

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

卤化氢共振增强多光子电离光谱

王华胜* KVARAN Ágúst

(冰岛大学理科研究所, 107 雷克雅未克, 冰岛)

摘要: 测定了卤化氢(HCl, HBr 和 HI) (2+1)共振增强多光子电离(REMPI)光谱, 采用模拟算法分析推导出转动常数、谱带源以及 Ω 态振动谱带的同位素位移值. 得到的 HCl 数据同 Green 等人用常规分析法所推导的结果极为吻合. 得出8条振动谱带, 其中包括 $V(^1\Sigma^+)$ 态, $E(^1\Sigma^+)$ 的 $v'=4$ 态以及 HBr 的5个新谱带, 此外还推导出 HI 的 E 态 $v'=1$ 的4个振动谱带光谱参数. 观测了 V 和 E 态之间因同类相互作用而产生的不规则能级间距、转动参数和同位素位移. 讨论了 HCl 和 HBr 的 E 态和 V 态振动谱带中的转动谱线序列 O 和 S 对 Q 的强度比的变化, 提出了双光子激发机理.

关键词: 共振加强多光子电离; 卤化氢; 激光光谱学; 微扰; 光谱模拟; 激发机理
中图分类号: O644; O641

REMPI Spectra of the Hydrogen Halides

WANG Hua-Sheng* KVARAN Ágúst

(Science Institute, University of Iceland, 107 Reykjavik, Iceland)

Abstract: (2+1) resonance multiphoton ionization (REMPI) spectra of HX (X=Cl, Br and I) were recorded and analyzed by simulation calculation to derive rotational constants, band origins and isotope shift values for a number of vibrational bands of Ω states. Our data for HCl compared nicely with those derived by Green *et al.* using conventional analysis methods. New spectroscopic parameters were derived for 8 vibrational bands which were assigned to the $V(^1\Sigma^+)$ state, for $v'=4$ of the $E(^1\Sigma^+)$ state as well as for 5 new bands in HBr. New spectroscopic parameters were derived for 4 vibrational bands which are assigned to the V state and for $v'=1$ of the E state in HI. Anomalies in energy level spacings, rotational parameters and isotope shift values were observed as being largely due to homogeneous interactions between the V and the E states. Variations observed in the intensity ratio of O and S line series to Q line series in vibrational bands of the E and V states for HCl and HBr were discussed and mechanisms of two photon excitation processes were proposed.

Key Words: REMPI; Hydrogen halides; Laser spectroscopy; Perturbations; Spectral simulations; Excitation mechanisms

利用常规单光子光谱学方法已得到卤化氢的电子激发态的大量数据^[1-17]. 但此法获得的转动结构的信息却有限. 共振加强多光子电离(REMPI)光谱学已被证明是一种更为有效的技术^[18-23], 可获得大量有关 HCl 的信息及部分 HBr 和 HI 的数据, 其中包括 HCl^[18-23]、HBr^[24-26]、HI^[25-28] 的里德堡(Rydberg)态和 $V(^1\Sigma^+)$ 态离子对态的转动光谱常数. 但这些数据多数

是在喷流冷却法条件下^[18-24,27,28], 分子被限制在低转动能量时被记录, 再进行分析得出的. 由于数据有限, 对态间相互作用而产生的振动和转动微扰的观测和分析鲜见报导. 本工作在常温、高分辨共振加强多光子电离光谱中, 采用 2+1, 即双光子激发, 第三个光子到达共振电离态时分别观测到了 HCl 和 HBr 因态间相互作用而产生的振动和转动微扰, 并对观测到

Received: March 8, 2007; Revised: June 11, 2007; Published on Web: August 23, 2007.

*Corresponding author. Email: wang@raunvis.hi.is; Tel: +354-5254672.

The project supported by Icelasndic Science Foundation (97529) and University of Iceland Research Fund

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的结果进行模拟计算, 得出 HCl 和 HBr 的 Rydberg 态和 $V(^1\Sigma^+)$ 态离子对态在光谱强度、线宽及谱线位置等方面的异常性。

本文还给出室温下 $H^{35}Cl$ 、 $H^{37}Cl$ 、 $H^{79}Br$ 、 $H^{81}Br$ 和 HI $E(^1\Sigma^+)$ 的 Rydberg 态和 $V(^1\Sigma^+)$ 态离子对态以及一些新的 HBr $\Omega=0$ 态的(2+1)共振加强多光子电离转动光谱分析, 推导出其光谱学参数、态间相互作用、共振激发过程, 将所得到的 HCl 光谱分析与文献[18-21]的结果作了比较, 结果非常吻合。此外, HCl 的数据还可作为解释同类物质的依据, 如所有被观测的氢卤化物 HX(X=Cl, Br, I) 振动能级间距和转动常数。

1 实验和分析方法

1.1 实验

用 REMPI 法在室温下记录所探测的总电流, 此法灵敏度高, 既适合低转动能级也适合高转动能级的探测。实验装置参见文献[29,30], 图1为该装置的简单示意图。准分子激光器泵浦染料激光器产生可调谐紫外激光脉冲, 如果要求的波长小于 330 nm, 使用合适的倍频晶体(本工作使用 BBO 和 KDP)将染料激光器的输出脉冲进行倍频即可获得所要的输出波长, 再用 Pellin Broca 棱镜把倍频光束从基频光中分离出来。辐射光被聚入电离池的两个不锈钢电极之间的中心, 电极间隔 20 mm, 电极间直流电压为 240 V。样品池内的气体压强保持在 200 Pa 左右。由于电极间的气体分子被光子电离, 导致电极之间的电压下降, 下降的电压信号被平衡偏压差分电流放大器^[31]放大后再由通用积分电路累积, 然后馈入线性放大器放大。放大的信号输入多通道分析仪和示波器进行电压峰高测试和记录。最后, 将每次固定取样时间内测试到的脉冲高度积累值加以平均后记录

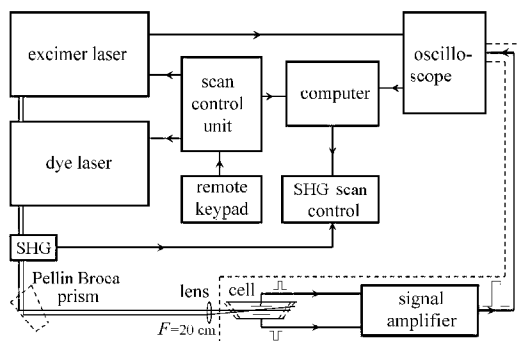


图1 探测振动加强多光子电离总电流变化的装置示意图
Fig.1 Schematic figure of REMPI apparatus for total current detection

下来就成为光谱数据。

激光器的脉冲频率通常为 10 Hz, 取样时间为 10 s。染料激光的带宽约为 0.05 cm^{-1} , 扫描步进通常在 $0.1\text{--}0.4 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 具体取决于需要什么样分辨率的光谱。染料激光输出波长的标定使用已知的原子谱线法^[32](如 Ne 和 I), 或者把测试到的最强的 HCl 转动谱线位置和 Green 等人^[20]发表的数据相比较。标定的准确度根据原子谱线的位置判断, 在双光子条件下误差为 $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 光谱分析

第一步, 用已知的基态一阶转动常数(B')来估算并分析 ν'' 谱带, 它对绘出转动谱线 Q 序列 $[\Delta\nu_{J,J+1}(Q) = \nu_{J+1}(Q) - \nu_J(Q)]$ 邻近两转动谱线的波数间隔对整数的曲线非常有用。

$$\Delta\nu_{J,J+1}(Q) = 2\{B' - B''\}J + 2\{B' - B''\} \quad (1)$$

(1) 式中 B' 为激发态一阶转动常数, D'' 为基态二阶转动常数, D' 为激发态二阶转动常数, J 为转动量子数。将(1)式作首次近似($D' = 0$, $D'' = 0$), 再利用斜率和截面值的一致性来估算 B' 值, 于是就可排列出转动谱线。

