

УДК 535.338.41, 544.15, 544.174

О ТОЧНОСТИ ИМЕЮЩИХСЯ ЗНАЧЕНИЙ ВОЛНОВЫХ ЧИСЕЛ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЫ H_2

О. О. Дьячкова, Б. П. Лавров, А. С. Михайлов, В. А. Рязанцева

Проведен анализ всех опубликованных к настоящему времени экспериментальных значений волновых чисел (ν , $см^{-1}$) для электронно-колебательно-вращательных переходов молекулы H_2 в диапазоне длин волн в вакууме $1/\nu = 600 - 610$ нм. Он показал, что прямое сравнение данных разных авторов затруднено отсутствием деконволюции измеряемых спектров, блендированием соседних спектральных линий (наложением их контуров) и фрагментарностью данных большинства работ. Поэтому предлагается сравнивать все имеющиеся данные с дисперсионной кривой спектрометра высокого разрешения с помощью измерения и деконволюции спектров H_2 . Экспериментальное изучение такой возможности показало, что предлагаемый подход позволяет не только анализировать разброс имеющихся данных о $1/\nu$ и ν (стандартные отклонения около 0.003 нм и 0.08 $см^{-1}$), но и получать наборы более надежных данных с неопределенностями (95% доверительными интервалами), меньшими, чем 0.0006 нм и 0.02 $см^{-1}$ соответственно.

Ключевые слова: спектроскопия высокого разрешения, электронно-вращательные спектры, молекула H_2 .

Введение. Настоящая работа посвящена изучению возможности оценки точности всех опубликованных к настоящему времени экспериментальных значений волновых чисел ν ($см^{-1}$) электронно-колебательно-вращательных (ровибронных) линий в крас-

ной области видимого спектра H_2 . Эта молекула представляет общефизический интерес (квантовая система четырех частиц) и широко используется в различных областях науки и техники. Изучалась ограниченная часть спектра ($1/\nu = 600 - 610$ нм), в которой расположены головы Q -ветвей первых 4-диагональных полос α -системы Фулхера (электронный переход $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$). Именно эти полосы наиболее часто используются в оптической спектроскопии неравновесной водородосодержащей плазмы [1].

Для изучаемого участка спектра в известной нам литературе экспериментальные данные о волновых числах содержатся в работах [2–9]. Только в трех из них содержатся данные о всех наблюдавшихся линиях в порядке их расположения в спектре [2–4]. Данные остальных работ [5–9] фрагментарны, поскольку в них приводятся волновые числа линий только для ровибронных переходов, интересующих авторов. Наиболее полными по количеству зарегистрированных линий являются таблицы [2], где в интересующем нас участке спектра зафиксировано 753 спектральных линии. Однако только 148 линиям из [2] удается однозначно сопоставить 223 значения $1/\nu$ из работ [3–9]. Прямое сопоставление всех опубликованных данных ранее не проводилось. Поэтому мы вычислили разности между данными таблиц [2] и всеми другими публикациями для изучаемой части спектра. В качестве примера на рис. 1 показаны результаты расчетов для половины этого диапазона.

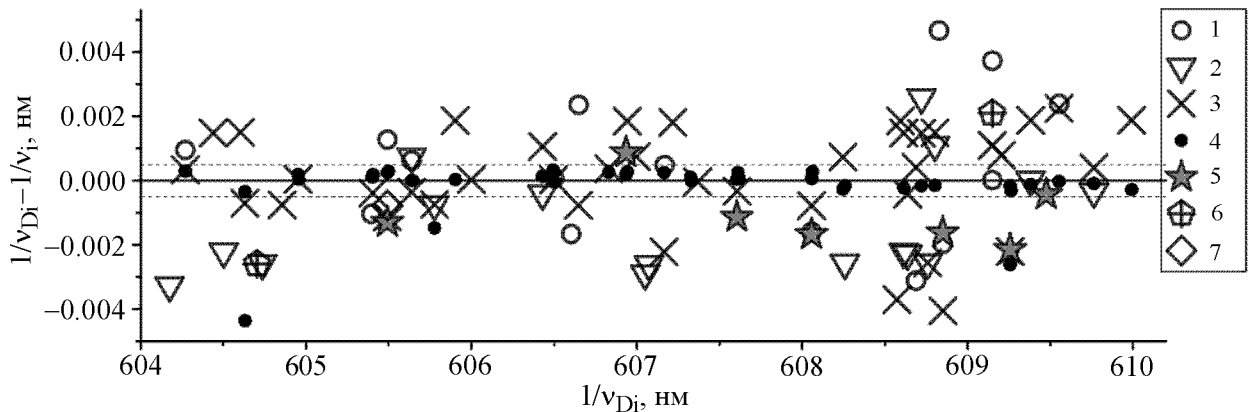


Рис. 1: Разность между экспериментальными значениями длины волны $1/\nu_{Di}$ из [2] и данными других авторов в диапазоне 604–610 нм. Точки 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 представляют данные $1/\nu_i$ из [6], [9], [3], [4], [8], [7] и [5] соответственно. Пунктирные линии показывают планку неопределенности данных согласно [2].

