bailly and M. Vervloet, Rotational analysis of the molecularhydrogen triplet $3s, d$ complex revisited, [Mol. Phys.](#) **105**, 1559 (2007);
28. D . Bailly *et al*, Accurate level energies in the $EF^1\Sigma_g^+$, $GK^1\Sigma_g^+$, $H^1\Sigma_g^+$, $B^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$, $B^1\Sigma_u^+$, $D^1\Pi_u$, $I^1\Pi_g$, $J^1\Delta_g$ states of H_2 , [Mol. Phys.](#) **108**, 827 (2010);
29. О.О.Дьячкова, А.С.Михайлов, В.А.Рязанцева. Экспериментальное сопоставление и анализ данных разных авторов с целью нахождения волновых чисел спектральных ЭКВ линий H_2 . XVII ВСЕРОССИЙСКИЙ МОЛОДЕЖНЫЙ САМАРСКИЙ КОНКУРС-КОНФЕРЕНЦИЯ НАУЧНЫХ РАБОТ ПО ОПТИКЕ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ, Сборник трудов конференции, 2019, Москва, Изд.: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, с. 258-265. ISBN: 978-5-902622-41-3;
30. О.О. Diachkova, В.Р. Lavrov A.S. Mikhailov and V. A. Riazantceva, On the accuracy of available wavenumber values for electronic-vibro-rotational transitions of the H_2 molecule, [Bull. Lebedev Phys. Inst.](#) **50**, 127, (2020) ;
31. В.Р.Lavrov, A.S.Mikhailov, I.S. Umrikhin High-resolving-power spectrometer with digital photo recording, based on the DFS-8 Spectrograph. [J. Opt. Technol.](#) **78**, 180 (2011);
32. Б. П. Лавров, Электронно-вращательные спектры молекул и диагностика неравновесной плазмы, Химия плазмы. Сб. статей. Под ред. Б. М. Смирнова. Вып. 11.Москва: Атомиздат, 1984;
33. Г.Герцберг Спектры и строение двухатомных молекул. Москва: Издательство Иностранной литературы, 1949;
34. Foster E.W., Richardson O. The fine structure of the spectral lines of H_2 : Measurements with a reflexion echelon. [Proc. R. Soc. London, Ser. A](#) **189**, 149 (1947) ;

35. J.-Y. Roncin and F. Launay, Atlas of the vacuum ultraviolet emission spectrum of molecular hydrogen, Washington, D. C.: American Chemical Society, 1994;
36. Э.Г Силькис., А.С Станкевич и А.В Шоненков, Атлас спектров газоразрядной лампы ДВС-25 в диапазоне 320-1100нм, [Аналитика и контроль](#) **21**, 103 (2017) ;
37. В.А. Шахатов и Ю.А. Лебедев, Диагностика возбужденных частиц в водородной плазме, Часть I. Спектральный состав излучения, электронные состояния и излучательные характеристики частиц плазмы, *Успехи прикладной физики* **2**, 571 (2014);
38. В.А. Шахатов и Ю.А. Лебедев, Диагностика возбужденных частиц в водородной плазме Часть II. Распределение энергии по внешним и внутренним степеням свободы молекулы водорода. *Успехи прикладной физики* **3**, 21 (2015);
39. H.G.Gale, G.S. Monk and K.O. Lee, Wave-lengths in the Secondary Spectrum of Hydrogen, [Astrophys. J.](#) **LXVII**, 89 (1928) ;
40. F. M. Bieniosek *et al*, Time-resolved measurements of desorbed gas during 1-MeV K⁺ pulsed beam deposition in a stainless steel target, [Phys. Rev. ST Accel. Beams](#) **10**, 093201 (2007);
41. G. Staszewska and L. Wolniewicz, Transition Moments among ³Σ and ³Π States of the H₂ Molecule, [J. Mol. Spectrosc.](#) **198**, 416 (1999);
42. L. Wolniewicz, Lowest ^{1,3}Δ_g States of the Hydrogen Molecule, II, [J. Mol. Spectrosc.](#) **174**, 132 (1995);
43. H. Barrell, The Dispersion of Air Between 2500Å and 6500Å, [J. Opt. Soc. Am.](#) **41**, 295 (1951);
44. Б.П. Лавров, А.С. Михайлов, И.С. Умрихин, Спектрометр высокой разрешающей силы с цифровой фоторегистрацией на базе спектрографа ДФС-8, *Опт. Журн.* **78**, 34 (2011)
45. S.A. Astashkevich and B.P. Lavrov, Lifetimes of the electronic-vibrational-rotational states of hydrogen molecule (Review). [Opt. Spectrosc.](#) **92**, 818–850 (2002);
46. Б.П.Лавров, Об определении газовой температуры плазмы низкого давления по интенсивностям молекулярных полос H₂ и D₂. Связь распределения интенсивности в полосе с газовой температурой, *Опт. и Спектр.* **48**, 680 (1980);
47. А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.В. Островский, Техника и практика спектроскопии. *Москва: Наука*, 1972;
48. О.О Diachkova, B.P.Lavrov, A.S.Mikhailov, On internal consistency of experimental data reported in tables of g.h. Dieke for spectral lines of the H₂ molecule located between Hβ and Hα lines of atomic hydrogen, Сборник материалов Международной конференции по естественным и гуманитарным наукам "Science SPbU–2020" 2020, Санкт-Петербург, ISBN 978-5-98620-509-0;
49. О.О.Дьячкова, Б.П. Лавров, Сравнение опубликованных данных классической эмиссионной спектроскопии о волновых числах молекулы H₂ в области 485,5 – 656,5 нм, Сборник материалов Всероссийской конференции по естественным и гуманитарным наукам с международным участием "Наука СПбГУ – 2020" 2020, Санкт-Петербург, ISBN 978-5-98620-511-3;
49. G. Staszewska and L. Wolniewicz, Adiabatic Energies of Excited ¹Σ_u States of the Hydrogen Molecule, [J. Mol. Spectrosc.](#) **212**, 208 (2002);

50. L. Wolniewicz and K. Dressler, Adiabatic potential curves and nonadiabatic coupling functions for the first five excited $^1\Sigma_g^+$ states of the hydrogen molecule, [J. Chem. Phys.](#) **100**, 444 (1994);
51. L. Wolniewicz and G. Staszewska, Excited $^1\Pi_u$ states and the $^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ transition moments of the hydrogen molecule, [J. Mol. Spectrosc.](#) **220**, 45 (2003).

Приложение 1: Влияние блендирования на смещение наблюдаемого контура спектральной линии.

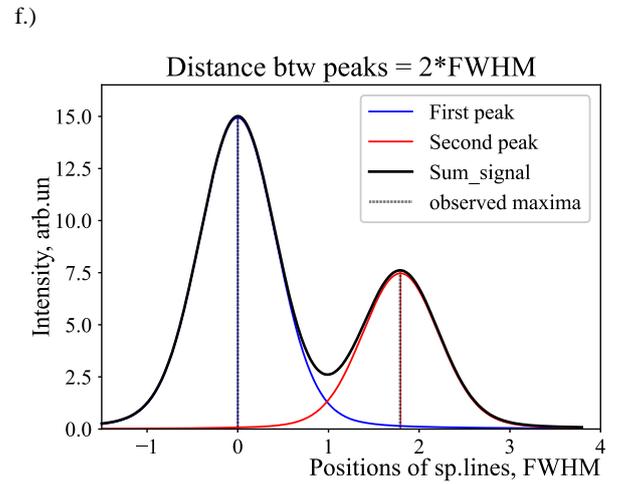
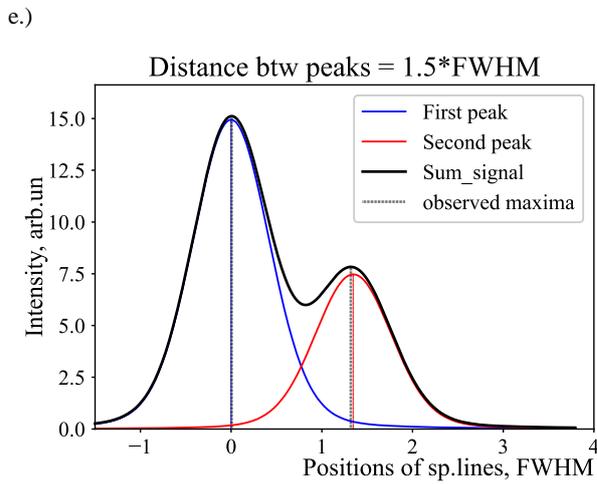
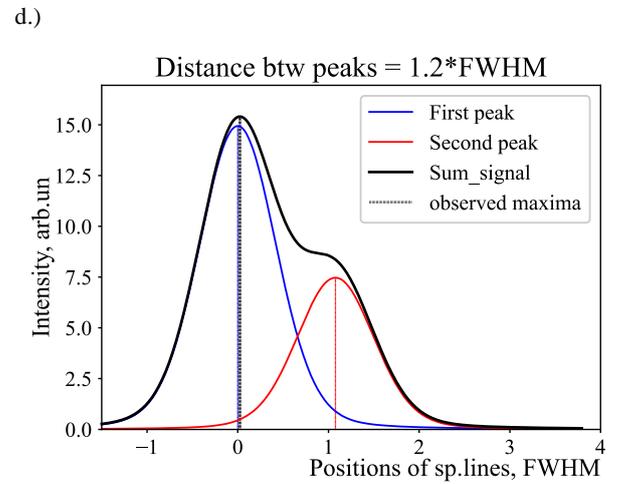
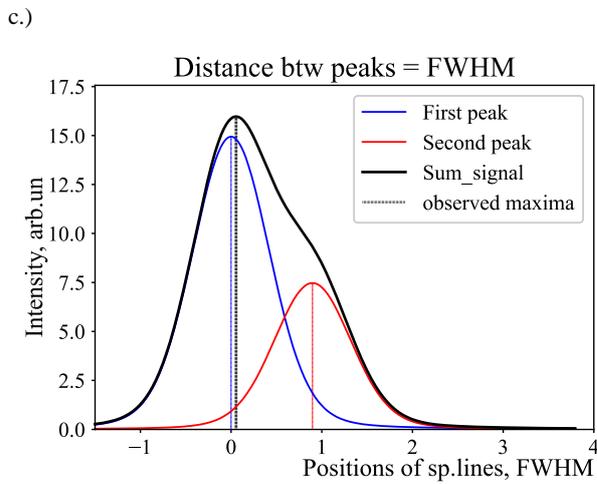
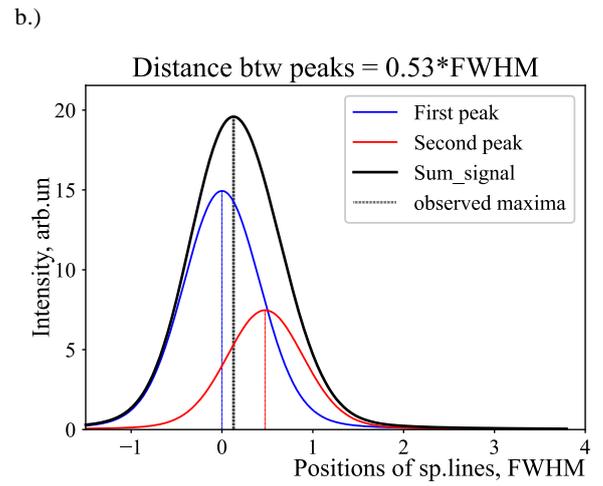
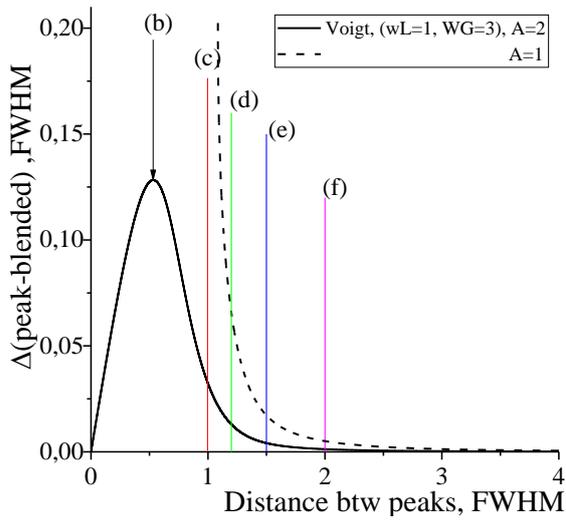
Рис.1 . Моделирование блендирования двух пиков с интенсивностями 2:1, для случая контура Фойгта, с отношением гауссовой и лоренцовских ширин как 3:1.