其次, 计算转动谱线位置和谱线强度(即吸收截面)的值^[30,33,34], 转动谱线的位置可用振转能级 $[\nu(J', v' \leftarrow J'', v'')]$ 间的能量差来确定, 其基本原理是基于电子态的受激态(U')和基态(U'')的一阶和二阶振动常数($\omega_e, \omega_e x_e$) 以及转动常数(B, D)

$$\nu(J', v' \leftarrow J'' v'') = \nu^0(v', v'') + \Delta E(J', J'') \quad (2)$$

其中 $\nu^0(v', v'')$ 为谱带源和振动带(v', v'') 的 $J' = 0' \leftarrow J'' = 0$ 对应值,

$$\nu^0(v', v'') = T_e^0 + \{\omega_e'(v'+1/2) - \omega_e x_e'(v'+1/2)^2\} - \{\omega_e''(v''+1/2) - \omega_e x_e''(v''+1/2)^2\} \quad (3)$$

$\Delta E(J', J'')$ 为两个态之间的转动能量差:

$$\Delta E(J', J'') = (J + \Delta J)(J + \Delta J + 1)B' - (J + \Delta J)^2 \cdot (J + \Delta J + 1)^2 D' - J(J + 1)B'' + J^2(J + 1)^2 D'' \quad (4)$$

其中 $J = J'', \Delta J = J' - J''$ 。

振转谱线的相对强度与产物的共振激发截面(σ_1)和光电离截面(σ_2)成正比。双光子共振激发后随即形成单光子电离, 也就是(2+1)REMPI(见图2), 激发过程第一步的截面(σ_1)可表达为^[35,36]

$$\sigma_1 \sim \left| \sum_i \frac{\langle 1 | \epsilon \cdot \mu | i \rangle \langle i | \epsilon \cdot \mu | 0 \rangle}{\Delta E_{0,i} - h\nu + C(\Gamma_i)} \right|^2 \quad (5)$$

式中基态振转态($|0\rangle$)到吸收态($|1\rangle$)的转移过程中同时产生双光子吸收, 每个光子能量为 $h\nu$ 。 $C(\Gamma_i)$ 为一线性相关的系数, 算符 $\epsilon \cdot \mu$ 表示电磁波和分子电荷偶极

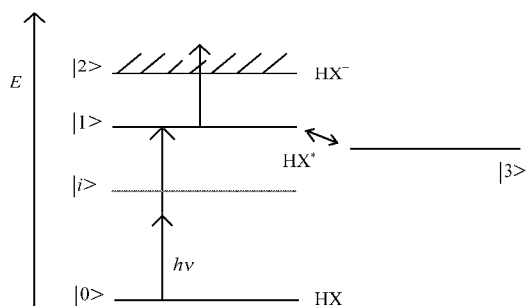


图2 (2+1) REMPI 的激发过程及其相互作用的能态示意图
Fig.2 Schematic figure of states, excitation processes and interactions relevant to (2+1) REMPI

矩的电场分量, 中间振转态(|i>)被基态 ΔE_0 和激光光子能量($\Delta E_0-h\nu$)所分离.

光电离截面(σ_2)是随光子能量而缓慢变化的函数. 在窄激发频率范围的情形下, 总截面(σ_1)可被认为是与共振激发截面成正比地变化, 该情况下的电离作用只做为一种探测步骤. Bray 等^[35]用方程(5)进一步研究了转动双原子分子双光子吸收截面的确切形式. σ_1 与函数 $S_{v',v''}$ (双光子吸收强度)成正比, $S_{v',v''}$ 取决于两能级的角动量子数 $\Delta\Omega$ 和 ΔJ , 平行跃迁分量(μ_{\parallel})和垂直跃迁分量(μ_{\pm}), 使之对应于虚中间态(|i>)的跃迁

$$\sigma_1 \sim S_{v',v''}(\Delta J, \Delta\Omega, \mu_{\parallel}, \mu_{\pm}) \quad (6)$$

式中

$$\mu_{\parallel} = \langle \Omega | \text{erl} | \Omega \rangle \quad (7a)$$

$$\mu_{\pm} = \langle \Omega \pm 1 | \text{erl} | \Omega \rangle \quad (7b)$$

最后, 取特别粒子数分布基态转动能级($E(J'')$)的简并态[$g(J'')$], 从下式得到相对转动谱线强度:

$$I_{\text{rel}} = C(v', v'')g(J'') \cdot S_{v',v''} \exp(-E(J'')/kT) \quad (8)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数, T 为温度. $C(v', v'')$ 是

Boltzmann 分布情况下由 J' 和 J'' 设定的系数, 该系数可由如下表达式^[30,37]描述:

$$C(v', v'') = KF(v', v'')P^n \sigma_1(v') \quad (9)$$

式中 $F(v', v'')$ 为 $v' \leftarrow v''$ 态跃迁的 Franck-Condon 系数, K 为一参数, 它由分子电子结构、几何系数和样品浓度而定, $C(v', v'')$ 还取决于激光功率参数 P^n , 其中 n 由包含在整个电离过程中的光子数所决定. 所以对(2+1) REMPI, $n \leq 3$.

将转动谱线转换为高斯型函数, 以便模拟所测量的 REMPI 光谱. 模拟过程包括激发态下测量谱和计算谱, 再比较用不同转动谱线的带宽和不同转动参数(B' 和 D')所得结果. 因基态转动参数(B'' 和 D'')是已知的, 从而便导出下式:

$$B = B_c - \alpha_c(v+1/2) \quad (10)$$

$$D = 4B^3/\omega_c^2 \quad (11)$$

这一过程不断进行直到测量谱与模拟谱有最佳吻合, 得出转动参数和谱带源($\nu^0(v', v'')$).

转动微扰可用态间的相互作用来解释, 即 v' 态转动常数偏离了其常态(式(10)和(11)), 谱线位置和强度(式(2)和(8)^[25,38])都出现了偏离. 另外, 转动微扰还由于是 v' 态的参数发生偏差所致, 如方程(3)^[39]所描述的谱带源($\nu^0(v', v'')$). 在无微扰情况下, 同位素位移($\Delta\nu_{ij}^0$), 即同位素 H'X 和 H''X(如 H³⁵Cl 和 H³⁷Cl, H⁷⁹Br, H⁸¹Br)谱带源的差异可用下式^[33]作近似表述:

$$\Delta\nu_{ij}^0 \sim [\omega_c'(i)(v'+1/2) - \omega_c''(i)(v''+1/2)][1-\rho] \quad (12)$$

