

Т.М. Петрова, Л.Н. Сеница, А.М. Солодов

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия молекул, возбужденных лазерным факелом

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 18.11.2005 г.

С помощью внутрирезонаторного лазерного спектрометра в области 1,06 мкм проведены исследования оксидов железа, хрома, марганца, циркония и промышленного графита, возбужденных лазерным факелом. Проведена идентификация спектров поглощения молекул C_2 , интерпретированы вращательные линии переходов $3-0$, $4-1$ и $5-2$ $b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ и $2-1$, $1-0$ $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$.

Во второй половине XX в. интенсивно начал развиваться метод исследования веществ, возбужденных в лазерном факеле. Он основан на том, что под действием лазерного излучения на твердую мишень происходят испарение вещества мишени и образование плазмы, излучение которой регистрируется спектральной аппаратурой. В англоязычной литературе такой метод называют «laser-induced breakdown spectroscopy» (LIBS). В первых экспериментах [1] для возбуждения плазмы использовался рубиновый лазер (694 нм) с длительностью генерации 50 нс. Из-за трудности контроля и сложности получения стабильных параметров генерации от импульса к импульсу данный метод не получил в то время широкого распространения.

Благодаря созданию эксимерных и Nd:YAG-лазеров и чувствительных приемников излучения LIBS-метод начинает бурно развиваться. Области исследований разнообразны — анализ материалов в реальном масштабе времени, диагностика процессов горения, биологические приложения, обнаружение следовых концентраций газов, контроль загрязнения окружающей среды и т.д. [2–5]. Статьи, посвященные использованию LIBS-метода, регулярно появляются в научных журналах, но они посвящены исследованию спектров излучения, получаемых, как правило, с низким спектральным разрешением. Новые возможности открывает в этой области метод внутрирезонаторной (ВР) спектроскопии. Благодаря высокой чувствительности по поглощению и высокому спектральному разрешению метод ВР-спектроскопии позволяет исследовать слабые спектры поглощения молекул, возбужденных с помощью лазерного факела. Однако к настоящему времени выполнено крайне мало работ, в которых сочетаются одновременно эти два метода. Эти работы посвящены исследованиям параметров плазмы с помощью ВР-спектрометра в видимом диапазоне длин волн [6, 7].

В данной статье сообщается о создании спектрометра, работающего в области 1,06 мкм, в котором используется ВР-метод регистрации спектров поглощения молекул, возбужденных в лазерном факеле. Работа спектрометра продемонстрирована

на примере регистрации спектров поглощения оксидов металлов и технического графита. Зарегистрировано много новых линий в спектре поглощения, и проведена идентификация спектра поглощения молекулы C_2 .

Основы метода

Метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии основан на гашении спектра генерации лазера в отдельных интервалах частот, соответствующих линиям поглощения вещества, внесенного в резонатор [8]. Спектр излучения лазера имеет резкие провалы на частотах линий поглощения, которые могут быть зарегистрированы обычной спектральной аппаратурой. Формула, описывающая ослабление излучения за счет поглощения вещества в резонаторе лазера, имеет вид

$$J(\nu, t) = J(\nu, t_0) \exp[-K(\nu)L_{\text{эф}}], \quad (1)$$

$$L_{\text{эф}} = ctL_{\text{п}}/L_{\text{р}},$$

где $J(\nu, t_0)$ — спектр излучения лазера, сформированный к началу импульса генерации; $K(\nu)$ — спектральный коэффициент поглощения; c — скорость света; t — длительность квазинепрерывной генерации лазера; t_0 — длительность генерации лазера в начальный момент времени; $L_{\text{п}}$ — длина поглощающего слоя; $L_{\text{р}}$ — длина резонатора.

Лазер имитирует многоходовую поглощающую кювету, но со значительно большей эффективной длиной $L_{\text{эф}}$. В отличие от многоходовой кюветы уменьшение интенсивности лазерного излучения за счет потерь компенсируется усилением ее при прохождении излучения через активную среду лазера. При длительности квазинепрерывной генерации 1 мс и полном заполнении резонатора поглощающим веществом $L_{\text{эф}}$ может достигать 300 км.