а.) Зависимость разности между наблюдаемыми максимумами интенсивности и реальными положениями центров контуров от расстояния между двумя контурами, в единицах полной ширины контура на половине его высоты (FWHM). Сплошной линией показана разность для пика с большей интенсивностью, штрихованной - для пика с меньшей; сплошные вертикальные линии указывают на соответствующие им графики *b-f*, иллюстрирующие картины блендирования линий для отдельных расстояний между контурами.

b-f: сплошными синими и красными - контуры оригинальных линий, черным - результирующее распределение интенсивности, штриховыми вертикальными - соответствующие им максимумы.

Для отказа от привязки к конкретному участку спектра, и для упрощения перехода от волновых чисел ν , выраженных в обратных сантиметрах, к длине волны в вакууме λ_{air} , выраженной в нм или \AA , распределение интенсивности спектральной линии построено в зависимости от полной ширины на полувысоте линии (FWHM).

На рис. *e-f* видно, что для линии с меньшей интенсивностью наблюдаемый максимум сдвинут относительно центра контура спектральной линии, и, следовательно, волнового числа ровибронного перехода. Если, к примеру, продолжить сближать спектральные линии, то, как показано на рис. *b*, наблюдаемое распределение интенсивности будет представлять собой один несимметричный контур, максимум которого сдвинут относительно центра более яркой линии, а слабая линия видна вообще не будет. Без проведения деконволюции, найденное по наблюдаемому положению максимума значение волнового числа не будет отвечать ровибронному переходу ни для одной из этих спектральных линий.



Приложение 2: Потенциальные кривые электронных состояний H_2

Рис. 1: Потенциальные кривые некоторых синглетных состояний молекулы водорода. Состояния герда-симметрии (g) обозначены сплошными, ан-герда (u) - пунктирными линиями. Данные взяты из работ [7-9, 42, 50-52]

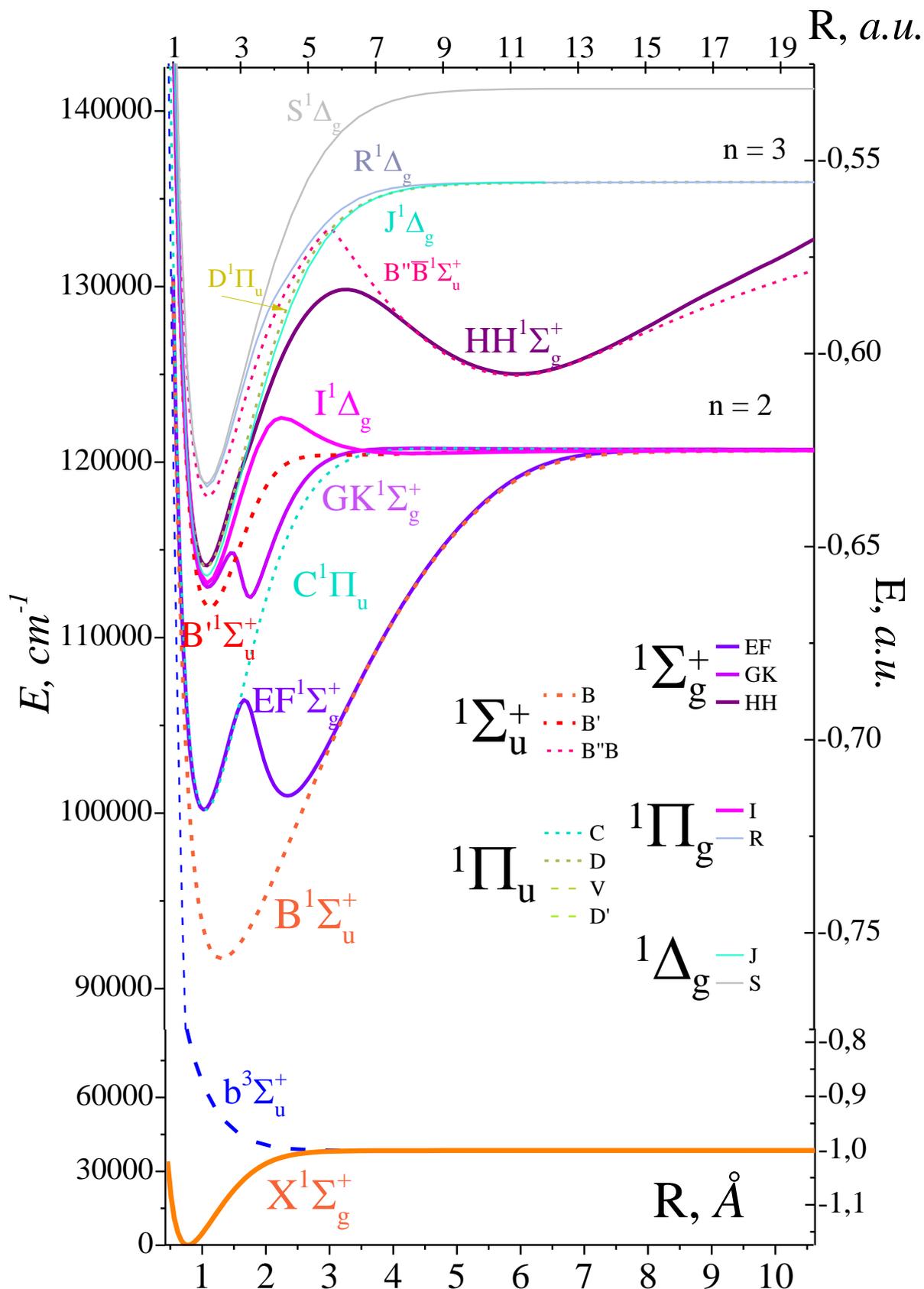
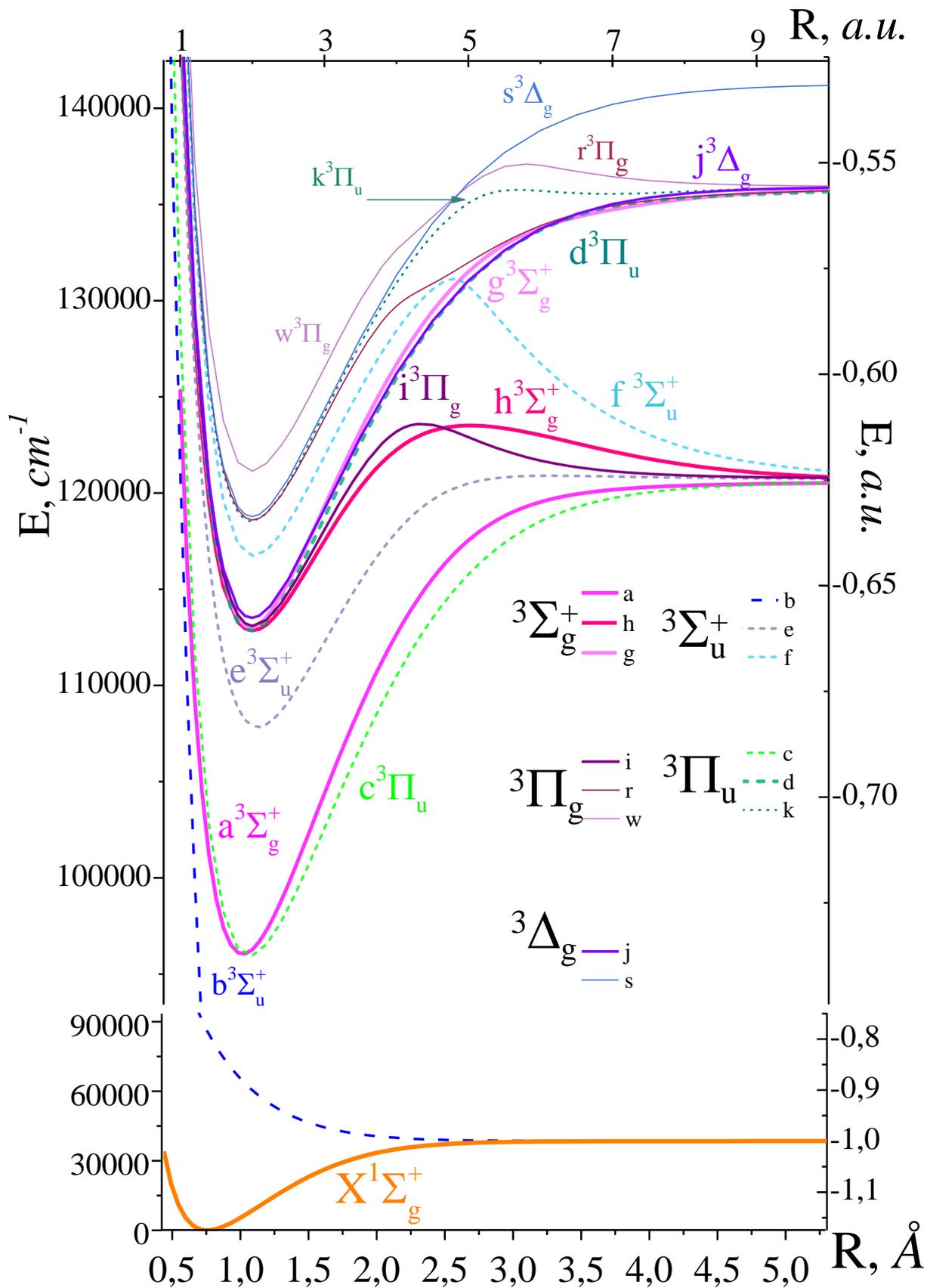


Рис. 2: Потенциальные кривые некоторых триплетных состояний молекулы водорода. Состояния герда-симметрии (g) обозначены сплошными, ан-герда (u) - пунктирными линиями. Данные взяты из работ [7, 8, 41, 42]



Приложение 3: Неточности и опечатки, найденные при анализе на внутреннюю согласованность для данных, приведенных в работе (H.G.Gale, G.S. Monk and K.O. Lee) и таблицах G.H.Dieke.

Таблица 1: Найденные опечатки из работы [39], значения их отклонений от зависимости (5), страница, на которой они в оригинальной публикации, и предлагаемые исправления.

data from [39]			$\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{air}}), \text{ \AA}$	Corrections	
$\lambda_{\text{air } 1}, \text{ \AA}$	$\nu_1, \text{ cm}^{-1}$	page		$\lambda_{\text{air } 2}, \text{ \AA}$	$\nu_2, \text{ cm}^{-1}$
4040,014	20273,22	102	892,6	4941,014	
4925,94	20253,93	102		4935,94	
5180,583	19397,49	103	-25,3		19297,49
5181,316	19394,76	103	-25,3		19294,76
5184,427	19372,04	103	-22,3		19272,04
5185,125	19380,58	103	-25,3		19280,58
5351,735	18780,35	104	-27		18680,35
5399,814	18527,75	104	-2,5	5395,814	
5468,15	18222,82	105	19,5	5486,15	
5571,594	43179,2	105			17943,20
5694,616	17755,59	106	-62,6		17555,59
6227,063	15800,76	109	101,7	6327,063	
6538,04	15390,88	109	-40,7		15290,88
6540,51	15385,11	109	-40,7		15285,11
6554,036	15353,57	109	-40,9		15253,57
6559,131	15341,72	109	-41		15241,72
6561,064	15337,22	109	-41		15237,22

Таблица 2: Пары значений (ν , λ_{air}) исключенные при анализе работы[39] на самосогласованность, и соответствующие им величины отклонений от кривой (5).