其中,

$$\rho = [\mu(i)/\mu(j)]^{1/2} \quad (13)$$

将观测到的同位素位移值和式(12)得到的计算值相比较后获得了异常同位素位移值. 计算值用估算的激发态振动频率和已知的基态值代入式(12)就

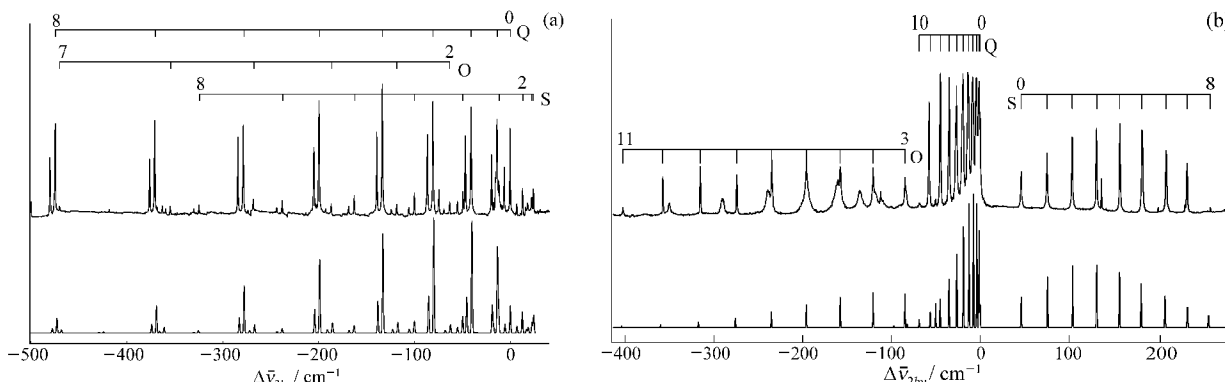


图3 HX (X=Cl, Br)的(2+1)REMPI 振动谱带的模拟结果

Fig.3 Simulation results of (2+1) REMPI vibrational band for HX, X=Cl and Br

Experimental spectra above, calculated spectra below. Rotational line numbers are J'' values. a) HCl, $V(1\Sigma^+)$ (16, 0),

b) HBr, $E(1\Sigma^+)$ (0, 0), $V(1\Sigma^+)$ ($v'=m+4$, 0) (Q lines) overlaps partly.

表 1 用于光谱分析的 H^{35}Cl 、 H^{81}Br 及 HI 的基态振动和转动光谱参数^[40]

Table 1 Vibrational and rotational spectroscopic parameters for the ground electronic states of H^{35}Cl , H^{81}Br and HI used in spectral analysis^[40]

	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
HCl	2990.9463	52.8186	10.593416	0.30718
HBr	2648.97	45.2175	8.464884	0.23328
HI	2309.01	39.6430	6.341935	0.16886

能给出态间相互作用的值。

对于 $\Delta\Omega=0$ 跃迁来说, 振动激发机理中的中间态效应既可根据偶极矩平行分量(μ_{\parallel})与垂直分量(μ_{\perp})跃迁的相对贡献来分析, 也能够用模拟转动谱线系的相对强度来估算, 但谱线的相对强度由跃迁偶极矩 μ_{\parallel} 和 μ_{\perp} ^[25] 决定。

2 结果和讨论

2.1 光谱分析和微扰效应

图 3 显示典型的 HCl 和 HBr 的 $E(^1\Sigma^+)$ 和 $V(^1\Sigma^+)$ 态振转带的模拟光谱。在 $\Delta\Omega=0$ 光子跃迁情况下只能观测到 O, Q 和 S 谱线序列^[35,37]。所有的 V 态光谱序列都有红移, 这表明基态转动常数(B'')和平均核间距(r)以及激发态的转动常数(B')和平均核间距(r')之间的差异很大, 而且 $B'-B''<0$; $r'-r''>0$ 。另一方面, E 态的 S 系列谱线有蓝移, O 系列谱线却有红移, 而 Q 系列谱线只有轻微的红移, 除了较小的差异外, 其转动常数和平均核间距的相应大小都表明了和 V 态相似的趋向。基态振转参数是光谱模拟的基础^[40], 它们列于表 1 中。按上述模拟过程所确定的激发态的转动参数和谱带源值以及其它推导值都列在表 2 中。

2.2 HCl

根据模拟分析而推导出 HCl 的 $V(^1\Sigma^+)$ 振动谱带 ($v', v''=0$); $v'=8-13$ 及 $15-18$) 一阶和二阶转动参数 (B' 和 D') 以及带源列于表 2。在谱带 (14, 0) 观测到的强转动微扰使得模拟分析难以精确确定转动参数, 虽然带源能相当精确地被估算。此外, 还推导了 $E(^1\Sigma^+)$ 态振动谱带 ($v', v''=0$); $v'=0, 1$ 的类似的振动参数。图 4 绘制了 $E(v', v''=0)$; $v'=0-3$ 和 $V(v', v''=0)$; $v'=3-26$ 的能级图以及一阶转动常数 (B') 和相邻振动能级/振动带源 ($\Delta\nu^0(v'+1, v')=\Delta\nu^0(v'+1, 0)-\Delta\nu^0(v', 0)$) 的间距。

研究所得转动常数、带源及带间隔, 与 Green 等人使用传统的转动分析法所得数值^[19-21] 相吻合。下面将进行具体讨论。

由图 4 可知, 被观测的 V 态的振动能级间距随能量增加而越来越小, V 态的 ΔE 高峰点 (大的能级间隔处) 在振动能级 10 和 11, 14 和 15, 18 和 19 以及 22 和 23 之间。这些点正好与 E 态的转动能级 $v'=0, 1, 2$ 和 3 相配。在间隙的两侧可以看到一些相邻间隔变小的现象, 此现象在 $v'=13$ 和 14 尤为明显。我们也发现一些小的但却值得注意的能级间隔的下降, 如 $v'=15$ 和 16 以及 $v'=17$ 和 18 之间的间隔。另一方面, 发现 E 态振动能级 $v'=0-3$ 之间的间隔是随能量增加而增加的。它和人们所期待的非微扰系统相反。

E 态的一阶转动常数 (B') 表明了如下特性, B' 随转动量子数减小而减小, 虽然它的行为严重偏离了被认为是非微扰系统的线性依赖关系 (方程 (10))。V 态的 B' 值显出无规则的振动量子数行为。首先, 在 $v'=3-8$ 观察到 B' 稳定增加, 在 $v'=9-26$, B' 的最大值都是 v' 振动能级离在 E 态的振动能级最近的位置上。例如, $v'=10$ (靠近 E 态的 $v'=0$; $\Delta E=345.9 \text{ cm}^{-1}$),

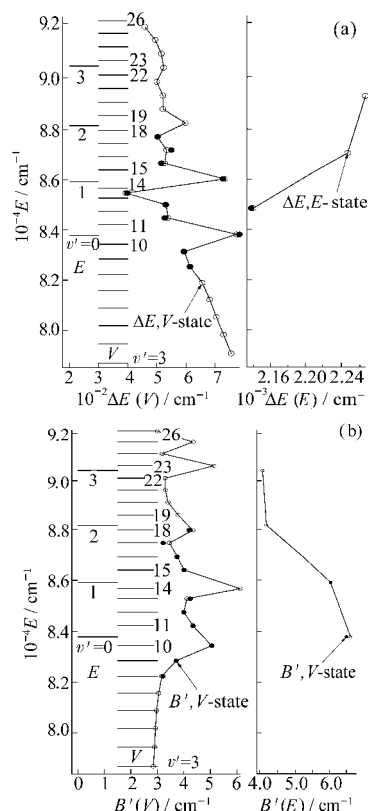


图 4 用能量坐标表示的 H^{35}Cl 的 E、V 态的振动能级
Fig.4 Vibrational energy levels for E and V states of H^{35}Cl

a) vibrational level spacings ($\Delta E(V)$ and $\Delta E(E)$) vs energy; b) rotational constants ($B'(V)$ and $B'(E)$) vs energy; filled dots: this work, unfilled dots: from reference [20]

表 2 $\Omega=0$ 的振动态振动和转动参数
 Table 2 Vibrational and rotational parameters for $\Omega=0$ vibrational states