Согласно литературным данным [9] и нашим наблюдениям, геометрические размеры факелов, возбуждаемых лазерным излучением в зависимости от типа мишени и мощности лазера, могут достигать

более 1 см в диаметре. Согласно формуле (1) величина $L_{эф}$ в этом случае составит 3 км, что позволит уверенно регистрировать очень слабые спектральные линии с коэффициентами поглощения, равными 10^{-7} см^{-1} .

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Спектрометр состоит из канала регистрации спектров поглощения внутрирезонаторным методом и канала возбуждения молекул в лазерном факеле.

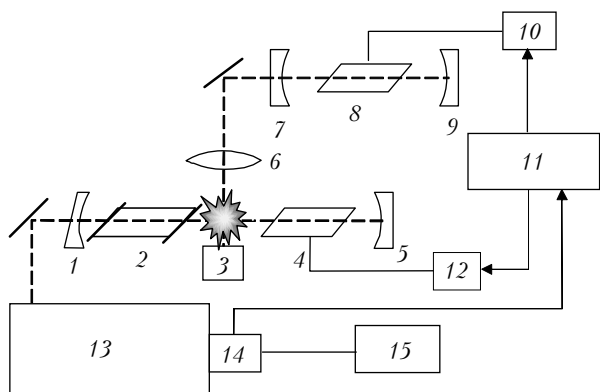


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 и 6 – зеркала резонатора ВР-спектрометра; 2 – оптическая кювета с парами воды; 3 – мишень; 4 – активный элемент; 5 – сферическая линза; 7 и 9 – зеркала резонатора возбуждающего лазера; 8 – активный элемент; 10 и 12 – поджиги для основного и возбуждающего лазеров; 11 – осциллограф; 13 – дифракционный спектрограф ДФС-8; 14 – фотосчитыватель на основе ПЗС-линейки; 15 – персональный компьютер

В канале регистрации спектра использовались многомодовый лазер на стекле с неодимом с ламповой накачкой и спектральный прибор высокого разрешения с оптическим многоканальным анализатором. Лазер, работавший в режиме свободной генерации, имел гладкий широкополосный спектр в диапазоне $9360\text{--}9450 \text{ см}^{-1}$. Длительность импульса генерации составляла 1000 мкс. Для регистрации спектра излучения лазера использовался дифракционный спектрограф ДФС-8 с фокусным расстоянием объектива 2650 мм и дифракционной решеткой 150 шт./мм, работавшей в 12-м порядке дифракции. С помощью ВР-метода можно исследовать слабые линии поглощения со спектральным разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$. Более подробно эта часть спектрометра описана в работах [10, 11].

В канале возбуждения молекул использовался такой же неодимовый лазер с длительностью импульса излучения по основанию 1000 мкс и энергией 1 Дж. Излучение лазера на стекле с неодимом, сфокусированное (фокусное расстояние линзы 150 мм) на мишени, создавало факел, который располагался на оси резонатора регистрирующего лазера. Схема синхронизации позволяла менять задержку между импульсами генерации возбуждающего лазера и основного лазера ВР-спектрометра в диапазоне 0–2000 мкс.

Облучение проводилось в воздухе при комнатной температуре. Исследование различных частей факела осуществлялось путем смещения мишени в направлении, перпендикулярном оптической оси резонатора.

Результаты измерений

В качестве объектов исследования использовались различные окислы элементов 4-го ряда Периодической таблицы Менделеева – окислы железа, хрома, марганца, циркония и промышленный графит.

1. *Окислы металлов.* При возбуждении окислов в лазерном факеле в спектре излучения лазера наблюдаются интенсивные линии поглощения, причем при использовании разных окислов одного и того же химического элемента наблюдались одинаковые спектры поглощения (рис. 2).