"C" $\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{air}}) \sim 0,3-0,01 \text{ \AA}$		
1	2	3
$\lambda_{\text{air } 1}, \text{ \AA}$	$\nu_1, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{air}}), \text{ \AA}$
4937,318	20248,48	-0,051
4952,585	20184,63	0,3
4960,119	20154,79	0,099
4975,877	20091,21	0,039
4979,115	20078,8	-0,124
5105,235	19582,68	-0,101
5109,307	19566,76	-0,019
5127,938	19495,9	-0,079
5171,338	19332,35	-0,097
5176,768	19311,2	0,136
5235,982	19093,26	0,015
5252,562	19033,23	-0,051
5261,182	19002,86	-0,276
5264,684	18989,26	-0,01
5272,33	18961,46	0,063
5278,332	18939,77	0,099
5336,581	18733,29	0,03
5358,727	18655,97	0,013
5378,391	18588,77	-0,29
5471,577	18271,27	-0,019
5479,9	18243,52	-0,02
5517,991	18117,45	0,021
5527,346	18086,52	0,103
5531,198	18074,57	-0,095
5537,466	18053,9	-0,03
5546,492	18024,36	0,019
5559,714	17981,37	0,058
5565,65	17962,7	-0,099
5660,791	17660,45	0,013
5677,423	17608,81	-0,018
5708,658	17512,71	-0,099
5762,719	17347,97	0,05
5764,988	17341,26	0,011
5780,045	17296,19	-0,023
5784,4	17282,98	0,04
5797,222	17244,91	-0,013
5928,151	16864	-0,033
5969,689	16746,66	0,037

"B" $\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{air}}) \sim 0,01-0,006 \text{ \AA}$		
4	5	6
$\lambda_{\text{air } 1}, \text{ \AA}$	$\nu_1, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{air}}), \text{ \AA}$
4886,895	20457,15	0,011
4926,261	20293,69	0,008
5077,204	19690,44	-0,009
5221,452	19146,47	-0,007
5272,296	18961,78	0,007
5273,808	18956,39	-0,006
5337,988	18728,43	0,007
5379,516	18583,85	0,008
5379,975	18582,32	-0,008
5548,403	18018,24	-0,009
5555,102	17996,46	0,007
5561,418	17976,02	0,008
5620,907	17785,83	-0,01
5657,797	17669,81	0,007
5685,485	17583,8	-0,006
5687,923	17576,22	0,008
5766,989	17335,25	0,008
5838,59	17122,66	0,009
5878,496	17006,43	0,007
5937,988	16836,04	0,009
6199,387	16126,19	-0,006
6267,966	15949,72	0,006
6391,078	15642,48	0,007

Таблица 3: Перечень линий из [11], данные для значений (λ_{air} , λ_{vac} и ν) которых не являются согласованными.

А: Значения, исключенные на первом этапе при сравнении пары чисел (λ_{vac} , $1/\nu$);

$\lambda_{\text{air}}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\lambda_{\text{vac}}, \text{Å}$	$\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{vac}}), \text{Å}$
4891,777	20436,76	4893,145	-0,00147
5382,527	18573,47	5384,025	-0,00144
5417,318	18454,19	5418,825	-0,00142
<i>nI</i> 5765,068	17341,04	5766,557	0,10982
6458,76	15478,57	6460,544	0,001128

Б: Значения, исключенные на втором этапе при сравнении пары чисел ($1/\nu$, λ_{air})

$\lambda_{\text{air}}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\lambda_{\text{vac}}, \text{Å}$	$\Delta(1/\nu - \lambda_{\text{vac}}), \text{Å}$
4857,62	20580,46	4858,977	8,50E-04
4896,468	20417,18	4897,836	7,00E-04
4920,328	20318,18	4921,701	-0,00101
4922,019	20311,2	4923,392	-0,0011
5420,501	18443,35	5422,008	6,56E-04
5602,727	17843,5	5604,282	-0,00081

Приложение 4: Длины волн в вакууме λ_{vac} , волновые числа ν , идентификации и пояснения к зарегистрированным в данной работе ЭКВ спектральным линиям молекулы N_2 .

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
1	5992,144	0,003	16688,52	0,01	23,31		
2	5992,205	0,003	16688,35	0,01	6,06	h c(1-1)P4[25]/ GK C+(5-0)P3[28]	?PW2 ($d\nu = 0,28\text{cm}^{-1}$)
3	5992,307	0,003	16688,06	0,01	3,43	i c(4-4)P4[34]	?PW1
4	5992,9	0,005	16686,41	0,02	0,741		?PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
5	5992,966	0,005	16686,23	0,01	0,344		?PW1
6	5993,417	0,003	16684,97	0,01	7,69	i c-(2-2)Q1[20]	PW2 ($d\nu = 0,21\text{cm}^{-1}$)
7	5993,493	0,003	16684,76	0,01	3,18		PW1
8	5993,698	0,003	16684,19	0,01	2,52		
9	5993,827	0,003	16683,83	0,01	4,76	h c(0-0)P5	NR broad($\Delta\nu_L = 0,42\text{cm}^{-1}$)
10	5994,197	0,006	16682,8	0,03	0,104		
11	5995,723	0,003	16678,56	0,01	21,89	i c(3-3)R4[11]/ d a(0-0)R0[11]	
12	5996,064	0,006	16677,61	0,03	0,208		
13	5998,041	0,006	16672,11	0,02	0,124		
14	5998,507	0,005	16670,81	0,01	0,675		
15	5999,482	0,003	16668,11	0,01	4,55	e a(3-0)P6[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,14\text{cm}^{-1}$)
16	5999,748	0,003	16667,37	0,01	8,45	i c-(0-0)P5[26]	PW2 ($d\nu = 0,17\text{cm}^{-1}$)
17	5999,811	0,003	16667,19	0,01	3,41		PW1
18	6000,289	0,006	16665,86	0,03	0,098	i c(1-1)P7[11]	
19	6000,428	0,006	16665,48	0,03	0,141		
20	6000,812	0,005	16664,41	0,02	1,46	I- B(1-6)Q1[28]/ I B(1-6)Q4[11]	
21	6001,822	0,006	16661,61	0,02	0,053		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
22	6002,061	0,006	16660,94	0,02	0,189		
23	6002,194	0,006	16660,57	0,02	0,063		
24	6002,314	0,006	16660,24	0,02	0,158		
25	6002,425	0,005	16659,93	0,01	0,385		
26	6002,53	0,005	16659,64	0,01	0,411	HH B(0-5)R2[22]	
27	6002,749	0,005	16659,03	0,01	0,276	HH B(1-7)R1[11]	
28	6003,151	0,003	16657,92	0,01	3,53		
29	6004,08	0,006	16655,34	0,02	0,152		
30	6004,468	0,003	16654,27	0,01	27,07	g+ c-(0-0)Q3[20]	
31	6004,534	0,003	16654,08	0,01	10,14		
32	6004,83	0,005	16653,26	0,01	0,502	1W B(1-7)R4[11]	
33	6006,584	0,001	16648,4	0,01	7,21	i c(2-2)Q1[11]	
34	6006,715	0,003	16648,03	0,01	0,748		
35	6007,518	0,004	16645,81	0,01	0,122	1T B(0-9)R2[11]	
36	6007,7	0,003	16645,31	0,01	0,486	i c(1-1)Q6[11]/ GK B(0-4)R5[11]	
37	6008,04	0,003	16644,36	0,01	1,97		
38	6008,097	0,001	16644,2	0,01	2,32		
39	6008,502	0,001	16643,08	0,01	19,51	g c(0-0)R5[25]	
40	6008,856	0,001	16642,1	0,01	4,37	e a(6-2)P3[34]	
41	6009,113	0,004	16641,39	0,01	0,178		
42	6009,878	0,003	16639,27	0,01	0,748		
43	6010,464	0,003	16637,65	0,01	2,46		broad($\Delta\nu_L = 0,24\text{cm}^{-1}$)
44	6011,327	0,005	16635,26	0,01	0,429	GK c(2-0)Q3[11]	
45	6012,086	0,005	16633,16	0,01	1,83	h c(1-1)P5[25]	
46	6012,141	0,003	16633,01	0,01	3,04	h c(1-1)P5/ i c(3-3)R3[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
47	6013,054	0,003	16630,48	0,01	12,18	g c(1-1)R1[25]	
48	6013,183	0,005	16630,13	0,01	1,28		
49	6013,424	0,005	16629,46	0,01	0,649	i c(3-3)R3[25]	
50	6013,784	0,003	16628,47	0,01	4,86	h c(0-0)P6[11]	
51	6014,219	0,003	16627,26	0,01	2,67	d a(7-6)-Q1	
52	6014,361	0,006	16626,87	0,02	0,196		
53	6016,505	0,003	16620,95	0,01	2,63	i c(2-2)Q2[11]	PW2 ($d\nu = 0,17\text{cm}^{-1}$)
54	6016,564	0,005	16620,78	0,01	1,39		PW1
55	6016,875	0,006	16619,92	0,02	0,075		
56	6017,281	0,006	16618,8	0,02	0,083		
57	6018,133	0,006	16616,45	0,02	0,782		
58	6018,676	0,007	16614,95	0,02	0,15		
59	6018,804	0,007	16614,6	0,02	0,147		
60	6019,036	0,006	16613,96	0,02	0,443	l B(1-6)P4[11]	
61	6019,498	0,007	16612,68	0,02	0,084	GK C(2-0)Q4[11]	
62	6019,959	0,004	16611,41	0,01	102,11	d a(0-0)Q1	
63	6020,159	0,006	16610,86	0,02	0,478	EF B(6-1)R1[11]	
64	6020,382	0,006	16610,24	0,02	0,899	d a(7-6)Q2[11]	
65	6020,827	0,006	16609,01	0,02	0,714	l B(1-6)Q3[11]/ l- B(1-6)Q1[28]	
66	6021,04	0,006	16608,43	0,02	1,31	EF B(13-1)R2[28]	
67	6021,273	0,006	16607,78	0,02	1,07		
68	6021,969	0,006	16605,87	0,02	0,748	EF B(15-2)P2[28]/ g c(1-1)P1[11]	
69	6022,496	0,006	16604,41	0,02	0,886		
70	6022,917	0,004	16603,25	0,01	39,57	g+ c-(1-1)Q1[20]	PW2 ($d\nu = 0,19\text{cm}^{-1}$)
71	6022,987	0,002	16603,06	0,01	19,5		PW1

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
72	6023,134	0,002	16602,65	0,01	7,23	g c(1-1)P1[25]	
73	6023,261	0,004	16602,3	0,01	0,925		
74	6023,976	0,004	16600,33	0,01	0,79	EF B(13-1)R0[28]/ EF B(6-1)R0[11]	
75	6024,48	0,005	16598,94	0,01	0,105		
76	6025,423	0,002	16596,34	0,01	43,99	d a(0-0)Q2[34]	
77	6025,873	0,005	16595,1	0,01	0,119		
78	6026,325	0,005	16593,86	0,01	0,144		
79	6026,596	0,004	16593,12	0,01	0,311	EF B(13-1)R3[28]	
80	6027,429	0,002	16590,82	0,01	6,52	HH B(1-7)R0[11]	
81	6027,43	0,003	16590,82	0,01	0,608	i c-(1-1)P4[20]	
82	6027,49	0,001	16590,65	0,01	3,68		
83	6028,336	0,004	16588,33	0,01	0,047		
84	6028,89	0,004	16586,8	0,01	0,087		
85	6029,301	0,003	16585,67	0,01	1,33	GK B(0-4)R4[11]	
86	6029,638	0,001	16584,74	0,01	72,97	g c(1-1)R2[34]/ d a(7-6)Q3[11]	NR($\Delta\nu \sim 0,12\text{cm}^{-1}$) broad($\Delta\nu_L = 0,08\text{cm}^{-1}$)
87	6029,701	0,001	16584,57	0,01	4,64		
88	6030,042	0,003	16583,63	0,01	0,401	h B(1-6)P3[11]	
89	6031,107	0,003	16580,7	0,01	1,57		
90	6031,704	0,001	16579,06	0,01	10,95	h c(1-1)P6[25]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,14\text{cm}^{-1}$)
91	6031,754	0,001	16578,93	0,01	8,33	i c(3-3)R2[25]/ h c(1-1)P6[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,16\text{cm}^{-1}$)
92	6033,015	0,001	16575,46	0,01	3,91		
93	6033,135	0,001	16575,13	0,01	28,17	i c(2-2)P2[34]/ h c(2-2)P5[25]	PW2 ($d\nu = 0,25\text{cm}^{-1}$) broad($\Delta\nu_L = 0,16\text{cm}^{-1}$)
94	6033,228	0,001	16574,88	0,01	12,96		PW1