Compound	State	v'	ν'/cm^{-1}		$\Delta\nu'(v'+1, v')/\text{cm}^{-1}$	B'/cm^{-1}		$10^3D'/\text{cm}^{-1}$		Ref.	
			our work	others work	our work	our work	others work	our work	others work		
H ³⁵ Cl	$V(^1\Sigma^+)$	8	82228.6	82225.8		3.21	3.1651	0.725	0.7250	[20]	
		9	82842.4	82839.7	613.8	3.7088	3.7088	7.30	5.3178	[20]	
		10	83434.7	83434.0	592.3	5.06	5.055	-24.00	-24.13	[20]	
		11	84218.6	84208.0	783.9	4.3485	4.3485	-6.8717	-6.8716	[20]	
		12	84745.6	84747.1	527.0	3.9977	3.9977	0.1876	0.1876	[20]	
		13	85275.6	85278.4	530.0	4.24	4.11958	-3.0	1.04929	[20]	
								4.13548	1.12984	[20]	
								6.1260	4.5289	[20]	
							4.008	4.008	-3.6479	-3.6479	[20]
						3.735	3.7531	-0.90	-0.92603	[20]	
						3.22	3.455	8.5	-3.4942	[20]	
							3.4941		-2.79271	[20]	
						4.198	4.34112	4.2	6.07674	[20]	
		$E(^1\Sigma^+)$	0	83780.6	83780.0		6.505	6.6257	2.0	3.11342	[20]
			1	85917.8	85919.8	2137.2	6.0285	6.0278	-80.0	-79.5502	[20]
	H ⁸¹ Br	$V(^1\Sigma^+)$	$m+3$	77344.7	77343.8		4.46	4.46	-6	-6	[24]
			$m+4$	77821.1		476.4	4.04		0.6		
			$m+5$	78389.5	78388.8	568.4					[24]
$m+6$			78940.5	78940.2	551.0	3.68		1.0		[24]	
$m+7$			79480.7	79480.3	540.2	4.52		24		[24]	
$m+8$			80027.5	80029.7	546.8	4.88	4.737	12	10	[24]	
$m+9$			80645.9		618.4	3.8					
$m+10$			81194.3	81197.2	548.4		3.36		-3	[24]	
$m+11$			81684.3		490.0	4.9		-11			
$m+15$			83777.2			4.3/4.44					
$m+19$			86314.7			4.01		-14			
$m+22$		87607.5			3.65		-1.0				
		$E(^1\Sigma^+)$	0	77939.9	77939.5		7.72	7.721	0.3	0.3	[24]
			1	80167.5	80168.8	2227.6	6.25	5.93	-11	-28	[24]
			2	82273.5	82275.9	2106.0	6.77	6.595	3.5	0.3	[24]
			3	84249.5	84249.6	1976.0	5.73	5.86	-3.7	2	[24]
			4	86131.9		1882.4	6.42		7.6		
		Ry($\Omega=0$) ^{a)}		83087.1			5.42		-12		
	0		83657.5			5.78		45			
	1		85465.9			6.32		-3.6			
	I.P.($\Omega=0$) ^{b)}		87385.2			9.02		-			
			88103.8			9.02		1.0			
			85643.9			7.1					
			85911.1			5.0					
HI	$V(^1\Sigma^+)$	$m+4$	69911.2	69910						[28]	
		$m+5$	70514.4	70515	603.2	3.80		-6.8		[28]	
		$m+6$	70952.0	70949	437.6	4.02		-2.0		[28]	
		$m+7$	71486.0		534.0	3.20		1.0			
		$m+8$	71918.2	71920	432.2					[28]	
		$m+9$	72510.7	72506	592.5	4.05		-4.0		[28]	
		$E(^1\Sigma^+)$	0	70854.4	70850		5.85	6.212	7.0		[27,28]
	1		72655.5	72651	1801.1	5.01		1.0		[28]	

a) Ry: Rydberg states; b) I.P.: assigned as ion-pair state bands, based on observed isotope shifts

$v'=14$ (靠近 $v'_E=1$; $\Delta E=243.9 \text{ cm}^{-1}$), $v'=18$ (靠近 $v'_E=2$; $\Delta E \approx 200 \text{ cm}^{-1}$)以及 $v'=23$ (靠近 $v'_E=3$; $\Delta E=197.4 \text{ cm}^{-1}$).

值得注意的是,所有的高振动能级区域($v'=6-26$)的 B' 值都比低能级($v'=3-5$)的 B 值要相对大。

上述结果与 $E(^1\Sigma^+)$ 和 $V(^1\Sigma^+)$ 之间的同类相互作用(如观测到的微扰)的解释是一致的. 由此我们可以推断 V 态振动能级之间的不同峰值或能量间隙的增加(振动微扰)是由于 E 态的振动能级和 V 态的振动能级之间的相互作用而产生的零近似振动能级排斥性位移^[39]所致. 此相互作用还取决于振动能级的分离^[41]. 能量间隙中出现的局部尖峰和沟槽意味着相互作用力的能量迅速涨落. 最强的相互作用是通过 E 态的 $v'=0$ 和 $v'=1$, 两个态(ν^0, E^0)的交叉点 $83780\text{ cm}^{-1} < E^0 < 85920\text{ cm}^{-1}$ 之间.

从最低的振动能级(以 $\nu_e=3-8$ 为例, 并假定振动态间相互作用在此范围内可以忽略) 到更高的能量范围, ΔE 对 ν_e 曲线的线性外推法提出了在此区域内被观测的多数振动间距比预计的无微扰系统要大. 这表明由于相互作用的结果, 整个 V 态振动间距出现了膨胀.

E 态 v' 能级间隔值($2137.2-2266.0\text{ cm}^{-1}$) 显然比中性的和离子类的基态相应值($\omega_e(\text{H}^{35}\text{Cl}) = 2990.9463\text{ cm}^{-1}$ 及 $\omega_e(\text{H}^{35}\text{Cl}^+) = 2673.69\text{ cm}^{-1}$) 要低, E 态电子结构相应于升级的 $5p\pi$ 里德堡轨道($[s^2p^3] 5p\pi; 0^+$ 态) 的单个 π 电子, 它属于里德堡态序列, 和基态离子态有关. 因而无扰动态的 $\omega_e(\text{H}^{35}\text{Cl})$ 或谱带间隔很可能是在基态之间, 即 $2673.69-2990.9463\text{ cm}^{-1}$ 之间. 由于和 V 态能级多种形式的相互作用, 我们认为较低的值表示零次振动能级被完整地压缩了.

V 和 E 的振动态的一阶转动常数(B') 的不规则的特性可解释为等值 J 能级的排斥性位移, 其相互作用力是相反的, 取决于能级间距. 图 5a 证明了 E 态能量高于 V 态时的相互作用, 图 5b 则证明了 V 态能量高于 E 态时的相互作用. 因此, 在 $B'_E > B'_V$ 情况下, E 态的振转能级间隔被压缩, 而 V 态的振转能级间隔得到扩张. 可这样来理解图 4b 所示的 V 态 $v'=3$ 到 10 中逐步增加的 B' 值: 先看图 5a, 它是 V 态($^1\Sigma^+$) 和 E 态精细结构的相斥作用示意图. 特定的 V 态($^1\Sigma^+$) (即 ν_e) 的零次 J 能级(无微扰的情况下, 见图中虚线能级)和位于自较高处的 E 态(主要是 $\nu'_E=0$) 发生排斥性的相互作用, 结果 V 态的零次 J 能级被排斥向下, E 态的零次 J 能级被排斥向上. 再加上各态能级之间的间距随 J 增加而增加, 从而导致 ν_e 的零次转动能级的有效扩张, 转动常数也增加. 至于 $v'=14$ 及 18 的 B' 对 v' 中的峰值也可用以上的类似

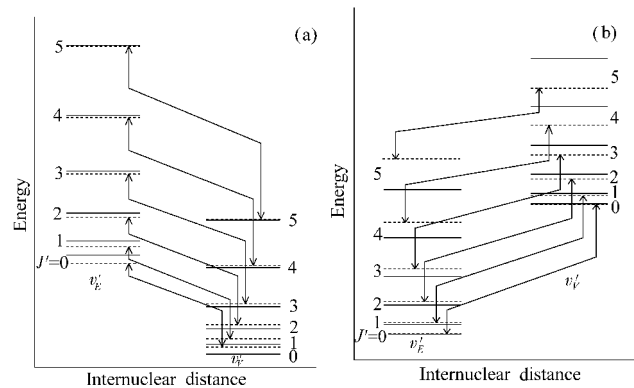


图 5 HCl 的 V, E 态的振转相互排斥型示意图
Fig.5 Schematic figure showing rovibrational repulsive type interaction in the V and the E states for HCl

Spacings between “neighbor” rotational levels in the V state are shorter than the corresponding ones in the E state. Hence $J \leftrightarrow J$ interactions (a) weakens with J if the vibrational state of E is higher in energy than that for the V state (i.e. $E(\nu'_E) > E(\nu'_V)$) but (b) increases with J if the vibrational state of E is lower (i.e. all rotational levels in E of concern are lower in energy) in energy than that for the V state (i.e. $E(\nu'_E) < E(\nu'_V)$). This will cause rovibrational levels in E state to become compressed, but levels in the V state to expand.