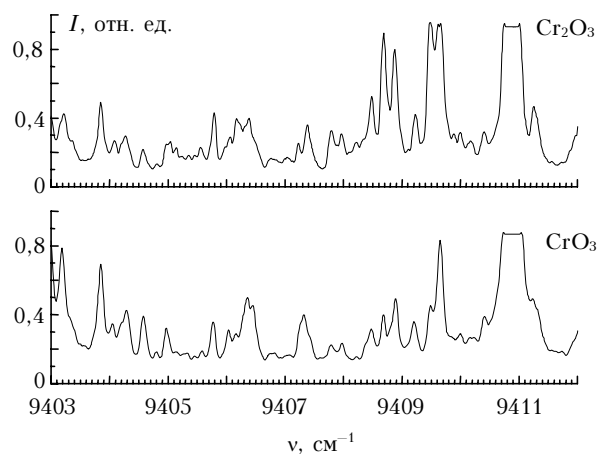


Рис. 2. ВР-спектр окислов хрома, возбужденных лазерным факелом, в области $9403\text{--}9412 \text{ см}^{-1}$

Аналогичные результаты получены авторами работы [12], в которой с помощью ВР-спектрометра на основе лазера на красителе исследовались продукты газофазных реакций, протекающих в контролируемых условиях разряда. Была изучена кинетика образования монооксидов и мононитридов переходных металлов, обнаружены и зарегистрированы новые полосы в их электронно-колебательно-вращательных спектрах.

В области 1 мкм спектры окислов металлов зарегистрированы нами впервые, а так как в литературе отсутствуют точные значения колебательных постоянных для основного и возбужденного состояний этих молекул, то идентификацию зарегистрированных спектров в настоящий момент провести невозможно.

2. *Графитовая мишень.* Исследованиям спектров излучения и поглощения молекул C_2 посвящено много работ, например [13, 14]. Молекулы C_2 являются основными компонентами в углеводородном пламени и других сажеобразующих системах. Считается, что они являются промежуточными элементами в процессах, протекающих при получении алмазных и алмазоподобных пленок. Спектры C_2

наблюдались в излучении углеродных звезд, комет, межзвездных космических облаков.

C_2 — одна из немногих двухатомных молекул с двумя низколежащими электронными состояниями — основным электронным состоянием $X^1\Sigma_g^+$ и первым триплетным состоянием $a^3\Pi_u$ (рис. 3).

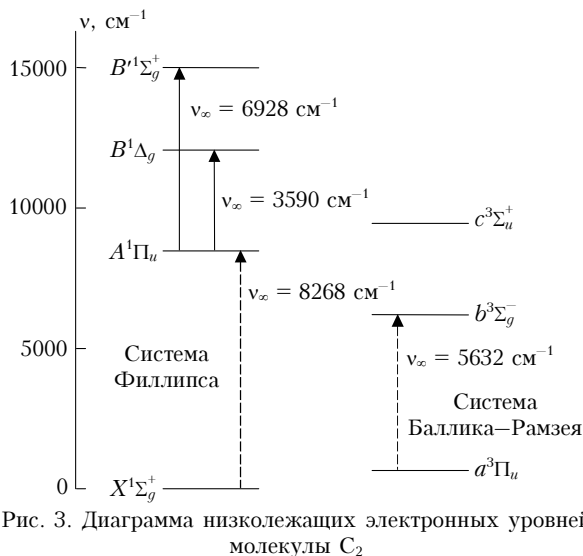


Рис. 3. Диаграмма низколежащих электронных уровней молекулы C_2

Эти состояния отделяются друг от друга всего на 630 см^{-1} , и их заселенности могут быть сравнимы по величине. Дополнительно известны два низколежащих электронных состояния: $b^3\Sigma_g^-$ с центром $\sim 6434\text{ см}^{-1}$ и $A^1\Pi_u$ с центром 8391 см^{-1} .

Кроме этих низколежащих электронных состояний наблюдаются еще более 14 электронных состояний радикала C_2 [14], который чаще всего проявляется в спектрах испускания. Существует много систем вибранных полос, наиболее известны из них три: системы полос Свана ($d^3\Pi_g - a^1\Pi_u$), с центром полосы $\sim 19400\text{ см}^{-1}$, Филлипса ($A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$), центр полосы $\sim 8268\text{ см}^{-1}$, Мулликена ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$), центр полосы $\sim 43227\text{ см}^{-1}$.