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
95	6033,577	0,001	16573,92	0,01	117,77	d a(0-0)Q3	
96	6033,801	0,001	16573,3	0,01	19,76		
97	6033,845	0,001	16573,18	0,01	18,7	g c(0-0)R6[11]	
98	6034,171	0,003	16572,28	0,01	1,46	I B(1-6)Q2[11] /GK C+(5-0)R5[28]/ I- B(1-6)Q1[28]	
99	6034,458	0,003	16571,5	0,01	0,482	GK B(4-7)R3[28]	
100	6034,697	0,004	16570,84	0,01	0,132	P B(0-9)P1[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,58\text{cm}^{-1}$)
101	6035,951	0,004	16567,4	0,01	0,201	e a(4-1)R2[11]	
102	6036,297	0,003	16566,45	0,01	0,393	e a(4-1)R1[11]	
103	6036,696	0,001	16565,35	0,01	4,93	d a(1-1)R5[11]	
104	6037,038	0,003	16564,41	0,01	0,557		
105	6037,503	0,003	16563,14	0,01	1,05		
106	6038,128	0,003	16561,42	0,01	1,19		
107	6038,534	0,001	16560,31	0,01	2,53	e a(4-1)R3[11]	
108	6039,449	0,004	16557,8	0,01	0,121		broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)
109	6040,144	0,004	16555,9	0,01	0,102		
110	6040,345	0,004	16555,34	0,01	0,097		
111	6041,511	0,004	16552,15	0,01	0,155	HH B(1-7)P4[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)
112	6041,781	0,003	16551,41	0,01	0,68	I- B(1-6)Q1[28]	
113	6042,637	0,001	16549,07	0,01	3,14		
114	6042,699	0,002	16548,9	0,01	9,59	i c(2-2)P3[11]/ i c-(0-0)P6[26]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,2\text{cm}^{-1}$)
115	6042,993	0,005	16548,09	0,01	0,2		
116	6043,659	0,005	16546,27	0,01	0,218	d a(4-1)R0[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
117	6044,363	0,002	16544,34	0,01	21,39	d a(0-0)Q4	
118	6044,42	0,002	16544,18	0,01	6,49	s c(0-3)R2[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,1\text{cm}^{-1}$)
119	6044,721	0,004	16543,36	0,01	0,585	l B(1-6)P2[11]	
120	6045,033	0,005	16542,51	0,01	0,219	EF B(15-2)P3[28]/ 1T B(0-9)R0[11]	
121	6045,186	0,004	16542,09	0,01	0,333	GK B(0-4)R0[11]	
122	6045,295	0,002	16541,79	0,01	2,29		
123	6045,821	0,005	16540,35	0,01	0,193		broad($\Delta\nu_L = 0,18\text{cm}^{-1}$)
124	6046,036	0,004	16539,76	0,01	0,318	EF B(6-1)P1[11]	
125	6046,305	0,004	16539,03	0,01	0,262		
126	6046,306	0,002	16539,03	0,01	5,87	i c-(2-2)P2[20]	PW2 ($d\nu = 0,16\text{cm}^{-1}$)
127	6046,364	0,002	16538,86	0,01	2,47		PW1
128	6046,918	0,004	16537,35	0,01	0,471		
129	6047,065	0,002	16536,95	0,01	6,28	g+ c-(0-0)Q4[20]	PW2 ($d\nu = 0,2\text{cm}^{-1}$)
130	6047,137	0,002	16536,75	0,01	3,26		PW1
131	6047,386	0,002	16536,07	0,01	2,46	GK B(3-6)R6[28]/ GK B(1-6)R6[11]	
132	6048,569	0,004	16532,84	0,01	1,08	GK B(0-4)R2[11]/ e a(6-2)PQ[11]	
133	6048,824	0,004	16532,14	0,01	0,299	GK B(0-4)R1[11]	
134	6048,945	0,004	16531,81	0,01	0,77		
135	6049,525	0,002	16530,22	0,01	26,16	g c(1-1)R3	NR($\Delta\nu \sim 0,12\text{cm}^{-1}$) broad($\Delta\nu_L = 0,1\text{cm}^{-1}$)
136	6051,017	0,004	16526,15	0,01	0,966	h c(1-1)P7[11]	
137	6051,297	0,004	16525,38	0,01	1,18		
138	6052,554	0,005	16521,95	0,01	0,061		
139	6053,028	0,005	16520,66	0,01	0,075		
140	6053,263	0,005	16520,01	0,01	0,063	EF B(5-0)R2[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
141	6054,031	0,002	16517,92	0,01	25,16	i c(2-2)P4	NR($\Delta\nu \sim 0,118\text{cm}^{-1}$) broad($\Delta\nu_L = 0,2\text{cm}^{-1}$)
142	6054,213	0,002	16517,42	0,01	2,06	1W B(1-7)R2[11]	
143	6054,508	0,005	16516,62	0,01	0,217	I C(3-1)R2/ GK B(0-4)P1[11]/ HH B(1-7)P1[11]	
144	6054,794	0,004	16515,84	0,01	0,943		
145	6054,915	0,002	16515,51	0,01	13,11	g+ c+(1-1)Q2[19]	broad($\Delta\nu_L = 0,08\text{cm}^{-1}$)
146	6054,987	0,002	16515,31	0,01	4,55	HH B(1-7)P3[11]	
147	6056,055	0,005	16512,4	0,01	0,158		
148	6056,397	0,001	16511,47	0,01	3,86	i c(3-3)R1[11]/ GK C(2-0)P4[11]/ i c(3-3)P1[34]/ GK C+(5-0)P4[28]	
149	6056,53	0,003	16511,1	0,01	1,07		
150	6056,96	0,003	16509,93	0,01	0,833		
151	6057,266	0,004	16509,1	0,01	0,074		
152	6057,777	0,001	16507,7	0,01	51,8	d a(0-0)Q5	
153	6059,021	0,003	16504,32	0,01	0,741	HH B(1-7)P2[11]/ K B(1-7)P2[34]	
154	6059,375	0,003	16503,35	0,01	0,397		
155	6059,992	0,001	16501,67	0,01	6,47	d a(1-1)R3[11]	
156	6061,923	0,004	16496,42	0,01	0,115	HH B(2-9)R0[11]	
157	6062,197	0,004	16495,67	0,01	0,233		broad($\Delta\nu_L = 0,42\text{cm}^{-1}$)
158	6062,263	0,003	16495,49	0,01	0,298		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
159	6062,742	0,004	16494,19	0,01	0,089		broad($\Delta\nu_L = 0,42\text{cm}^{-1}$)
160	6063,116	0,003	16493,17	0,01	0,259		broad($\Delta\nu_L = 0,42\text{cm}^{-1}$)
161	6064,305	0,003	16489,94	0,01	1,61	d a(1-1)R4[11]/ EF B(6-1)P2[11]/ EF B(5-0)R3[11]/ EF B(13-1)P2[28]	
162	6064,959	0,001	16488,16	0,01	53,83	g c(1-1)P2/ d a(1-1)R3[11]	
163	6065,044	0,001	16487,93	0,01	2,83	P B(0-9)P2[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,08\text{cm}^{-1}$)
164	6066,064	0,003	16485,15	0,01	0,549	i c(2-2)Q5[25]	
165	6066,476	0,001	16484,03	0,01	12,17	i c(1-1)P5[11]/ HH B(2-9)P4[11]/ I C(3-1)Q1[11]	
166	6066,539	0,001	16483,86	0,01	5,17		
167	6067,164	0,003	16482,16	0,01	0,975	B' EF(4-)R0/ e a(3-0)P7[11]	
168	6067,365	0,004	16481,62	0,01	0,17		
169	6067,634	0,004	16480,89	0,01	0,089		
170	6068,307	0,001	16479,06	0,01	12,41	d a(0-0)P2[34]/ I B(2-8)P5[11]	?PW2 ($d\nu = 0,17\text{cm}^{-1}$)
171	6068,371	0,001	16478,89	0,01	5,69		?PW1 broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)
172	6068,478	0,001	16478,6	0,01	3,68	i c(2-2)P5[11]/ S C(0-1)R1[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,24\text{cm}^{-1}$)
173	6068,865	0,003	16477,55	0,01	0,256		
174	6069,337	0,001	16476,27	0,01	20,84	i c-(3-3)R3[11]	
175	6069,412	0,001	16476,06	0,01	35,76	i c(3-3)R3[25]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
176	6069,979	0,001	16474,52	0,01	9,85		?PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
177	6070,047	0,001	16474,34	0,01	4,3		?PW1
178	6070,535	0,003	16473,01	0,01	1,19	GK B(3-6)R5[28]	
179	6070,771	0,003	16472,37	0,01	0,687	GK B(4-7)R1[28]	
180	6070,965	0,003	16471,85	0,01	0,27		
181	6071,684	0,001	16469,9	0,01	73,07	g c(1-1)R4	NR($\Delta\nu \sim 0,1\text{cm}^{-1}$) broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)
182	6072,208	0,003	16468,47	0,01	1,14		
183	6072,846	0,004	16466,74	0,01	0,246		
184	6073,276	0,002	16465,58	0,01	7,33	i c-(3-3)R2[20]	PW2 ($d\nu = 0,16\text{cm}^{-1}$)
185	6073,335	0,002	16465,42	0,01	3,92		PW1
186	6073,711	0,002	16464,4	0,01	9,13	d a(0-0)Q6[11]	
187	6073,868	0,002	16463,97	0,01	2,24		
188	6074,982	0,005	16460,96	0,01	0,169		
189	6075,28	0,005	16460,15	0,01	0,151		
190	6076,059	0,002	16458,04	0,01	20,72	i c-(2-2)P3[20]	PW2 ($d\nu = 0,16\text{cm}^{-1}$)
191	6076,117	0,002	16457,88	0,01	9,23		PW1
192	6076,557	0,004	16456,69	0,01	0,83		
193	6079,1	0,004	16449,8	0,01	0,579	4d e(3-0)P3[11]	
194	6079,693	0,002	16448,2	0,01	2,07	HH B(2-9)P3[11]	?PW2 ($d\nu = 0,15\text{cm}^{-1}$)
195	6079,749	0,004	16448,05	0,01	1,18		?PW1
196	6080,269	0,005	16446,64	0,01	0,177	EF B(5-0)R4[11]	
197	6080,566	0,004	16445,84	0,01	12,36	i c-(3-3)R1[20]	PW2 ($d\nu = 0,17\text{cm}^{-1}$)
198	6080,631	0,004	16445,66	0,01	6,52		PW1
199	6080,93	0,007	16444,85	0,02	0,102	GK B(0-4)P2[11]	
200	6081,297	0,007	16443,86	0,02	0,163		
201	6082,284	0,006	16441,19	0,02	1,18		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
202	6082,467	0,004	16440,7	0,01	87,56	d a(1-1)R1[11]/ e a(4-1)P1[11]	
203	6083,988	0,007	16436,59	0,02	0,115		
204	6085,129	0,006	16433,51	0,02	1,18		
205	6085,3	0,007	16433,04	0,02	0,093		
206	6085,551	0,007	16432,37	0,02	0,203		
207	6085,767	0,004	16431,78	0,01	3,09	HH B(2-9)P1[11]	
208	6085,951	0,004	16431,29	0,01	5,89	i c(2-2)P6[11]/ i c(0-0)P7[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,48\text{cm}^{-1}$)
209	6086,15	0,006	16430,75	0,02	0,561	GK B(4-7)R0[28]	
210	6086,408	0,004	16430,05	0,01	4,21	GK B(3-6)R4[28]	
211	6086,792	0,006	16429,01	0,02	1,28		
212	6086,885	0,004	16428,77	0,01	7,54	g c(0-0)R8[11]/ i c(2-2)Q6[11]	
213	6086,94	0,004	16428,62	0,01	5,21	i c(3-3)Q4[25]	
214	6087,208	0,006	16427,89	0,02	0,957	EF B(13-1)P3[28]/ EF B(6-1)P3[11]	
215	6087,615	0,006	16426,8	0,02	0,739	I+ B(2-8)P4[28]	
216	6087,774	0,006	16426,37	0,02	0,905		
217	6088,022	0,006	16425,7	0,02	0,748	GK B(1-6)R1[11]/ GK B(3-6)R1[28]	
218	6088,293	0,006	16424,97	0,02	0,699	i c(3-3)Q4[11]	
219	6088,517	0,006	16424,36	0,02	1,17	i c-(3-3)Q3[20]	
220	6088,648	0,006	16424,01	0,02	0,282	GK B(1-6)P1[11]/ I C(3-1)Q1[11]	
221	6089,104	0,004	16422,78	0,01	0,274		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
222	6090,624	0,005	16418,68	0,01	0,117		
223	6091,277	0,004	16416,92	0,01	0,91	r e(3-0)P3[11]	
224	6091,46	0,004	16416,43	0,01	1,24	g c(0-0)Q5[25]	
225	6091,492	0,002	16416,34	0,01	9,16	g c(0-0)Q5[26]/ g c(0-0)P3[25]/ g c(0-0)P4[11]	PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
226	6091,56	0,002	16416,16	0,01	4,89		PW1
227	6092,075	0,002	16414,77	0,01	13,54	d a(0-0)Q7	broad($\Delta\nu_L = 0,08\text{cm}^{-1}$)
228	6092,579	0,002	16413,41	0,01	2,39		
229	6092,579	0,002	16413,41	0,02	26,08	g+ c-(1-1)Q3[20]	PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
230	6092,644	0,003	16413,23	0,01	14,4		PW1
231	6092,739	0,002	16412,98	0,01	2,69	GK B(1-6)R2[11]	
232	6093,605	0,005	16410,65	0,01	0,087		
233	6093,805	0,004	16410,11	0,01	1,33	GK B(1-6)R3[11]/ GK B(3-6)R3[28]	
234	6094,771	0,005	16407,51	0,01	0,048	i c-(3-3)Q2[20]	
235	6094,932	0,005	16407,07	0,01	0,048		
236	6095,511	0,002	16405,52	0,01	14,33	g c(1-1)R5[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)
237	6095,558	0,002	16405,39	0,01	2,45		
238	6095,769	0,005	16404,82	0,01	0,147		
239	6096,198	0,004	16403,67	0,01	0,358		
240	6097,648	0,002	16399,77	0,01	55,06	d a(0-0)P3[11]/ GK B(0-4)R2[28]	
241	6098,229	0,004	16398,2	0,01	0,289		
242	6099,922	0,002	16393,65	0,01	23,28	d a(1-1)R0[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
243	6100,317	0,005	16392,59	0,01	0,166		
244	6100,65	0,004	16391,69	0,01	0,385		
245	6100,93	0,005	16390,94	0,01	0,139	GK C(3-1)Q1[11]	
246	6101,601	0,002	16389,14	0,01	3,27	I- C+(3-1)Q2[28]	
247	6101,885	0,002	16388,38	0,01	3,86	i c-(3-3)Q1[20]	PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
248	6101,953	0,002	16388,2	0,01	2,11		PW1
249	6102,305	0,005	16387,25	0,03	0,218	I B(0-5)R5/ GK B(0-4)R0[11]	
250	6102,494	0,004	16386,74	0,01	1,29		
251	6102,853	0,005	16385,78	0,01	0,204	GK C(2-0)P4[11]	
252	6103,78	0,004	16383,29	0,01	1,16		
253	6104,44	0,005	16381,52	0,01	0,16		
254	6104,668	0,004	16380,91	0,01	0,387		
255	6105,636	0,004	16378,31	0,01	0,254	B' EF(4-0)P1[11]	
256	6106,217	0,004	16376,75	0,01	0,698		
257	6106,758	0,005	16375,3	0,01	0,175		
258	6107,068	0,002	16374,47	0,01	2,39	i c(1-1)P6[11]	
259	6107,136	0,004	16374,29	0,01	0,645		
260	6108,308	0,005	16371,14	0,01	0,172	GK B(0-4)P3[11]	
261	6108,689	0,004	16370,12	0,01	0,416		
262	6108,883	0,004	16369,6	0,01	0,513		
263	6109,518	0,002	16367,9	0,01	6,13	i c-(2-2)P4[11]	
264	6109,571	0,004	16367,76	0,01	1,16	i c-(2-2)P4[25]	
265	6109,821	0,004	16367,09	0,01	0,456		
266	6109,985	0,005	16366,65	0,02	0,137		
267	6110,024	0,004	16366,55	0,01	0,245		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
268	6110,621	0,004	16364,95	0,01	0,341	GK B(4-7)P1[28]	
269	6111,161	0,002	16363,5	0,01	2,73	i c(3-3)Q1[11]	
270	6111,288	0,004	16363,16	0,01	0,283		
271	6112,492	0,004	16359,94	0,01	0,998	I B(2-8)P2[11]	
272	6112,788	0,002	16359,15	0,01	2,55	d a(0-0)Q8[11]	
273	6113,306	0,005	16357,76	0,01	0,149		
274	6113,438	0,005	16357,41	0,01	0,177		
275	6113,767	0,004	16356,53	0,01	1,52	GK B(2-8)R4[11]	
276	6113,88	0,002	16356,23	0,01	2,06	GK B(5-8)R4[28]	
277	6114,464	0,004	16354,66	0,01	0,754		broad($\Delta\nu_L = 0,36\text{cm}^{-1}$)
278	6114,485	0,002	16354,61	0,01	2,68	EF B(13-1)P4[28]	
279	6116,11	0,003	16350,26	0,01	0,408	GK B(3-6)P2[28]	
280	6117,004	0,003	16347,87	0,01	0,694	g c(1-1)R6/ P B(0-9)P4[11]	
281	6117,295	0,004	16347,1	0,01	0,221		
282	6117,458	0,003	16346,66	0,01	0,371		
283	6118,408	0,003	16344,12	0,01	1,95	R B(0-7)P2[34]/ GK B(4-7)P2[28]/ GK B(4-7)P6[28]	
284	6118,541	0,003	16343,76	0,01	0,686	g c(1-1)P3[25]	
285	6119,261	0,004	16341,84	0,01	0,228	EF B(5-0)P3[11]	
286	6119,441	0,003	16341,36	0,01	1,4	i c-(3-3)Q2[25]	PW2 ($d\nu = 0,19\text{cm}^{-1}$)
287	6119,513	0,003	16341,17	0,01	0,76		PW1
288	6119,836	0,003	16340,31	0,01	1,51	GK B(5-8)R2[28]/ GK B(2-8)R2[11]	
289	6120,044	0,003	16339,75	0,01	0,621	I C(3-1)Q3[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
290	6120,689	0,001	16338,03	0,01	26,81	GK C(1-1)R6[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,16\text{cm}^{-1}$)
291	6121,151	0,004	16336,8	0,01	0,14		
292	6121,824	0,004	16335	0,01	0,136		
293	6122,9	0,001	16332,13	0,01	5,12	g c(2-2)R1[34]	
294	6123,007	0,003	16331,85	0,01	0,773		
295	6123,487	0,002	16330,56	0,01	97,67	d a(1-1)Q1 [34]	
296	6124,25	0,004	16328,53	0,01	0,526	GK B(4-7)P3[28]	
297	6126,096	0,004	16323,61	0,01	0,769	I B(2-8)Q2[11]	
298	6126,653	0,005	16322,13	0,01	0,078		
299	6128,023	0,005	16318,48	0,03	0,099		
300	6128,54	0,004	16317,1	0,01	1,61	GK B(4-7)P4[28]	
301	6128,938	0,002	16316,04	0,01	40,74	d a(1-1)Q2 [34]/ GK B(4-7)P5[28]	
302	6129,335	0,002	16314,98	0,01	20,5	d a(0-0)P4[34]	
303	6129,798	0,004	16313,75	0,01	0,585		
304	6130,05	0,005	16313,08	0,01	0,201		
305	6131,668	0,004	16308,78	0,01	0,714	GK B(0-4)P4[11]/ GK B(6-9)R2[28]	
306	6131,993	0,004	16307,91	0,01	0,523		
307	6132,076	0,004	16307,69	0,01	1,4	d a(8-7)Q1[11]	
308	6132,356	0,004	16306,95	0,01	0,929	EF B(22-6)R2[28]	
309	6133,018	0,006	16305,19	0,01	0,148		
310	6133,501	0,003	16303,9	0,01	6,52	g+ c-(1-1)Q4	PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
311	6133,569	0,003	16303,72	0,01	3,4		PW1
312	6134,359	0,006	16301,62	0,02	0,106		
313	6134,726	0,005	16300,65	0,01	0,379		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
314	6134,839	0,005	16300,35	0,01	0,353	e a(3-0)P8[11]	
315	6135,093	0,005	16299,67	0,01	0,324		
316	6135,776	0,003	16297,86	0,01	2,21	d a(0-0)Q9[11]	
317	6135,813	0,003	16297,76	0,01	2,43		
318	6135,983	0,003	16297,31	0,01	17,33	g+ c-(2-2)Q1	PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
319	6136,051	0,003	16297,13	0,01	8,62		PW1
320	6136,335	0,006	16296,37	0,01	0,199		
321	6136,609	0,005	16295,64	0,01	0,246		
322	6136,84	0,003	16295,03	0,01	24,62	g c(2-2)R2[34]	NR($\Delta\nu \sim 0,16\text{cm}^{-1}$) broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)
323	6136,934	0,005	16294,78	0,01	1,8	g c(2-2)R2/ g c(0-0)Q6[11]	
324	6137,085	0,003	16294,38	0,01	107,87	d a(1-1)Q3[34]	
325	6138,209	0,005	16291,4	0,01	0,43		
326	6138,725	0,006	16290,03	0,02	0,124		
327	6138,87	0,006	16289,64	0,02	0,138	EF B(20-5)R2[22]	
328	6139,179	0,005	16288,82	0,01	0,384	EF B(22-6)R0[28]	
329	6139,431	0,005	16288,15	0,02	0,299		
330	6139,609	0,001	16287,68	0,01	2,96	g c(2-2)P1[11]	
331	6139,736	0,003	16287,35	0,01	0,472	I C(3-1)Q4[11]	
332	6139,962	0,004	16286,75	0,01	0,244		
333	6141,07	0,001	16283,81	0,01	8,02	i c(3-3)P2	NR broad($\Delta\nu_L = 0,18\text{cm}^{-1}$)
334	6142,447	0,003	16280,16	0,01	0,261		
335	6142,622	0,003	16279,69	0,01	1,94	d a(2-2)R6/ g c(0-0)R10[11]	
336	6142,697	0,001	16279,49	0,01	4,15		
337	6143,509	0,001	16277,34	0,01	11,22	I- C+(3-1)Q4/ d a(2-2)R5	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
338	6143,916	0,004	16276,26	0,01	0,158	GK B(1-6)P3[11]	
339	6145,075	0,004	16273,19	0,01	0,152	GK B(1-6)P3[11]	
340	6145,413	0,004	16272,3	0,01	0,146	GK C(3-1)P2[11]	
341	6145,76	0,001	16271,38	0,01	12,55	i c(2-2)P5[11]	
342	6145,829	0,001	16271,2	0,01	3,8		
343	6146,095	0,003	16270,49	0,01	0,279		
344	6146,205	0,003	16270,2	0,01	0,274	i c(3-3)Q4[11]	
345	6146,816	0,001	16268,58	0,01	4,31	g c(1-1)R7[11]	
346	6146,896	0,003	16268,37	0,01	1,58		
347	6147,367	0,003	16267,13	0,01	1,12		
348	6147,893	0,001	16265,73	0,01	23,33	d a(1-1)Q4[34]	
349	6148,595	0,001	16263,88	0,01	8,32	d a(2-2)R4[11]	
350	6148,619	0,003	16263,81	0,01	1,63	GK B(0-4)P5[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,22\text{cm}^{-1}$)
351	6149,811	0,001	16260,66	0,01	2,76		
352	6150,231	0,001	16259,55	0,01	2,16	i c-(3-3)P2[11]/ S C(0-1)Q2[11]	
353	6150,292	0,003	16259,39	0,01	0,842		
354	6152,596	0,004	16253,3	0,01	0,087	EF B(5-0)P4[11]	
355	6153,148	0,001	16251,84	0,01	6,79	i c(3-3)P3	PW2 ($d\nu = 0,1\text{cm}^{-1}$)
356	6153,185	0,001	16251,75	0,01	3,21		PW1 broad($\Delta\nu_L = 0,22\text{cm}^{-1}$)
357	6153,263	0,003	16251,54	0,01	1,22		