原因进行解释. V 态的 $v' > 10$ 中 B' 值的无规则的变化很可能是由于来自较高处和较低处的 ν'_E 变量型排斥综合作用的结果.

我们认为 ν'_E 态的 B' 值的无规律性也能以类似的与 ν'_V 态相关的排斥作用来解释. E 态(当 $v'=0 \rightarrow 3$, $B'(X(\text{H}^{35}\text{Cl})) = 10.4 \rightarrow 9.5\text{ cm}^{-1}$, $B(X(\text{H}^{35}\text{Cl}^+)) = 9.8 \rightarrow 8.8\text{ cm}^{-1}$) 的基态常数要低很多, 这就意味着当和 V 态产生多种相互作用时, E 态的转动能级(当然也包括振动能级)会被压缩.

综合不同能量的 J 能级之间的相互作用强度对扰动的影响(反依赖关系)和振动能级重叠对扰动的的作用, 如同上述的 $J \leftrightarrow J$ 的效应(图 5), 不仅会引起 E 态中整个振动态的压缩, 同时也引起 V 态中整个振动态的膨胀.

所观测到的 E 态 $v'=0$ 和 $v'=1$ 同位素位移($\nu_{35, 37}^0 = \nu^0(\text{H}^{35}\text{Cl}) - \nu^0(\text{H}^{37}\text{Cl})$) 分别为 1.8 和 3.8 cm^{-1} 详见表 3), 比用公式(12)选择 $\omega_e(E) \approx 2137.2\text{ cm}^{-1}$ (即 $v'=0$ 和 1 之间的间距) 计算结果(分别为 -0.3 和 1.3 cm^{-1}) 要大得多. 这意味着该间距(2137.2 cm^{-1}) 是个被低估的 $\omega_e(E)$ 值. Green 等^[19,21] 在 V 态发现了相反的效应, 他们在离 E 态最近的 V 态振动能级中观察到同位素位移减低效应. 我们认为这种相反的效应既由于同

表 3 HCl 的 $E \leftarrow X$ 带和 HBr 的 $V \leftarrow X$ 带的同位素位移值
Table 3 Isotope shift values for $E \leftarrow X$ bands in HCl (a) and for $V \leftarrow X$ bands in HBr (b)

Compound	i	j	State/Band (cm^{-1})	(v', v'')	$\Delta v_{ij}^0 =$ $\nu(\text{HX}) - \nu(\text{HX}) \text{ cm}^{-1}$
HCl	35	37	$E(1\Sigma^+)$	(0,0)	1.8
	35	37	$E(1\Sigma^+)$	(1,0)	3.8
HBr	79	81	$V(1\Sigma^+)$	($m+15, 0$)	1.8
	79	81	$V(1\Sigma^+)$	($m+19, 0$)	1.4
	79	81	$V(1\Sigma^+)$	($m+22, 0$)	1.6
	79	81	85643.9	?	1.3
	79	81	85911.1	?	1.0

位素位移也和以上我们所讨论的相互排斥效应有关, 即 E 态的压缩和 V 态的膨胀.

2.3 HBr

计算了 V 态的 $v'=m+3$ 到 $m+11, m+15, m+19$ 和 $m+22$ 的带源值, 其中 $m+4, m+9, m+11, m+15, m+19$ 和 $m+22$ 以前未曾被任何人确定过(见表 2). 其次, 转动常数除 $m+5$ 和 $m+10$ 外这次也都被确定, 其中 $m+4, m+6, m+7, m+9, m+11, m+15, m+19$ 和 $m+22$ 是首次被确定. 计算和确定了 E 态的 $v'=0-4$ 带源值和转动常数, 其中 $v'=4$ 为首次被发现和分析. 此外, 我们还发现并分析了 5 个新的里德堡态和 2 个新的离子对态(表 2). 虽然没有探测到里德堡态或较低的 V 态($v' < m+15$)的同位素分离, 但却观测到高能级振动离子对态的 $\text{H}^{79}\text{Br}-\text{H}^{81}\text{Br}$ 同位素位移(表 3). 现有的 $E(v', v''=0); v'=0-4$ 和 $V(v', v''=0); v'=m+3$ 到 $m+22$ 的能级数据包括一阶转动常数(B')和振动能级之间的间距绘成图 6.

我们确定的 V 和 E 态的谱带源数据及 V 态($v'=m+3$ 和 $m+8$)的转动常数和 Callaghan and Gordon^[24] 的结果有很好的吻合(见表 2 和图 6), 只是 E 态的 $v'=1-3$ 的转动常数(B' 和 D')有一点点差别.

HBr 的 V 态振动能级的间距和 HCl 相似. 观测到了靠近 E 态振动能级两侧的相邻 V 态振动能级之间的被增大的间距. 这是因为 E 和 V 之间的相互排斥性的位移或同类相互作用而产生的, 即 $v'_E=0$ 与 $v'_V=m+4$ 及 $m+5, v'_E=1$ 与 $v'_V=m+8$ 及 $m+9, v'_E=2$ 与 $v'_V=m+11$ 及 $m+12$, 以及 $v'_E=3$ 于 $v'_V=m+15$ 及 $m+16$ 发生相互作用. 这些间距都在随能量增大而增大, 从而可以断定相互作用的强度也随能级增加而增大, 即 $(v'_E=0) < (v'_E=1) < (v'_E=2) < (v'_E=3)$. 我们没能发现 $v'_V=m+18$ 也许是它超出 $v'_E=3$ 以外. 这也表明 E 态和 V 态在 $v'_E=3$ 附近或上方相交叉.

由图 5 可知, E 态振动能级间距随振动量子数

增加而逐渐减小. 对数据的常规分析表明, E 态呈现 Morse 势能, $\omega'_E(E) = 2339.4 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega'_E x'_E(E) = 58.28 \text{ cm}^{-1}$, 对应的中性的和离子类的基态值分别为 $\omega'_E(\text{H}^{81}\text{Br}) = 2648.975 \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_E x'_E(\text{H}^{81}\text{Br}) = 45.217_5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_E(\text{HBr}^+) = 2441.5_2 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega'_E x'_E(\text{HBr}^+) = 47.40 \text{ cm}^{-1}$. 稍低的 $\omega'_E(E)$ 值(2339.4 cm^{-1})表示 E, V 态间相互作用产生的零次振动能级的压缩效应, 和在 HCl 所发现的结果相似.

E 和 V 的转动常数都显示出和振动量子数有关的不规则性, 这也和 HCl 的结果相似, 在靠近 E 态 v' 振动能级, 观测到 V 态 B' 的最大值, 即 $v'_V=m+8$ 靠近 $v'_E=1, v'_V=m+11$ 接近 $v'_E=2, v'_V=m+15$ 接近 $v'_E=3, v'_V=m+19$ 接近 $v'_E=4$. 我们认为这是由于 E 态将 V 态的邻近能级向下斥移所致(图 6a), 从而 B' 值得到有力增强, 如同在 2.1 节中所述.