Спектральная область 1 мкм оказалась исследованной недостаточно подробно [15–18], многие линии вследствие малой интенсивности, относящиеся к системе полос Баллика–Рамзея, не были зарегистрированы и идентифицированы. Оценки показали, что в данную область могут попадать одновременно линии, принадлежащие различным вращательным ветвям нескольких вибранных переходов. Это переходы $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ (система полос Филлипса) и $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$, электронные состояния которых являются синглетными, и переход $b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ (система полос Баллика–Рамзея). Для расчета спектра молекулы C_2 использовались обычные формулы для уровней энергии двухатомных молекул и спектроскопические постоянные, полученные в [15–18].

На рис. 4 приведен ВР-спектр излучения лазера с факелом на графитовой мишени. При отсутствии задержки между импульсами основного и возбуждающего лазеров наблюдалось практически полное поглощение (на рис. 4 этот случай соответствует

$\tau = 0\text{ мкс}$). При увеличении задержки поглощение начинало уменьшаться, и при задержке $\sim 600\text{ мкс}$ линии поглощения наиболее отчетливо проявлялись в спектре излучения лазера. При дальнейшем увеличении задержки ($\tau > 800\text{ мкс}$) в спектре генерации наблюдались только линии поглощения атмосферного воздуха.

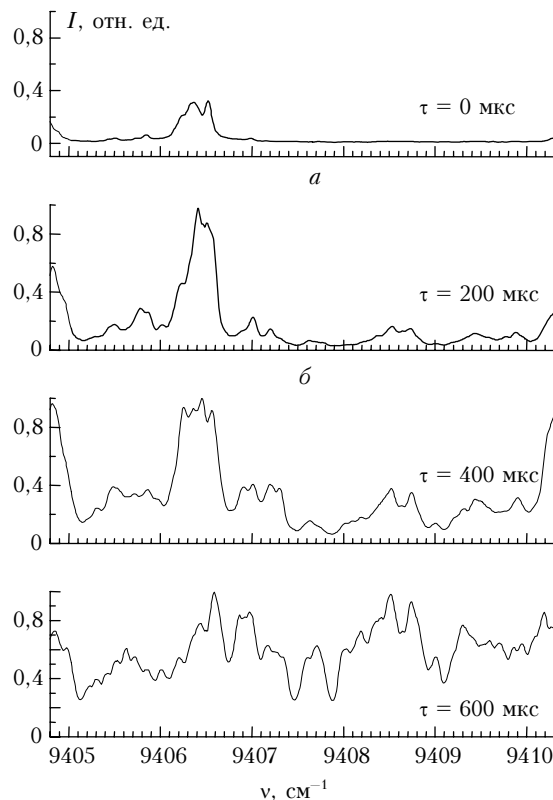


Рис. 4. ВР-спектр радикалов C_2 , возбужденных лазерным факелом, в области $9405\text{--}9410\text{ см}^{-1}$

В результате проведенного анализа из 147 линий поглощения, зарегистрированных в области $9360\text{--}9460\text{ см}^{-1}$, к радикалу C_2 отнесены 88 линий (таблица).

Частоты центров спектральных линий поглощения C_2 в области $9385\text{--}9450\text{ см}^{-1}$

Частота, см^{-1}	Частота, см^{-1} [15]	Электронная или колебательная полосы	Вращательная линия
1	2	3	4
9387,848(8)	7,8221(114)	$b-a\ 5-2$	Q1(17)
9388,244(9)	8,2372(463)	$b-a\ 5-2$	R2(26)
9390,305(9)	0,3133(193)	$b-a\ 5-2$	R1(26)
9390,521(10)	0,5302(133)	$b-a\ 4-1$	Q3(39)
9391,292(7)	1,2678p	$b-a\ 4-1$	P3(32)
9391,736(8)*	1,7843p	$b-a\ 5-2$	P2(10)
9392,168(12)	2,1346p	$b-a\ 3-0$	Q2(53)
9392,311(11)*	2,2760p	$b-a\ 3-0$	Q1(53)
9392,429(10)*	2,4100(299)	$b-a\ 4-1$	P2(32)
9392,576(9)*	2,5663(107)	$b-a\ 4-1$	Q2(39)
9393,132(10)	3,1173(81)	$b-a\ 4-1$	Q1(39)
9393,501(10)	3,4898(64)	$b-a\ 5-2$	Q3(15)
9394,073(9)	4,0682(154)	$b-a\ 4-1$	P1(32)
9397,031(11)*	7,0160p	$b-a\ 5-2$	P1(10)