358	6154,014	0,003	16249,56	0,01	0,466		
359	6154,872	0,002	16247,29	0,01	9,23	g c(2-2)R3	NR broad($\Delta\nu_L = 0,14\text{cm}^{-1}$)
360	6155,874	0,005	16244,65	0,01	0,179		
361	6156,958	0,004	16241,79	0,01	0,399	HH C(1-0)R1[11]/ EF B(26-8)R0[28]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
362	6157,325	0,002	16240,82	0,01	26,75	d a(2-2)R3[11]/ EF B(22-6)P1[28]	
363	6157,91	0,005	16239,27	0,01	0,088		
364	6158,345	0,005	16238,13	0,01	0,1	J+ B(0-5)R3[22]/ J B(0-5)R2[11]	
365	6158,832	0,005	16236,85	0,01	0,048	GK B(0-4)P3[28]	
366	6159,51	0,004	16235,06	0,01	0,277		
367	6160,985	0,004	16231,17	0,01	0,937	d a(0-0)Q10[11]	
368	6161,279	0,002	16230,39	0,01	35,06	d a(1-1)Q5[11]	
369	6161,283	0,002	16230,39	0,01	5,64		
370	6161,672	0,004	16229,36	0,01	0,273	I C(2-0)P7/ I B(3-10)R3[11]	
371	6162,936	0,005	16226,03	0,02	0,184		
372	6163,307	0,002	16225,06	0,01	42,62	d a(0-0)P5[34]	
373	6164,148	0,004	16222,84	0,01	0,691		
374	6164,181	0,002	16222,76	0,01	5,34	g+ c-(2-2)Q2[20]	PW2 ($d\nu = 0,17\text{cm}^{-1}$)
375	6164,246	0,002	16222,58	0,01	2,75		PW1
376	6165,33	0,005	16219,73	0,01	0,172		
377	6165,885	0,002	16218,27	0,01	6,11	i c(3-3)P4[25]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,3\text{cm}^{-1}$)
378	6166,815	0,005	16215,83	0,02	0,092	1W B(2-9)P1[11]	
379	6167,231	0,004	16214,73	0,01	0,734	GK B(2-8)R2[11]/ EF B(26-8)R2[28]	
380	6167,524	0,005	16213,96	0,01	0,113	h B(0-5)R4[11]	
381	6168,35	0,005	16211,79	0,01	0,105	GK B(6-9)P1[28]	
382	6169,439	0,002	16208,93	0,01	13,04	d a(2-2)R2	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
383	6170,893	0,004	16205,11	0,01	0,458	GK B(1-6)P4[11]	
384	6171,332	0,002	16203,96	0,01	10,84	d a(1-1)P2[34]	
385	6171,442	0,005	16203,67	0,01	0,634	r e(3-0)P5[11]	
386	6171,816	0,003	16202,69	0,01	3,94	g c(0-0)R11[11]	PW2 ($d\nu = 0,14\text{cm}^{-1}$) broad($\Delta\nu_L = 0,2\text{cm}^{-1}$)
387	6171,869	0,005	16202,55	0,01	1,76		PW1
388	6172,487	0,005	16200,93	0,01	0,577		
389	6172,567	0,006	16200,71	0,01	0,185		
390	6173,305	0,005	16198,78	0,01	0,383	EF B(22-6)P2[28]	
391	6174,54	0,005	16195,54	0,01	0,402		
392	6175,096	0,006	16194,08	0,01	0,148	GK B(2-8)P3[11]	
393	6175,782	0,003	16192,28	0,01	27,1	g c(2-2)R4	NR broad($\Delta\nu_L = 0,2\text{cm}^{-1}$)
394	6176,194	0,007	16191,2	0,02	0,005		
395	6176,514	0,005	16190,36	0,01	0,892	r c(0-3)R2[11]	
396	6176,581	0,003	16190,19	0,01	13,51	g c(1-1)Q5[11]	
397	6176,657	0,003	16189,99	0,01	3,49	g c(1-1)Q5[25]	
398	6177,179	0,003	16188,62	0,01	7,3	d a(1-1)Q6[11]	
399	6177,608	0,003	16187,5	0,01	3,48	g c(2-2)P2[11]	
400	6177,863	0,005	16186,83	0,01	0,887		
401	6177,929	0,003	16186,65	0,01	11,14	i c-(3-3)P3[11]	
402	6178,002	0,005	16186,46	0,01	1,8	i c(3-3)P3[25]	
403	6178,434	0,004	16185,33	0,01	0,218	B' EF(4-0)P3[11]	
404	6179,236	0,003	16183,23	0,01	0,455	GK B(6-9)P2[28]	
405	6179,277	0,003	16183,12	0,01	0,378		
406	6179,362	0,003	16182,9	0,01	0,508		
407	6180,219	0,003	16180,66	0,01	0,361		
408	6180,876	0,003	16178,94	0,01	1,37		
409	6180,984	0,003	16178,65	0,01	0,832		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
410	6182,175	0,003	16175,54	0,01	0,557	GK B(0-4)P4[28]	
411	6182,966	0,004	16173,47	0,01	0,175	J B(0-5)P5[11]	
412	6183,129	0,003	16173,04	0,01	0,294		
413	6183,226	0,001	16172,79	0,01	2,32	g c(0-0)Q7[11]	PW2 ($dv = 0,2\text{cm}^{-1}$)
414	6183,3	0,003	16172,59	0,01	1,19		PW1
415	6183,981	0,001	16170,81	0,01	2,01	i c(2-2)P6[11]	PW2 ($dv = 0,18\text{cm}^{-1}$)
416	6184,049	0,003	16170,63	0,01	0,922		PW1
417	6184,705	0,001	16168,92	0,01	45,43	d a(2-2)P1[34]	
418	6185,576	0,004	16166,64	0,01	0,126		
419	6186,503	0,003	16164,22	0,01	0,251	EF B(26-8)R4[28]/ GK B(2-8)R4[11]	
420	6187,07	0,004	16162,74	0,01	0,234	l C(3-1)P4[11]	
421	6187,187	0,004	16162,43	0,01	0,044		
422	6188,243	0,001	16159,68	0,01	2,05	d a(0-0)Q11 [11]	
423	6188,937	0,004	16157,86	0,01	0,136	GK B(2-8)P2[11]	
424	6189,728	0,003	16155,8	0,01	0,334		
425	6190,568	0,003	16153,61	0,01	0,667		
426	6190,848	0,004	16152,88	0,01	0,202	GK B(6-9)P3[28]	
427	6191,107	0,004	16152,2	0,01	0,141		
428	6191,879	0,004	16150,19	0,01	0,18		
429	6192,037	0,003	16149,77	0,01	0,371	h B(0-5)Q8[11]	
430	6193,48	0,004	16146,01	0,01	0,156	HH C(1-0)Q1[11]/ GK B(2-8)P4[11]	
431	6193,81	0,003	16145,15	0,01	0,251	GK B(3-6)P5[28]/ GK B(1-6)P5[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
432	6195,521	0,002	16140,69	0,01	10,56	d a(1-1)Q7[11]	
433	6197,578	0,004	16135,34	0,01	0,309		
434	6198,785	0,002	16132,19	0,01	3,03		
435	6198,813	0,002	16132,12	0,01	19,42	g+ c-(2-2)Q3[20]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,12\text{cm}^{-1}$)
436	6198,881	0,002	16131,94	0,01	5,94	R C(1-2)R3[11]	
437	6199,439	0,002	16130,49	0,01	13,21	e a(4-1)P4[11]/ d a(0-0)P6[11]	
438	6199,513	0,004	16130,3	0,01	1,97		broad($\Delta\nu_L = 0,64\text{cm}^{-1}$)
439	6200,863	0,004	16126,79	0,01	1,8		
440	6201,104	0,002	16126,16	0,01	48,18	d a(1-1)P3	
441	6201,444	0,005	16125,28	0,01	0,186		
442	6201,656	0,004	16124,73	0,01	0,321	l- B(3-10)Q4[28]/ g c(0-0)R12[11]/ GK C(3-1)P3[11]	
443	6202,637	0,004	16122,17	0,01	0,42		
444	6202,896	0,002	16121,5	0,01	14,63	d a(2-2)R0	
445	6203,443	0,004	16120,08	0,01	0,942		
446	6203,523	0,004	16119,87	0,01	1		
447	6204,715	0,005	16116,78	0,01	0,207		
448	6204,911	0,005	16116,27	0,01	0,138		
449	6205,494	0,005	16114,75	0,01	0,189	D EF(1-0)R3[11]	
450	6205,538	0,004	16114,64	0,01	0,256		
451	6206,777	0,004	16111,42	0,01	0,279	GK B(1-6)P8[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
452	6207,456	0,004	16109,66	0,01	0,628	GK B(3-6)P6[28]/ GK B(2-8)P5[11]/ GK B(1-6)P6[11]	
453	6207,854	0,005	16108,63	0,01	0,08		
454	6209,017	0,005	16105,61	0,01	0,2		
455	6209,032	0,002	16105,57	0,01	2,62	i c-(3-3)P4	
456	6209,088	0,004	16105,43	0,01	1,13		
457	6209,405	0,005	16104,6	0,01	0,083		
458	6211,228	0,005	16099,88	0,01	0,096		
459	6211,404	0,005	16099,42	0,01	0,092	HH C(1-0)P1[11]	
460	6211,473	0,004	16099,24	0,01	0,348		
461	6211,52	0,004	16099,12	0,01	0,712	EF B(22-6)P4[28]/ GK B(5-8)P5[28]/ GK B(1-6)P4[11]/ GK B(1-6)P7[11]	
462	6211,573	0,004	16098,98	0,01	0,57		
463	6211,745	0,005	16098,54	0,01	0,097		
464	6213,008	0,005	16095,26	0,01	0,086		
465	6213,915	0,005	16092,91	0,02	0,084	GK B(2-8)P3[11]/ EF B(28-09)R2[28]	
466	6214,473	0,005	16091,47	0,01	0,058	HH C(1-0)Q3[11]	
467	6215,36	0,005	16089,17	0,01	0,148		
468	6215,625	0,005	16088,49	0,01	0,119		
469	6216,231	0,004	16086,92	0,01	1,98	d a(1-1)Q8[11]	
470	6217,511	0,004	16083,61	0,01	0,361	d a(0-0)Q12[11]	
471	6217,593	0,005	16083,39	0,01	0,119	D EF(1-0)R2[11]	
472	6217,806	0,005	16082,84	0,01	0,081		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
473	6218,008	0,005	16082,32	0,01	0,082		
474	6221,084	0,004	16074,37	0,01	0,866		
475	6221,123	0,004	16074,27	0,01	1,48	I+ B(0-5)R3[28]	
476	6222,023	0,005	16071,94	0,01	0,079		
477	6222,464	0,005	16070,8	0,01	0,225		
478	6223,47	0,002	16068,21	0,01	14,44	i c(2-2)P7[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,3\text{cm}^{-1}$)
479	6223,564	0,002	16067,96	0,01	3,04		
480	6224,477	0,005	16065,61	0,01	0,126	I- B(3-10)Q3[28]	
481	6225,045	0,004	16064,14	0,01	0,464		
482	6226,539	0,002	16060,29	0,01	65,71	d a(2-2)Q1[11]	
483	6227,024	0,004	16059,03	0,01	0,332	g c(2-2)P3[25]	
484	6227,372	0,006	16058,14	0,02	0,092	B' EF(4-0)P4[11]	
485	6229,419	0,004	16052,86	0,01	0,335		
486	6229,625	0,005	16052,33	0,01	0,125		
487	6229,828	0,004	16051,81	0,01	0,411		
488	6229,832	0,004	16051,8	0,01	0,377		
489	6230,987	0,004	16048,82	0,01	0,304	g c(0-0)Q8[11]	
490	6231,689	0,002	16047,01	0,01	2,42	J B(1-7)P5[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,18\text{cm}^{-1}$)
491	6231,985	0,002	16046,25	0,01	24,86	d a(2-2)Q2[34]	
492	6232,657	0,004	16044,52	0,01	0,437		
493	6232,699	0,004	16044,41	0,01	0,382		broad($\Delta\nu_L = 0,18\text{cm}^{-1}$)
494	6233,858	0,004	16041,43	0,01	0,628	D EF(1-0)R1[11]/ S B(0-10)R1[11]	
495	6234,269	0,005	16040,37	0,01	0,105	EF B(22-6)P5[28]	
496	6234,732	0,002	16039,18	0,01	13,24	d a(1-1)P4[11]/ EF B(5-0)P6[11]	
497	6235,31	0,007	16037,7	0,02	0,05	D+ EF(1-1)R2[28]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
498	6235,782	0,005	16036,48	0,01	0,067		
499	6237,294	0,004	16032,59	0,01	0,818	GK B(0-4)P6[11]	
500	6237,434	0,002	16032,23	0,01	3,27	g+ c-(2-2)Q4[20]	PW2 ($dv = 0,21\text{cm}^{-1}$)
501	6237,515	0,004	16032,03	0,01	1,63		PW1
502	6237,634	0,002	16031,72	0,01	13,07	d a(0-0)P7[11]	
503	6239,183	0,002	16027,74	0,01	3,83	d a(1-1)O9[11]	
504	6240,114	0,002	16025,35	0,01	58,08	d a(2-2)Q3[11]	
505	6240,165	0,002	16025,22	0,01	4,35		
506	6242,068	0,004	16020,33	0,01	0,363	EF B(26-8)P4[28]	
507	6242,569	0,004	16019,04	0,01	0,286	h B(3-10)Q2[11]	
508	6242,899	0,002	16018,2	0,01	5,28	i c(3-3)P5[11]/ r c(1-4)Q1[11]	
509	6242,956	0,002	16018,05	0,01	2,07		
510	6243,975	0,005	16015,44	0,01	0,107	HH C(2-1)R2[11]	
511	6244,786	0,004	16013,36	0,01	0,334	I B(3-10)P4[11]	
512	6245,023	0,005	16012,75	0,01	0,056	EF B(14-2)R2[28]/ GK B(0-4)P6[28]	
513	6245,347	0,005	16011,92	0,01	0,204	I+ B(1-7)R4[28]	
514	6245,515	0,005	16011,49	0,01	0,102	EF B(14-2)R0[28]	
515	6245,745	0,005	16010,9	0,01	0,15		
516	6246,07	0,005	16010,07	0,01	0,074	HH C+(2-1)R3[28]	
517	6246,609	0,005	16008,69	0,01	0,094	EF B(2-9)P2[11]	
518	6246,925	0,006	16007,88	0,02	0,058	s c(0-3)P4[11]	
519	6247,61	0,004	16006,12	0,01	0,399	d a(9-8)Q1[11]	
520	6248,281	0,002	16004,4	0,01	6,75	e a(4-1)P5[11]	
521	6248,648	0,004	16003,46	0,01	0,882	I C(3-1)P5[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
522	6248,739	0,002	16003,23	0,01	2,26		
523	6249,281	0,005	16001,84	0,01	0,063		
524	6249,893	0,005	16000,27	0,01	0,096		
525	6250,065	0,005	15999,83	0,01	0,178	I B(0-5)P7[11]	
526	6250,567	0,005	15998,55	0,01	0,163	I C(3-1)P5[11]	
527	6250,888	0,002	15997,73	0,01	14,81	d a(2-2)Q4[34]/ HH C(2-1)R1[11]	
528	6251,401	0,005	15996,41	0,01	0,064		
529	6251,444	0,005	15996,31	0,01	0,08		
530	6253,496	0,005	15991,05	0,01	0,185	D EF(1-0)R0[11]	
531	6253,641	0,005	15990,69	0,01	0,167		
532	6253,82	0,005	15990,23	0,01	0,084	1W C(1-0)R3[11]	
533	6254,323	0,005	15988,94	0,01	0,102	J B(0-5)Q2	
534	6255,546	0,005	15985,81	0,01	0,118	GK C (4-0)Q1[28]	
535	6256,877	0,004	15982,41	0,01	0,407		
536	6257,69	0,005	15980,34	0,01	0,221		
537	6258,392	0,004	15978,54	0,01	0,441		broad($\Delta\nu_L = 0,06\text{cm}^{-1}$)
538	6258,939	0,005	15977,15	0,01	0,192		
539	6259,322	0,004	15976,17	0,01	1,4	g c(3-3)R1[11]	
540	6259,473	0,004	15975,79	0,01	0,662		
541	6260,39	0,004	15973,45	0,01	0,656		
542	6261,149	0,005	15971,51	0,01	0,172		
543	6261,871	0,004	15969,67	0,01	0,701		
544	6262,634	0,004	15967,72	0,01	0,369		
545	6263,734	0,005	15964,92	0,01	0,164	EF B(14-2)R4[28]	
546	6263,922	0,004	15964,44	0,01	0,468	EF B(22-6)P6[28]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
547	6264,232	0,002	15963,65	0,01	24,7	d a(2-2)Q5[34]/ d a(1-1)Q10[11]	
548	6266,573	0,002	15957,69	0,01	2,28	g c(1-1)Q7[11]	PW2 ($d\nu = 0,18\text{cm}^{-1}$)
549	6266,643	0,004	15957,51	0,01	1,14		PW1
550	6266,993	0,005	15956,62	0,01	0,21		
551	6267,645	0,005	15954,96	0,01	0,067	EF B(14-2)P1[28]/ P C(0-1)Q1[11]	
552	6268,37	0,005	15953,11	0,01	0,105		
553	6269,689	0,002	15949,75	0,01	6,12		broad($\Delta\nu_L = 0,18\text{cm}^{-1}$)
554	6270,148	0,005	15948,59	0,01	0,096		
555	6272,254	0,002	15943,23	0,01	5,81	d a(3-3)R2	
556	6272,855	0,005	15941,7	0,01	0,119		
557	6273,024	0,002	15941,27	0,01	7,18	d a(2-2)P2[11]	
558	6274,372	0,004	15937,85	0,01	0,376	EF B(4-1)R1[11]/ EF B(12-1)R1[28]	
559	6274,594	0,005	15937,29	0,01	0,205		
560	6275,539	0,005	15934,89	0,01	0,058	GK C (4-0)Q2[28]	
561	6275,73	0,005	15934,4	0,01	0,077	I+ B(0-5)R3[22]/ I+ B(0-5)R2	
562	6276,119	0,004	15933,41	0,01	0,466		
563	6276,226	0,004	15933,14	0,01	1,35	EF B(12-1)R2[28]	
564	6276,548	0,002	15932,32	0,01	16,07		
565	6276,656	0,002	15932,05	0,01	5,06	g+ c-(3-3)Q1[20]	PW2 ($d\nu = 0,17\text{cm}^{-1}$)
566	6276,724	0,002	15931,88	0,01	2,57		PW1
567	6277,898	0,002	15928,9	0,01	2,45	d a(0-0)P8[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
568	6278,32	0,004	15927,83	0,01	0,758	EF B(4-1)R0[11]/ EF B(12-1)R0[28]/ B' EF(1-1)Q1[34]	
569	6278,783	0,002	15926,65	0,01	6,86	g c(2-2)Q5	PW2 ($dv = 0,18\text{cm}^{-1}$)
570	6278,853	0,002	15926,48	0,01	3,35		PW1
571	6278,965	0,002	15926,19	0,01	2,01	D- EF(1-0)Q1[11]	
572	6280,076	0,002	15923,37	0,01	4,18	h c(0-3)R3[34]	
573	6281,033	0,005	15920,95	0,01	0,173		
574	6281,215	0,004	15920,49	0,01	0,316		
575	6281,654	0,002	15919,37	0,01	2,2	d a(1-1)P6/ d a(0-0)Q14 [11]	broad($\Delta\nu_L = 0,38\text{cm}^{-1}$)
576	6283,087	0,005	15915,74	0,02	0,236	g c(2-2)P4[25]	
577	6284,005	0,004	15913,42	0,01	0,709	g c(3-3)P1[25]	
578	6284,07	0,004	15913,25	0,01	0,27	B' EF(4-0)P5[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,34\text{cm}^{-1}$)
579	6284,303	0,005	15912,66	0,01	0,184	EF B(4-1)R3[11]	
580	6284,825	0,004	15911,34	0,01	0,302	D- EF(1-0)Q2[11]	
581	6285,059	0,004	15910,75	0,01	1,92	g c(3-3)R3[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,28\text{cm}^{-1}$)
582	6285,681	0,004	15909,18	0,01	0,07		
583	6286,672	0,004	15906,67	0,01	0,073	I+ B(1-7)R3[28]	
584	6286,91	0,004	15906,07	0,01	0,144	EF B(14-2)P2[28]	
585	6287,12	0,001	15905,54	0,01	19,18	d a(3-3)R1[11]	
586	6287,863	0,003	15903,65	0,01	0,285		
587	6288,764	0,003	15901,38	0,01	1,17	R C(0-1)Q4[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,18\text{cm}^{-1}$)
588	6289,313	0,004	15899,99	0,01	0,149	r c(0-3)Q2[11]	
589	6291,443	0,001	15894,6	0,01	5,79	d a(1-1)Q11 [11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
590	6291,502	0,003	15894,45	0,01	1,71		
591	6292,252	0,003	15892,56	0,01	0,282	GK B(2-6)R3[28]	
592	6293,585	0,003	15889,19	0,01	0,938	D- EF(1-0)Q3[11]/ D EF(2-1)R3[11]	
593	6293,673	0,003	15888,97	0,01	0,373		
594	6293,855	0,004	15888,51	0,01	0,189		
595	6296,96	0,004	15880,68	0,01	0,178		
596	6298,225	0,003	15877,49	0,01	0,794		
597	6298,365	0,002	15877,14	0,01	6,29	d a(2-2)Q7[11]	
598	6298,566	0,004	15876,63	0,01	0,139	I- B(0-5)Q6[28]	
599	6298,954	0,003	15875,65	0,01	0,253	EF B(12-1)R4[28]	
600	6299,426	0,004	15874,46	0,01	0,063		
601	6299,932	0,004	15873,19	0,01	0,093		
602	6300,298	0,003	15872,27	0,01	1,89	g+ c-(3-3)Q2[20]/ i c(4-4)P4[34]	PW2 ($d\nu = 0,17\text{cm}^{-1}$)
603	6300,365	0,003	15872,1	0,01	0,947		PW1
604	6301,162	0,001	15870,09	0,01	30,56	d a(2-2)P3[34]	
605	6302,352	0,003	15867,09	0,01	0,638	EF B(4-1)P1[11]	
606	6302,526	0,004	15866,65	0,01	0,074		
607	6304,026	0,001	15862,88	0,01	4,53	g c(3-3)R4[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,36\text{cm}^{-1}$)
608	6304,715	0,003	15861,15	0,01	0,503		
609	6304,788	0,003	15860,96	0,01	0,358	GK C+(4-0)P2[28]	
610	6305,218	0,001	15859,88	0,01	5,37	d a(3-3)R0[11]/ D EF(1-0)Q4[11]/	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
611	6305,864	0,003	15858,26	0,01	0,519	g c(1-1)P6[11]	NR broad($\Delta\nu_L = 0,38\text{cm}^{-1}$)
612	6306,499	0,004	15856,66	0,01	0,029	GK C (4-0)Q3[28]	
613	6306,807	0,004	15855,88	0,01	0,036	GK C(3-1)Q5	
614	6307,065	0,005	15855,24	0,01	0,128	d EF(2-1)R2[11]	
615	6307,849	0,004	15853,26	0,01	0,731		??PW2 ($d\nu = 0,15\text{cm}^{-1}$)
616	6307,908	0,004	15853,12	0,01	0,322		??PW1
617	6310,82	0,004	15845,8	0,01	0,56		
618	6311,068	0,005	15845,18	0,01	0,051	GK B(3-10)P3[11]	
619	6311,551	0,005	15843,97	0,01	0,087	EF B(14-2)P3[28]	
620	6312,564	0,004	15841,42	0,01	0,37		
621	6312,947	0,005	15840,46	0,01	0,17		
622	6313,7	0,005	15838,57	0,01	0,221		
623	6314,932	0,005	15835,48	0,01	0,182	J C(1-0)R5[11]	
624	6315,392	0,005	15834,33	0,01	0,238		
625	6316,21	0,004	15832,28	0,01	0,447	d a(0-0)Q15 [11]	
626	6316,314	0,005	15832,02	0,01	0,208		
627	6316,685	0,004	15831,09	0,01	1,28		
628	6316,738	0,004	15830,95	0,01	0,412		
629	6318,085	0,004	15827,58	0,01	0,763	g c(3-3)P2[11]	
630	6318,152	0,004	15827,41	0,01	0,644	g c(3-3)P2[34]	
631	6318,987	0,004	15825,32	0,01	1,12	d a(2-2)Q8 [11]	
632	6319,185	0,005	15824,83	0,01	0,074	GK B(0-5)R8[11]	
633	6319,433	0,004	15824,2	0,01	0,302	D- EF(1-0)Q5[11]	
634	6319,893	0,005	15823,05	0,01	0,035		
635	6320,384	0,002	15821,82	0,01	3,84	d a(0-0)P9[11]	
636	6320,635	0,004	15821,19	0,01	0,293	d a(1-1)Q12 [11]	
637	6322,033	0,004	15817,7	0,01	1,68		