Видно, что некоторые результаты совпадают с данными [2], но виден и существенный разброс. Статистический анализ показал, что распределение отклонений близко к

нормальному, характеризуется стандартным отклонением 0.003 нм и фактически нулевым средним (-0.00011 ± 0.00016 нм). Это свидетельствует об отсутствии систематического сдвига между данными таблиц [2] и совокупностью результатов других авторов, по-видимому, вследствие рандомизации большого числа отклонений разной природы. В силу полноты только данных работы [2] (для изучаемой области спектра статьи [3] и [4] содержат данные о всего 57 и 73 линиях) такой анализ является единственной возможностью прямого сравнения имеющихся данных. Однако при этом не учитываются важные особенности ровибронного спектра молекулы H_2 , такие как частое блендирование линий, большая роль уширения (свертки доплеровского и аппаратного контуров) и заметная тонкая структура части линий [4]. Эти эффекты приводят к смещению наблюдаемых максимумов интенсивности относительно положения волновых чисел переходов. Хотя величины $1/\nu_i$ и ν_i измеряются именно по положению максимумов, ни в одной из известных нам работ деконволюция (операция обратная свертке) распределений интенсивности не проводилась. Таким образом, приведенные выше результаты – это только грубая оценка разброса данных разных авторов. Поэтому предлагается сравнивать данные различных публикаций по их отношению к дисперсионной кривой спектрометра 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 [10]. В настоящей работе изучалась возможность реализации такого подхода к проблеме.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Для проверки этой возможности были проведены измерения нужного участка спектра излучения плазмы внутри 2-мм капилляра, размещенного между анодом и накаливаемым катодом разряда в спектрально-чистом водороде при давлении ≈ 6 Торр и токе 0.2 А. Экспериментальная установка описана в работе [11]. Использовался дифракционный спектрометр типа Эберта с эффективным фокусным расстоянием ≈ 6.79 м, дисперсией ≈ 0.073 нм/мм и шириной аппаратного контура 0.0044 нм. Спектр регистрировался с помощью КМОП матричного детектора (22.2×14.8 мм², 1728×1152 пиксел), что соответствовало длине измеряемого “окна” в спектре ≈ 1.62 нм. Для получения нужного динамического диапазона измеряемых интенсивностей производилось накопление сигнала путем суммирования результатов многократного измерения каждого окна. Методика измерений и деконволюции подробно описана в наших работах [10–13]. Для простоты и наглядно-

сти дальнейшее рассмотрение проведем на конкретном примере одного из измеренных “окон” (600.83–602.45 нм), часть которого для наглядности показана на рис. 2. 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. линию № 22 на рис. 2).

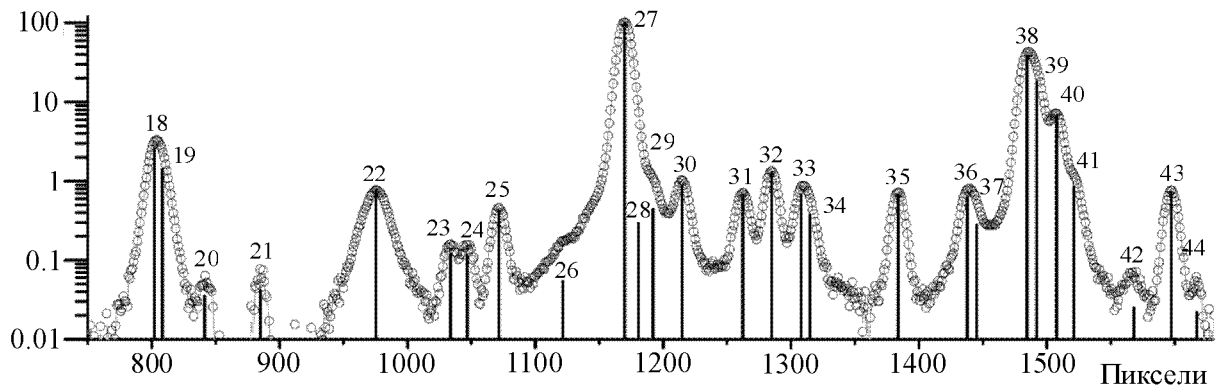


Рис. 2: Фрагмент зависимости логарифма измеренной интенсивности (точки, в относительных единицах) от координаты (в пикселях) по направлению дисперсии в фокальной плоскости спектрометра. Центры спектральных линий, выявленных в процессе деконволюции, представлены вертикальными линиями (“стик-диаграммой”), показывающими положение линий и амплитуду их интенсивностей, а цифры обозначают порядковые номера линий.