1	2	3	4
9397,278(10)	7,2735(107)	<i>b-a</i> 5-2	Q2(15)
9399,648(10)	9,6413(113)	<i>b-a</i> 5-2	R3(24)
9399,810(11)*	9,8082p	<i>b-a</i> 5-2	P3(8)
9400,181(11)	0,1695(107)	<i>b-a</i> 5-2	Q1(15)
9401,258(9)	1,2537(64)	<i>b-a</i> 5-2	R2(24)
9403,520(8)*	3,5086(114)	<i>b-a</i> 5-2	R1(24)
	3,5526p	<i>b-a</i> 5-2	Q3(13)
9404,076(10)	4,1010p	<i>b-a</i> 5-2	P2(8)
9405,090(9)	5,1019(82)	<i>A-X</i> 2-1	P(22)
9407,419(8)	7,4163(35)	<i>A-X</i> 2-1	Q(28)
9407,701(15)*	7,6623(150)	<i>b-a</i> 5-2	Q2(13)
9407,827(10)*	7,8303(18)	<i>A-X</i> 1-0	P(38)
9409,041(12)	9,0612(60)	<i>A-X</i> 2-1	R(36)
9409,544(10)*	9,5841p	<i>b-a</i> 5-2	P3(6)
9410,462(8)	0,4412p	<i>b-a</i> 5-2	P1(8)
9411,032(10)*	1,0378(146)	<i>b-a</i> 5-2	R3(22)
9411,147(7)*	1,1464(90)	<i>b-a</i> 5-2	Q1(13)
9412,014(9)	2,0096(147)	<i>b-a</i> 5-2	Q3(11)
9412,416(10)	2,4204(438)	<i>b-a</i> 4-1	R3(46)
9412,816(8)	2,7814(225)	<i>b-a</i> 5-2	R2(22)
9413,061(9)	3,0725(223)	<i>b-a</i> 4-1	R2(46)
9414,165(8)	4,2021p	<i>b-a</i> 4-1	R1(46)
9414,820(15)	4,8510p	<i>b-a</i> 5-2	P2(6)
9415,256(11)*	5,2250(124)	<i>b-a</i> 5-2	R1(22)
9415,568(9)	5,5844p	<i>b-a</i> 3-0	R2(60)
9416,420(11)	6,3943p	<i>b-a</i> 3-0	R3(60)
9416,624(9)	6,6152(101)	<i>b-a</i> 5-2	Q2(11)
9418,400(9)	8,3906(119)	<i>b-a</i> 4-1	Q3(37)
9418,890(15)*	8,8560(13)	<i>A-X</i> 1-0	Q(44)
9419,689(10)	9,6662p	<i>b-a</i> 4-1	P3(30)
9419,824(12)	9,811p	<i>b-a</i> 5-2	Q3(9)
9420,520(8)	0,4902(157)	<i>b-a</i> 4-1	Q2(37)
9420,800(11)*	0,7906(57)	<i>b-a</i> 5-2	Q1(11)
9420,905(10)*	0,8985(127)	<i>b-a</i> 4-1	P2(30)
9421,168(10)	1,1433(98)	<i>b-a</i> 4-1	Q1(37)
9422,702(12)*	2,6868(126)	<i>b-a</i> 4-1	P1(30)
9422,787(10)*	2,7765p	<i>b-a</i> 5-2	P1(6)
9422,860(12)*	2,8446(252)	<i>b-a</i> 5-2	R2(20)
9423,054(10)	3,082p	<i>b-a</i> 5-2	Q3(7)
9423,843(9)	3,8082p	<i>b-a</i> 5-2	Q3(7)
9424,030(8)	4,0183p	<i>b-a</i> 5-2	Q2(9)
9425,032(9)	5,0224p	<i>b-a</i> 3-0	P3(44)
9425,555(11)	5,5435(144)	<i>b-a</i> 5-2	R1(20)
9425,756(10)	5,7440p	<i>b-a</i> 3-0	P2(44)
9426,766(11)	6,7694p	<i>b-a</i> 5-2	Q3(5)
9426,926(12)	6,9233p	<i>b-a</i> 3-0	P1(44)
9428,464(9)*	8,4773p	<i>b-a</i> 3-0	Q3(51)
9429,282(8)	9,2816(141)	<i>b-a</i> 5-2	R3(18)
9429,836(7)	9,8575p	<i>b-a</i> 5-2	Q2(7)
9430,129(9)*	0,1204(67)	<i>A-X</i> 2-1	P(20)
9430,197(12)*	0,1890p	<i>b-a</i> 3-0	Q2(51)
9430,361(11)	0,3741p	<i>b-a</i> 3-0	Q1(51)
9432,412(10)*	1,4123(35)	<i>A-X</i> 2-1	Q(26)
9433,910(11)	3,8912(74)	<i>A-X</i> 2-1	R(34)
9434,088(13)	4,0746p	<i>b-a</i> 5-2	Q2(5)
9434,421(10)	4,4160(173)	<i>b-a</i> 5-2	R1(18)
9436,150(12)	6,1365(117)	<i>b-a</i> 5-2	R3(16)
9436,444(11)*	6,4199p	<i>b-a</i> 5-2	Q1(7)
9438,540(9)	8,5414(137)	<i>b-a</i> 5-2	R2(16)
9440,014(10)	0,0374(398)	<i>b-a</i> 4-1	R3(44)
9440,754(7)	0,7613(255)	<i>b-a</i> 4-1	R2(44)
9441,465(11)	1,4346p	<i>b-a</i> 5-2	R3(14)