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{arb.un}$	Identification	Comments
638	6322,139	0,004	15817,43	0,01	1,85	EF B(12-1)P2[28]	
639	6322,367	0,004	15816,86	0,01	0,319		
640	6323,351	0,005	15814,4	0,01	0,079		
641	6323,458	0,005	15814,13	0,01	0,176		
642	6325,392	0,004	15809,3	0,01	0,469	D EF(2-1)R1[11]	
643	6325,586	0,004	15808,81	0,01	1,31		broad($\Delta\nu_L = 0,48\text{cm}^{-1}$)
644	6326,149	0,005	15807,41	0,01	0,11		
645	6326,445	0,004	15806,67	0,01	0,246		
646	6328,023	0,004	15802,72	0,01	0,894	EF B(10-0)R2[28]/ EF B(4-0)R2[11]/ j c(0-1)R5[11]	
647	6328,812	0,002	15800,75	0,01	30,83	d a(3-3)Q1[11]	
648	6329,037	0,005	15800,19	0,02	0,199	EF B(10-0)R1[28]/ EF B(4-0)R1[11]	
649	6329,812	0,004	15798,26	0,01	0,294	EF B(10-0)R3[28]/EF B(4- O)R3[11]	
650	6331,078	0,002	15795,1	0,01	4,4	g+ c-(3-3)Q3	PW2 ($d\nu = 0,16\text{cm}^{-1}$)
651	6331,143	0,002	15794,94	0,01	2,24		PW1
652	6331,413	0,002	15794,26	0,01	11,17		
653	6331,569	0,002	15793,87	0,01	9,31	d a(2-2)P4[11]/ GK B(3-10)P4[11]	
654	6332,279	0,003	15792,1	0,01	0,966	1X C(2-1)P4[11]	broad($\Delta\nu_L = 0,36\text{cm}^{-1}$)
655	6333,152	0,003	15789,93	0,01	0,311		
656	6334,03	0,003	15787,74	0,01	0,907	EF B(4-0)R0[11]/ EF B(4-0)R4[11]/ EF B(10-0)R4[28]/ EF B(10-0)R0[28]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
657	6334,238	0,001	15787,22	0,01	11,33	d a(3-3)Q2[34]	
658	6334,72	0,004	15786,02	0,01	0,096	R C(0-3)Q5[11]	
659	6335,259	0,003	15784,67	0,01	0,384	D EF(1-1)P7[11]	
660	6336,356	0,004	15781,94	0,01	0,073		
661	6337,291	0,003	15779,61	0,01	0,257		
662	6337,537	0,004	15779	0,01	0,1		
663	6337,708	0,004	15778,57	0,01	0,189	D- EF(1-1)Q1[28]	
664	6338,792	0,003	15775,88	0,01	0,801		
665	6339,241	0,004	15774,76	0,01	0,062	I- B(0-5)Q5[28]	
666	6339,671	0,004	15773,69	0,01	0,066		
667	6340,5	0,004	15771,63	0,01	0,113		
668	6341,184	0,004	15769,92	0,01	0,119	EF B(14-2)P4[28]	
669	6341,84	0,003	15768,29	0,01	2,11	d a(2-2)Q9[11]	
670	6342,322	0,003	15767,1	0,01	25,98	D EF(3-3)Q3[11]/ d a(3-3)Q3[34]	
671	6344,29	0,006	15762,21	0,01	0,056		
672	6345,313	0,006	15759,66	0,01	0,22		
673	6345,611	0,006	15758,92	0,01	0,108		
674	6346,398	0,006	15756,97	0,01	0,166	D EF(2-1)R0[11]/ R C(1-2)P4[11]	
675	6347,218	0,005	15754,93	0,01	0,546	EF B(4-1)P3[11]/ EF B(12-1)P3[28]	
676	6347,874	0,006	15753,31	0,01	0,16		
677	6348,693	0,003	15751,27	0,01	2,32		broad($\Delta\nu_L = 0,56\text{cm}^{-1}$)
678	6349,531	0,005	15749,19	0,01	0,649	HH C(2-1)Q5[11]	
679	6350,255	0,006	15747,4	0,01	0,08	1W C(1-0)P3[11]	