В нашем случае деконволюция измеренного распределения интенсивности состоит не только в исключении вклада аппаратной функции прибора, но и в разложении этого распределения на сумму конечного числа спектральных линий. Процедура производится методом условной оптимизации (см. [10, 13]). Он основан на минимизации среднеквадратичной разности измеренного и синтезируемого (модельного) распределений интенсивности в многомерном пространстве параметров модели, при выполнении некоторых ограничительных условий. В качестве таковых в настоящей работе предполагалось, что все спектральные линии должны иметь одинаковую форму и ширину контура, а фон внутри окна постоянен. Использовался четырехпараметрический контур Фойгта с требованием одинаковых Гауссовской и Лоренцовской ширин для всех линий, за исключением двух линий, подобных линии 22 на рис. 2 (эти симметричные,

но аномально широкие линии требуют отдельного изучения). В рассматриваемом окне методом проб и ошибок удалось выявить наличие 45 спектральных линий, которые представляют собой или близко расположенные ровибронные линии, или компоненты частично разрешенной мультиплетной структуры (см. [13]). Результаты деконволюции показаны на рис. 2. Только 34-м из 45-ти выявленных линий удается сопоставить 58 значений длины волны $1/\nu$ из пяти работ. Эти данные были использованы для аппроксимации дисперсионной кривой спектрометра. Линейное приближение оказалось достаточным, а квадратичное – избыточным. На рис. 3 показаны разности между литературными данными о $1/\nu_i$ и дисперсионной кривой, а на рис. 4 – кумулятивная функция распределения отклонений. Видно, что распределение отклонений близко к нормальному (Гауссову) со стандартным отклонением 0.0012 нм.

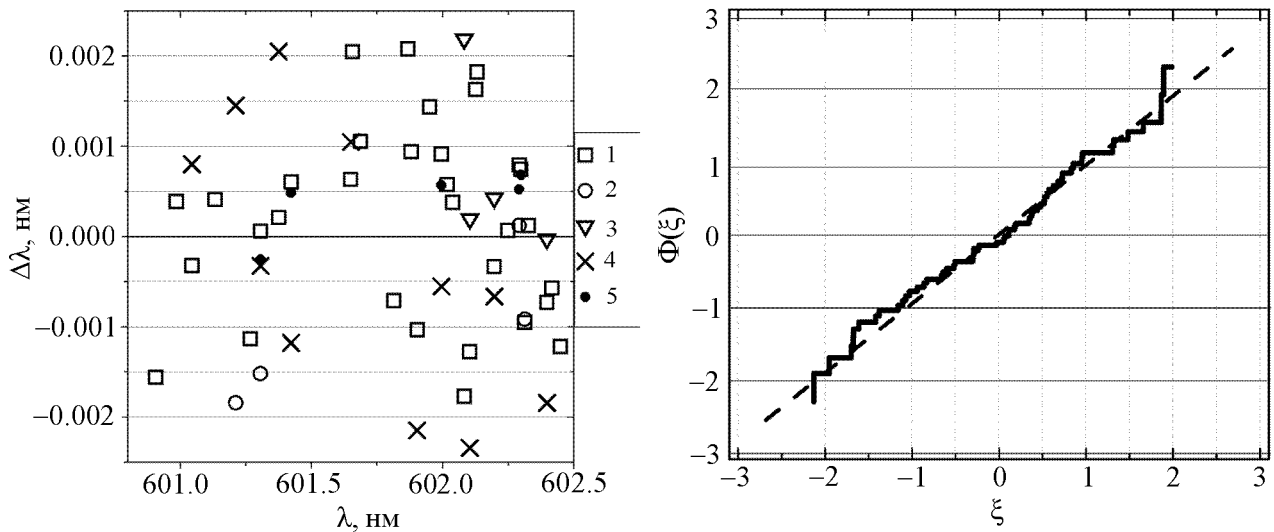


Рис. 3: Разности между значениями длин волн $1/\nu_i$ из разных публикаций и линейной аппроксимацией дисперсионной кривой спектрометра на участке 600.83–602.45 нм. Точки 1, 2, 3, 4 и 5 представляют данные работ [2], [6], [9], [3] и [4] соответственно, причем жирным выделены точки, значения которых были использованы при “градуировке” окна.