1	2	3	4
9441,933(10)	1,9183(219)	<i>b-a</i> 4-1	R1(44)
9442,670(11)*	2,6626p	<i>b-a</i> 5-2	Q1(5)
9444,175(10)*	4,1587p	<i>b-a</i> 5-2	R2(14)
9444,823(10)	4,8040(75)	<i>b-a</i> 4-1	Q3(35)
9445,171(10)	5,1711p	<i>b-a</i> 5-2	R3(12)
9446,230(10)	6,2070p	<i>b-a</i> 5-2	R3(6)
9446,618(10)	6,6341(120)	<i>b-a</i> 4-1	P3(28)
9446,987(10)	6,9758(96)	<i>b-a</i> 4-1	Q2(35)
9447,281(7)	7,2829p	<i>b-a</i> 5-2	R3(10)
9447,720(10)	7,6958(101)	<i>b-a</i> 4-1	Q1(35)
9447,972(6)	7,9676(120)	<i>b-a</i> 4-1	P2(28)
	7,9846p	<i>b-a</i> 5-2	R1(14)
9448,350(7)	8,2830p	<i>b-a</i> 5-2	R2(12)
9449,927(15)	9,8842(116)	<i>b-a</i> 4-1	P1(28)

Примечание. Частоты центров линий, помеченные «*», определены из дублетных линий; линии, помеченные «p», рассчитаны в данной работе.

Максимальное количество спектральных линий наблюдалось для переходов между электронными состояниями $b^3\Sigma_g^-$ и $a^3\Pi_u$, идентифицированы вращательные линии переходов 3-0, 4-1 и 5-2. Для последней колебательной полосы большинство линий определено впервые. Кроме переходов с первого возбужденного электронного состояния в спектре проявлялись линии поглощения с основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ в возбужденное $A^1\Pi_u$.

Проведенные исследования показали высокую эффективность метода внутривибрационной лазерной спектроскопии для исследования спектров поглощения молекул, возбужденных лазерным факелом.