图 6b 中所示的之字形关系图表示 B' 和 v' 的关

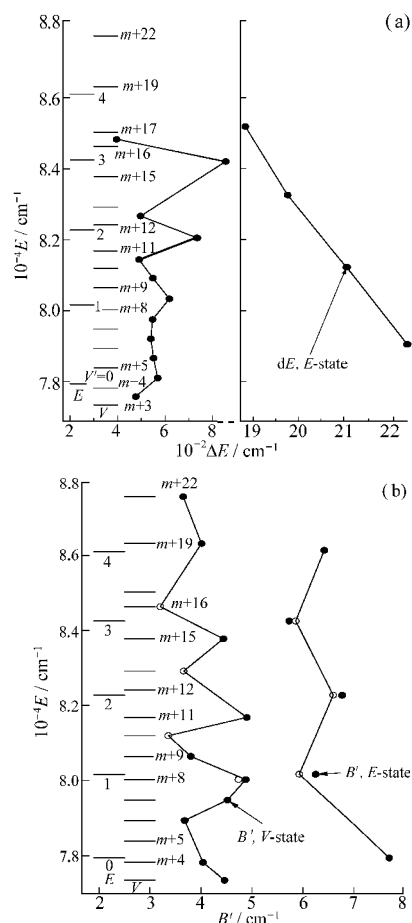


图 6 用能量坐标表示 H^{81}Br 的 E, V 转动能级
Fig.6 Vibrational energy levels for E and V states of H^{81}Br

a) vibrational level spacings ($\Delta E(V)$ and $\Delta E(E)$) vs energy;
b) rotational constants ($B'(V)$ and $B'(E)$) vs energy. Dots are partly from this work and partly from values in reference^[24].

系,它显示了随 v'_E 增强的整体相互作用力度与 V 、 E 态相邻振动谱带之间的相对能量间距的交替变化的综合影响.因此最靠近 $v'_E=0$ 和1的 $\omega'_V=m+4$ 和 $v'_V=m+8$ 刚好在 v'_E 能级下面一点(ΔE 分别为 116 cm^{-1} 和 140 cm^{-1}),而 $v'_V=m+12$ 却又正好在 $v'_E=2$ 的上面一点($\Delta E=145\text{ cm}^{-1}$), $v'_E=3$ 处于 $v'_V=m+15$ 和 $v'_V=m+16$ 的中间(ΔE 分别为 473 cm^{-1} 和 382 cm^{-1}).通常, E 态的转动常数($B'=7.72\text{--}5.73\text{ cm}^{-1}$,适合于 $v'=0\rightarrow 3$)稍低于对应的基态转动常数($B(\text{H}^{81}\text{Br})=8.35\text{--}7.65\text{ cm}^{-1}$ 及 $B(\text{H}^{81}\text{Br}^+)=7.95\text{--}7.3\text{ cm}^{-1}$),进一步显示出压缩效果.

上述微扰效应由于另外的 $\Omega=0$ 里德堡态(见表2)的影响而进一步复杂化.在靠近 $v'_V=m+14$ 处发现了两个里德堡态($\nu^0=83087.1\text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu^0=83657.5\text{ cm}^{-1}$).这就是为什么一直探测不到 $v'_V=m+14$ 的原因,它很可能被这些里德堡态中的一个或两个相互共振所淹没.类似的相互微扰效应也发生在 $\nu^0=85463.9\text{ cm}^{-1}$,这也可解释为何谱带 $v'_V=m+18$ 找不到的原因. $\nu^0=83657.5\text{ cm}^{-1}$, $\nu^0=85463.9\text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu^0=87385.2\text{ cm}^{-1}$ 的谱带(间距分别为 1808 cm^{-1} 和 1919 cm^{-1})可能属于同一个里德堡态,在此情况下最可能的排列是 $v'=0, 1$ 和 2 .相对低的间距和转动常数($B'=5.78\text{ cm}^{-1}$ ($v'=0$), 6.32 cm^{-1} ($v'=1$)和 6.88 cm^{-1} ($v'=2$))可能是因为,和在 E 态中观测到的与 V 态发生相互作用相类似的压缩效应.

在光谱区域 $84100\text{--}84800\text{ cm}^{-1}$ 和 $86850\text{--}87380\text{ cm}^{-1}$ 显示出复杂的结构,这种光谱结构难以详细分析研究.在 88090 cm^{-1} 高能一侧,若干有 Q 分支的谱带呈现向短波长衰减的特性,从而符合 B' 的值大于基态值的态. $\nu^0=88103.8\text{ cm}^{-1}$ 是这些谱带中唯一被研究的谱带.

由表3可知,观测到的离子对带的同位素位移值变化比较明显.根据上述对 HCl 的分析比较,有理由相信离子对态的低位移值会伴随大的膨胀效应(从而大的转动常数).例如在 $\nu^0=85644\text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu^0=85911\text{ cm}^{-1}$ 的谱带处,低同位素位移值,而 B' 值相当高,分别为 7.1 cm^{-1} 和 5.0 cm^{-1} ,但这仅仅是少数例子,现有的数据不足以说明这是普遍的情况.

2.4 HI

本工作计算了 HI 的 V 态的 $v'=m+4$ 到 $m+9$ 的带源值,其中 $v'=m+7$ 带源值是首次被确定(见表2).确定了 $v'=m+5$ 到 $m+7$ 和 $v'=m+9$ 等以前未被确定的转动常数, E 态的 $v'=0$ 和1的带源和转动常数也被确定,其中 $v'=1$ 的转动常数以前从未被确定.两

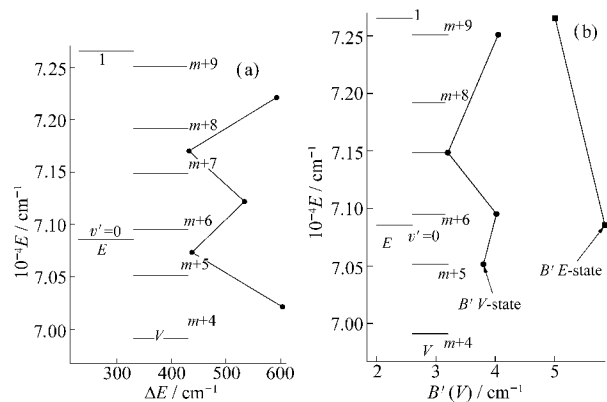


图7 用能量坐标表示的 HI 的 E 、 V 转动能级
Fig.7 HI , vibrational energy levels for E and V states
(a) vibrational level spacings ($\Delta E(V)$ and $\Delta E(E)$) vs energy;
(b) rotational constants ($B'(V)$ and $B'(E)$) vs energy.

个态的能级,第一级转动常数(B')以及振动能级之间的间隔图示于图7.

我们的带源数据除了 $v'_V=m+9$ 外,其余都和Pratt等^[28]推导的结果相当一致.他们排列的 $v'=m+9$ 的带源 $\nu^0=72022\text{ cm}^{-1}$,而 $v'=m+10$ 的带源 $\nu^0=72506\text{ cm}^{-1}$.两个带之间的间距按照Pratt等的排列仅有 102 cm^{-1} ,但 $v'=m+4$ 到 $m+8$ 各能级之间的平均间距都在 500 cm^{-1} 上下.由此我们相信谱带 $\nu^0=72022\text{ cm}^{-1}$ 属于另外的光谱体系,而 $\nu^0=72506\text{ cm}^{-1}$ 才是 $v'=m+9$ 真正的带源.这些光谱系的转动分析唯一现有数据是由Wright和McDonald对 E 态 $v'=0$ 做的结果^[27].我们的 B' 值稍微低一点,而他们的第二级转动常数 D' 非常大,比我们的 D' 大许多.这主要是在求高转动能级值中的差别,因为他们的数据是在喷射冷却法条件下获得的REMPI光谱数据,故我们的数据在高能级范围应更可靠.