Рис. 4: Кумулятивная функция распределения отклонений значений волновых чисел в различных работах относительно дисперсионной кривой спектрографа. Пунктиром обозначено Гауссово, а ломаной – наблюдаемое распределения отклонений.

Аппроксимация – это обратная задача получения оптимальных значений параметров кривой по совокупности экспериментальных точек на плоскости. Оптимизационный

подход к проблеме позволяет осуществлять перенос ошибок в прямую задачу (получения нужных точек) с помощью матрицы ковариации параметров. Это дало возможность найти новые значения $1/\nu_i$ всех 45 выявленных при деконволюции линий и их неопределенностей (при доверительной вероятности 95%).

Для линий в данном окне, в среднем неопределенности величин $1/\nu_i$ и ν_i составили 0.00042 нм и 0.012 см^{-1} , что на порядок меньше разброса исходных данных. Полученная зависимость $1/\nu$ от координаты может рассматриваться как калибровочная кривая спектрометра. Для проверки ее точности мы провели измерение спектра излучения высокочастотного разряда в неоне. Полученная для одной из линий Ne величина $1/\nu = (603.1664 \pm 0.0002) \text{ нм}$ всего на 0.00026 нм меньше, чем данные NIST.

Заключение. Данное краткое сообщение представляет нашу попытку изучения спектра H_2 с помощью методик измерения и статистической обработки данных, разработанных и успешно примененных для изучения волновых чисел и уровней энергии более тяжелых молекул D_2 и VH [10–13]. Первые полученные результаты позволяют надеяться на то, что последовательное применение такого подхода к проблеме сможет значительно увеличить точность данных об энергетических характеристиках простейшей двухатомной молекулы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Nonthermal Plasma Chemistry and Physics, Ed. by J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H. E. Wagner (CRC Press Taylor & Francis Group, London, New York, 2013), pp. 206-226.
- [2] The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of G. H. Dieke, Ed. by H. M. Crosswhite (Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972), 642 p.
- [3] H. G. Gale, G. S. Monk, and K. O. Lee, *Astrophys. J.* **LXVII**(2), 89 (1928).
- [4] E. W. Foster and O. Richardson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **189**(1017), 149 (1947). DOI: 10.1098/rspa.1947.0034.
- [5] W. Lichten, T. Wik, and T. Miller, *J. Chem. Phys.* **71**, 2441 (1979). DOI: 10.1063/1.438650.
- [6] A. Alikacem and M. Larzilliere, *J. Chem. Phys.* **93**(1), 215 (1990). DOI: 10.1063/1.459594.

- [7] Ch. Jungen, I. Dabrowski, G. Herzberg, and M. Vervloet, *J. Chem. Phys.* **93**(4), 2289 (1990). DOI: 10.1063/1.459008. (PAPS JCPSA-93-2289-23 Observed wave numbers and identification of transition of H₂ and D₂).
- [8] L. Jozefowski, Ch. Ottinger, and T. Rox, *J. Mol. Spectrosc.* **163**(2), 381 (1994). DOI: 10.1006/jmsp.1994.1034.
- [9] D. Bailly, E. J. Salumbides, M. Vervloet, and W. Ubachs, *Mol. Phys.* **108**(7–9), 827 (2010). DOI: 10.1080/00268970903413350.
- [10] B. P. Lavrov and I. S. Umrikhin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **182**, 180 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.05.026.
- [11] B. P. Lavrov, A. S. Mikhailov, and I. S. Umrikhin, *J. Opt. Technol.* **78**(3), 180 (2011). DOI: 10.1364/JOT.78.000180.
- [12] B. P. Lavrov and I. S. Umrikhin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, Art. No. 105103 (25pp) (2008). DOI: 10.1088/0953-4075/41/10/105103.
- [13] B. P. Lavrov, I. S. Umrikhin, and A. S. Zhukov, *Phys. Rev. A* **85**(5), Art. No. 052505 (6pp.) (2012). DOI: 10.1103/PhysRevA.85.052505.

Поступила в редакцию 27 января 2020 г.

После доработки 6 февраля 2020 г.

Принята к публикации 16 марта 2020 г.

Публикуется по рекомендации XVII Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (Самара).