Авторы выражают благодарность чл.-кор. РАН С.Д. Творогову за поддержку и внимание к данной работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32782) и Программы 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Brech F., Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby maser // Appl. Spectrosc. 1962. V. 16. N 1. P. 59-66
2. Hahn D.W., Miziolek A.W., Pallechi V. Laser-induced breakdown spectroscopy: an introduction to the feature issue // Appl. Opt. 2003. V. 42. N 30. P. 5937-5938.
3. Rusak D.A., Castle B.C., Smith B.W., Winerfordner J.D. Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy // Crit. Rev. Anal. Chem. 1997. V. 27. N 4. P. 257-290.
4. Song K., Lee Y.-I., Sneddon J. Applications of laser-induced breakdown spectrometry // Appl. Spectrosc. Rev. 1997. V. 32. N 3. P. 183-235.
5. Sneddon J., Lee Y.-I. Novel and recent applications of elemental determination by laser-induced breakdown spectrometry // Anal. Lett. 1999. V. 32. N 11. P. 2143-2162.
6. Burakov V.S., Naumenkov P.A., Raikov S.N. Intracavity laser spectroscopy diagnostics of laser erosion plume prior to the moment of low-threshold near-surface optical breakdown // Opt. Commun. 1990. V. 80. N 1. P. 26-30.
7. Бураков В.С., Райков С.Н., Тарасенко Н.В. Лазерная абсорбционная и флуоресцентная диагностика плазмы

- // Ж. прикл. спектроскопии. 1997. Т. 64. № 3. С. 281–290.
8. Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В. Нестационарные процессы в спектре генерации ОКГ с неоднородным уширением линии усиления // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. Вып. 2. С. 60–63.
 9. Оситов В.В., Соломонов В.И., Платонов В.В., Снигирева О.А., Иванов М.Г., Лисенков В.В. Спектроскопия лазерного факела. 1. Графитовая мишень // Квант. электрон. 2005. Т. 35. № 5. С. 467–473.
 10. Петрова Т.М., Синица Л.Н. Дифракционный полихроматор с многоканальным фотосчитывающим устройством // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 11. С. 1025–1028.
 11. Петрова Т.М., Поплавский Ю.А., Синица Л.Н. Внутррезонаторная спектроскопия высокотемпературного водяного пара в области 1,06 мкм // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. № 3. С. 396–401.
 12. Кузяков Ю.Я., Москвитина Е.Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия промежуточных продуктов газофазных химических реакций. Моноксиды и мононитриды переходных металлов // Вестн. МГУ, Сер. 2. 2001. Т. 42. № 3. С. 162–166.
 13. Orden A.V., Saykally R.J. Small carbon clusters: structure and energetics // Chem. Rev. 1998. V. 98. N 6. P. 2313.
 14. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. 203 с.
 15. Amiot C., Chauville J., Maillard J.-P. New analysis of the C₂ Ballik–Ramsay system from flame emission spectra // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 75. N 1. P. 19–40.
 16. Chauville J., Maillard J.-P. The infrared part of the C₂ Phillips system (2.3–0.9 μm) // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 68. N 2. P. 399–411.
 17. Davis S.P., Abrams M.C., Phillips J.G., Rao M.L.P. Infrared bands of the C₂ Phillips system // J. Opt. Soc. Amer. B. 1988. V. 5. N 10. P. 2280–2285.
 18. Douay M., Nietmann R., Bernath P.F. New observations of the A¹Π_u – X¹Σ_g⁺ transition (Phillips system) of C₂ // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 131. N 2. P. 250–260.

T.M. Petrova, L.N. Sinitsa, A.M. Solodov. **Intracavity laser spectroscopy of molecules excited by laser spark.**

An intracavity laser spectrometer operating in the 1.06 micron region have been used to investigate the absorption spectra of iron, chrome, manganese and zirconium oxides, and the industrial graphite, excited by laser spark. The identification of the C₂ absorption spectra has been done and rotational lines of transitions 3–0, 4–1, and 5–2 $b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ and 2–1, 1–0 $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ have been determined.