HI 的数据没有以上讨论过的 HCl 和 HBr 完整,因而解释难度要大一点.不过依据 HCl 和 HBr 的分析而得到的知识,我们就可做出如下结论: V 态 $v'_V=m+4$ 到 $m+9$ 中看到的转动带间距的“之”字形变化(图8)不能唯一地解释为是由于和 E 态的相互作用所致,而且和其它 $\Omega=0$ 的态相互作用也有关. $v'_E=0$ 和 $v'_E=1$ 之间的间距(1801 cm^{-1})显然比对应的中性的和离子类的基态($\omega'_0(\text{H}^{127}\text{I})=2309.01\text{ cm}^{-1}$, $\omega'_0(\text{H}^{127}\text{I}^+)=2170\text{ cm}^{-1}$ [41])要小,这说明“压缩相互作用”也在 V 态簇中出现.

从 V 态中得到的4个转动常数(B')中最大的都和 E 态的转动 v' 能级挨得很近,即 $v'_V=m+6$ 靠近 $v'_E=0$, $v'_V=m+9$ 靠近 $v'_E=1$.这是因为和 v'_E 态占优势的转动相

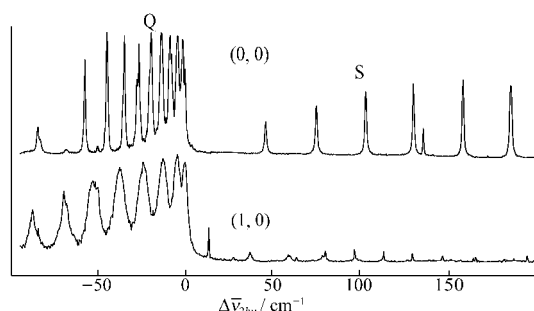


图 8 HBr 的 $E(1\Sigma^+)$ 里德堡态 (0,0) 和 (1,0) 谱带中的 Q、S 转动谱线序列

Fig.8 Q and S rotational line series of the (0,0) and (1,0) bands of the $E(1\Sigma^+)$ Rydberg state for HBr

相互作用中, v'_e 态转动能级受到膨胀. E 态的转动常数 $B'=5.81 \text{ cm}^{-1}$ ($v'_e=0$) 和 $B'=5.01 \text{ cm}^{-1}$ ($v'_e=1$) 小于基态的相应值 ($B(\text{HI})=6.34 \text{ cm}^{-1}$ 和 6.17 cm^{-1} ; 离子类的基态转动常数尚无数据), 这也说明存在一个 E 态被 V 态的“压缩作用”.

3 共振激发机理

修正 HX 光谱中的 O 和 S 谱线的序列对 Q 谱线序列的强度比 $I(\text{O,S})/I(\text{Q})$ 的方法如下:

HCl, 检测记录并研究 E 和 V 态振动谱带的全部谱线序列(O, Q和S)(表2), 没有观测到各个振动谱带的强度比有大的或显著的改变.

HBr, 在 V 和 E 态中, Q 支谱线在所有 v' 带都能观测到, 而 O 和 S 谱线只能在 $v'_e=0$ 和 1 以及 $v'_e=m+3$ 和 $m+8$ 观测到. 对 V 态来说, 主要原因可能是谱带信号强度低, O 和 S 谱线可能会被其它强的光谱系列的迭加所遮盖. 对于 E 态, 我们发现 $I(\text{O, S})/I(\text{Q})$ 比随 $(v'_e=0) > (v'_e=1) > (v'_e=2) > (v'_e=3)$ 降低(图8). 这些发现可解释为是双光子共振电离过程中的中间态效应.

表 4 $\Delta\Omega=0 \leftrightarrow \Omega=0$ 类型的和线性偏振条件下的双光子跃迁强度^[35]

Table 4 Two photon transition strengths for diatomic molecule transitions of the type $\Omega=0 \leftrightarrow \Omega=0$ and linear polarizaion^[35]

Line series	Transition strengths for linear polariaion
O series	$\frac{(J^2 - \Omega^2)[(J-1)^2 - \Omega^2]}{20J(J-1)(2J-1)} \frac{2}{3} \mu_s^2$
Q series	$\frac{(2J+1)}{9} \mu_i^2 + \frac{(2J+1)[J(J+1) - 3\Omega^2]^2}{45J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \mu_s^2$
S series	$\frac{[(J+1)^2 - \Omega^2][(J+2)^2 - \Omega^2]}{20(J+1)(J+2)(2J+3)} \frac{2}{3} \mu_s^2$

$$\mu_s^2 = |2\mu_{\parallel}\mu'_{\parallel} - \mu_{\perp}\mu'_{\perp}|^2, \mu_i^2 = |\mu_{\parallel}\mu'_{\parallel} + \mu_{\perp}\mu'_{\perp}|^2$$

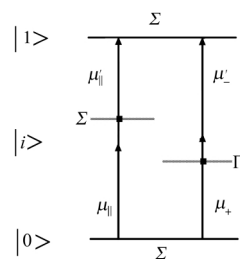


图 9 $\Delta\Omega=0$ 的双光子共振跃迁示意图

Fig.9 Schematic figure of two photon resonance transitions

$\Delta\Omega=0$ from Σ ground state via intermediate states for parallel (transition dipole moment μ_{\parallel}) and perpendicular (transition dipole moments μ_{\perp}) transitions.

线性偏振条件下的 O、Q 和 S “双光子吸收强度”函数 $S_{v'v'}(\Delta J, \Delta\Omega, \mu_{\parallel}, \mu_{\perp})$ 列于表 4^[35]. $\mu_{\parallel}, \mu_{\perp}$ 表示由全部单光子跃迁偶极矩和能量分母的共同效应而产生的平行和垂直跃迁(图9). 当然有些限制条件需要考虑. i) 假如 μ_i^2 非常小 ($\mu_i^2/\mu_s^2 \approx 0$; 对应于类似的来自 μ_i 的两个虚跃迁通道的相消干涉的振幅贡献), O 和 S 系列对 Q 系列的相对谱线强度比就大; ii) 如果激发只通过两平行跃迁 ($\mu_{\parallel}, \mu_{\perp}=0$), $\mu_i^2/\mu_s^2=0.25$, O 和 S 序列对 Q 序列的相对强度虽然会比情况 i) 小些, 但仍然相当大; iii), 如果激发只通过两垂直跃迁 ($\mu_{\perp}, \mu_{\parallel}=0$), $\mu_i^2/\mu_s^2=1$, $I(\text{O,S})/I(\text{Q})$ 就会相当小; iv), 如果 μ_s^2 非常小或接近于零 (对应于类似的来自 μ_s 的两虚通道的相消干涉的振幅贡献), 就观测不到 O 和 S 序列谱线. 总之, $I(\text{O,S})/I(\text{Q})$ 将按上述 i) > ii) > iii) > iv) 情形顺序变化.

HI, E 和 V 态多数 v' 光谱可用 $\mu_i^2/\mu_s^2 \approx 0.25$ 来模拟, 这个比值可用上述第二种情况来说明, 虽然不能确切决定. 也就是说, 两个平行跃迁机制占优势. 这个机制可用以下符号来表示:

$$E([\sigma^2\pi^3]5p\pi) \leftarrow \{[\sigma^2\pi^3]\pi\} \leftarrow X([\sigma^2\pi^4]),$$

其中 $\{[\sigma^2\pi^3]\pi\}$ 代表具有里德堡电子结构 $np\pi$ 和 $nd\pi$ 的全部虚里德堡态. 第一步完全不共振, 但它还能通过两个平行跃迁的强势来给出一定范围的补偿^[42].