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
680	6351,651	0,005	15743,94	0,01	0,502	d a(1-1)Q13 [11]	
681	6352,012	0,006	15743,04	0,01	0,178		
682	6352,423	0,006	15742,02	0,01	0,092	d a(0-0)Q16 [11]	
683	6353,031	0,003	15740,52	0,01	4,95	d a(3-3)Q4 [11]	
684	6353,93	0,006	15738,29	0,01	0,128	EF B(21-6)P2[28]	
685	6355,508	0,006	15734,38	0,01	0,223		
686	6355,846	0,006	15733,55	0,01	0,191		
687	6356,719	0,005	15731,39	0,01	0,365		
688	6356,916	0,005	15730,9	0,01	0,264	HH B(2-10)R3[11]/ 4d c(0-3)R3[11]	
689	6357,384	0,006	15729,74	0,01	0,076		
690	6357,911	0,005	15728,44	0,01	0,77	GK C(3-1)P5[11]	
691	6358,521	0,005	15726,93	0,01	0,488	D EF(1-0)P3[34]/ D EF(1-0)P3[11]	
692	6358,781	0,005	15726,29	0,01	0,601		
693	6359,781	0,007	15723,81	0,02	0,172	EF B(4-0)P1[11]	
694	6362,794	0,007	15716,37	0,02	0,149	g c(3-3)P3[11]	
695	6363,488	0,007	15714,65	0,02	0,077		
696	6364,238	0,004	15712,8	0,01	20,44	d a(2-2)P5[34]/ D EF(2-1)Q1[34]/ EF B(18-4)P6[28]	
697	6364,621	0,007	15711,86	0,02	0,072		
698	6365,471	0,007	15709,76	0,02	0,18	f a(0-2)R1[11]	
699	6366,316	0,004	15707,67	0,01	7,81	d a(3-3)Q5 [11]	
700	6366,445	0,004	15707,35	0,01	2,76		broad($\Delta\nu_L = 0,22\text{cm}^{-1}$)
701	6366,737	0,006	15706,63	0,01	1,2	g+ c-(3-3)Q4[20]	PW2 ($d\nu = 0,235\text{cm}^{-1}$)
702	6366,832	0,006	15706,4	0,01	0,71		PW1

	$\lambda_{vac}, \text{Å}$	$\Delta\lambda_{vac}, \text{Å}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	I, arb.un	Identification	Comments
703	6369,771	0,006	15699,15	0,02	0,256		
704	6369,998	0,007	15698,59	0,02	0,125	P B(0-10)R5[11]	
705	6370,384	0,007	15697,64	0,02	0,165		
706	6370,733	0,007	15696,78	0,02	0,145	I B(0-5)Q4[11]	
707	6371,091	0,007	15695,9	0,02	0,044		
708	6371,813	0,002	15694,12	0,01	2,31		
709	6371,909	0,004	15693,88	0,01	0,943	D EF(2-1)Q1[11]	
710	6372,158	0,005	15693,27	0,01	0,117	g c(1-1)P7[11]	
711	6373,159	0,005	15690,81	0,01	0,048		
712	6373,295	0,005	15690,47	0,01	0,137		
713	6373,962	0,002	15688,83	0,01	3	d a(3-3)P2[11]	
714	6374,937	0,005	15686,43	0,01	0,053	EF B(19-5)R3[24]/ EF B(19-5)R4[22]	
715	6375,707	0,005	15684,53	0,01	0,054		
716	6376,274	0,005	15683,14	0,01	0,089	EF B(19-5)R1[22]	

Приложение 5. Атлас эмиссионного спектра молекулы водорода в области $\lambda_{vac} = 1/\nu = 599,21 - 637,63$ нм ($\nu=16688,52- 15683,14\text{см}^{-1}$)

Атлас состоит из 20 рисунков с фрагментами спектра размером ≈ 2 нм каждый.

На рисунках приведен эмиссионный спектр в линейном и логарифмическом масштабах, положения центров контуров и порядковые номера N спектральных линий в соответствии с нумерацией в таблице приложения 4. По оси абсцисс отложены волновые числа ν в см^{-1} и длины волн в вакууме λ в Å .

Для некоторых линий, принадлежащих α -системе Фулхера (электронный переход $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) приведены краткие обозначения соответствующих ЭКВ переходов