模拟 HBr 的 E 态 v' 谱带, 在 $v'=0$ 处, 用 $\mu_i^2/\mu_s^2 \approx 0.15$, 在 $v'=1$ 时, 用 $\mu_i^2/\mu_s^2 \approx 0.85$, 在 $v'=2$ 时, 用 $\mu_i^2/\mu_s^2 > 0.85$. 判断的依据是垂直跃迁逐步增强, 平行跃迁逐步减弱. 很可能虚态对两步垂直跃迁起重要作用的是排斥性的 Π 态, 即 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$, 在这一情况下, 跃迁路径可由

$$E([\sigma^2\pi^3]5p\pi) \leftarrow \{[\sigma^2\pi^3]\sigma^*\} \leftarrow X([\sigma^2\pi^4])$$

来描述. 式中 σ^* 为去链接 sigma 分子轨道算符.

4 结 论

应用HX(X=Cl, Br 和 I)在室温用(2+1) REMPI 光谱推导转动参数, 比喷射冷却光谱法更优越、便捷. 用模拟计算法分析了在室温条件下记录的 HCl, HBr 和 HI 的 $\Omega=0$ 的(2+1) REMPI 振动光谱, 以确定转动常数和光谱带源值. 在 HBr 和 HI 的 V 与 E 态光谱中发现了一些新的谱带, 观测并分析了一些新的 $\Omega=0$ 态光谱. 同时观测了 HBr 和 HI 的 V 、 E 态的振动带间距、转动常数等模式.

由于两个态之间强烈的同类相互作用, 观测到的振转微扰非常大. 微扰作用本质上是排斥性的, 它使得振转能级的能量产生位移, 于是出现了里德堡态 ($E(1^2\Sigma^+)$) 中完整的能级压缩和离子对态 $V(1^2\Sigma^+)$ 中完整的能级膨胀现象. 这就是我们所预计的平均核间距内差别巨大的带间相斥作用, 因而它们的转动常数也不一样. 本文还提出了 V 态和其它 $\Omega=0$ 的态之间的相互作用, 其影响顺序为 $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

用双光子激发机制中的中间态作用来解释所观测的 HCl 和 HBr 的 E 、 V 态的 O, S 谱线序列对 Q 谱线序列的强度比的变化. 观测结果与经由非共振中间态占优势的平行跃迁一致, 而对 HBr, 随着能量的增加, 垂直跃迁逐渐大于平行跃迁.

References

- Rank, D. H.; Rao, B. S.; Wiggins, T. A. *J. Mol. Spectrosc.*, **1965**, **17**: 122
- Tilford, S. G.; Ginter, M. L.; Vanderslice, J. T. *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, **33**: 505
- Tilford, S. G.; Ginter, M. L. *J. Mol. Spectrosc.*, **1971**, **40**: 568
- Ginter, D. S.; Ginter, M. L. *J. Mol. Spectrosc.*, **1981**, **90**: 177
- Stevens, W. J.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **77**: 1368
- Coxon, J. A. *J. Mol. Spectrosc.*, **1986**, **117**: 361
- Nee, J. B.; Suto, M.; Lee, L. C. *J. Chem. Phys.*, **1986**, **85**: 719
- Coxon, J. A.; Hajigeorgiou, P. G.; Huber, K. P. *J. Mol. Spectrosc.*, **1988**, **131**: 288
- Coxon, J. A. *J. Mol. Spectrosc.*, **1989**, **133**: 96
- Price, W. C. *Proc. Roy. Soc. Ser., A*, **1938**, **167**: 216
- Stamper, J. G.; Barrow, R. F. *J. Phys. Chem.*, **1961**, **167**: 216
- Nee, J. B.; Suto, M.; Lee, L. C. *J. Chem. Phys.*, **1986**, **85**: 4919
- Tilford, S. G.; Ginter, M. L.; Bass, A. M. *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, **34**: 327
- Ginter, M. L.; Tilford, S. G.; Bass, A. M. *J. Mol. Spectrosc.*, **1975**, **57**: 271
- Ginter, D. S.; Ginter, M. L.; Tilford, S. G. *J. Mol. Spectrosc.*, **1981**, **90**: 152
- Ginter, D. S.; Ginter, M. L.; Tilford, S. G.; Bass, A. M. *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, **92**: 55
- Ginter, D. S.; Ginter, M. L.; Tilford, S. G. *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, **92**: 40
- Green, D. S.; Bickel, G. A.; Wallace, S. C. *J. Mol. Spectrosc.*, **1991**, **150**: 303
- Green, D. S.; Bickel, G. A.; Wallace, S. C. *J. Mol. Spectrosc.*, **1991**, **150**: 354
- Green, D. S.; Bickel, G. A.; Wallace, S. C. *J. Mol. Spectrosc.*, **1991**, **150**: 388
- Green, D. S.; Wallace, S. C. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 5857
- Beer, E. D.; Koenders, B. G.; Koopmans, M. P.; Lange, C. A. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, **86**: 2035
- Xie, Y.; Reilly, P. T. A.; Chilukuri, S.; Gordon, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**: 854
- Callaghan, R.; Gordon, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**: 4624
- Logadóttir, Á. Master Dissertation. Iceland: Chemistry Department, University of Iceland, 1997
- Kvaran, Á.; Wang, H.; Logadóttir, Á. *Transworld Research Network*, **1998**, **2**: 233–243
- Wright, S. A.; McDonald, J. D. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **101**: 238
- Pratt, S. T.; Ginter, M. L. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 1882
- Wang, H.; Ásgeirsson, J.; Kvaran, Á.; Donovan, R. J.; Flood, R. V.; Lawley, K. P.; Ridley, T.; Yench, A. J. *J. Mol. Struct.*, **1993**, **293**: 217
- Kvaran, Á.; Wang, H.; Ásgeirsson, J. *J. Mol. Spectrosc.*, **1994**, **163**: 541
- Adams, T. E.; Morrison, R. J. S.; Grant, E. R. *Rev. Sci. Instrum.*, **1980**, **51**: 141
- Donovan, R. J.; Flood, R. V.; Lawley, K. P.; Yench, A. J.; Ridley, T. *Chem. Phys.*, **1992**, **164**: 439
- Kvaran, Á.; Wang, H.; Jóhannesson, G. H. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 4451
- Jóhannesson, G. H.; Wang, H.; Kvaran, Á. *J. Mol. Spectrosc.*, **1996**, **179**: 334
- Bray, R. G.; Hochstrasser, R. M. *Molecular Physics*, **1976**, **31**: 1199
- Donovan, R. J. In: Gas kinetics and energy transfer. Ed. Ashmore P. G.; Donovan R. J. London: The Royal Society of Chemistry, 1981, 4: 117–136
- Dalby, F. W.; Petty-Sil, G.; Pryce, M. H.; Tai, C. *Can. J. Phys.*, **1977**, **55**: 1033
- Kvaran, Á.; Jóhannesson, G. H.; Wang, H. *Chem. Phys.*, **1996**, **204**: 65
- Kvaran, Á.; Wang, H.; Jóhannesson, G. H.; Yench, A. *J. Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **222**: 436
- Hüber, K. P.; Herzberg, G. Constants of diatomic molecules. New York: Van Nostrand-Reinhold Company, 1979
- Herzberg, G. Molecular spectra and molecular structure; I. Spectra of diatomic molecules. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1950: 658
- Donovan, R. J.; Flexen, A. C.; Lawley, K. P.; Ridley, T. *Chem. Phys.*, **1998**, **226**: 217