

固态氢分子基质隔离高分辨光谱实验装置及其应用

邓文平 徐刚 万磊 刘安雯 高波
杜军和 胡水明* 陈旻

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

摘要: 建立了用傅立叶变换红外光谱和中红外差频激光光谱方法研究氢基质隔离光谱的测量装置. 作为装置的测试, 观测了 3 cm 长的固态氢分子晶体在 1–5 μm 波段的吸收光谱. 并用中红外差频激光测量其在 2410 cm^{-1} 附近的 $W_0(0)(v=0\leftarrow 0, J=6\leftarrow 0)$ 谱线的高分辨精细结构. 通过在低温基片上喷溅沉积氢分子晶体薄膜的方法, 对氢基质隔离的 CO_2 分子的高分辨红外吸收光谱进行了研究.

关键词: 氢分子; 基质隔离; 傅立叶变换红外光谱; 激光差频输出; 二氧化碳

中图分类号: O641; O561.3

Apparatus for High-Resolution Solid Hydrogen Matrix Isolation Spectroscopy and Its Application

DENG Wen-Ping XU Gang WAN Lei LIU An-Wen GAO Bo
DU Jun-He HU Shui-Ming* CHEN Yang

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: Apparatus integrating a Fourier transform-infrared (FT-IR) spectrometer and a mid-infrared difference frequency generation (DFG) laser spectrometer was built for the study of the matrix isolation spectrum in solid molecular hydrogen. A 3-cm-long molecular hydrogen crystal was grown in a liquid-helium Dewar and its infrared absorption spectrum in the 1–5 μm region was recorded to test the system. The $W_0(0)(v=0\leftarrow 0, J=6\leftarrow 0)$ line around 2410 cm^{-1} of solid hydrogen was investigated with the DFG laser spectroscopy. High-resolution matrix isolation spectrum of CO_2 co-deposited with hydrogen on a BaF_2 cold plate at liquid-helium temperature was studied.

Key Words: Hydrogen molecule; Matrix isolation; Fourier transform-infrared spectroscopy; Laser difference frequency generation; Carbon dioxide

化学反应中间态和不稳定分子的研究在化学反应动力学的研究中有非常重要的作用, 因此引起了广泛的关注和兴趣. 对这些分子的光谱研究是了解其结构和反应特性的主要方法之一. 和超声射流等技术中对飞行中(“on the fly”)的分子直接进行测量的方法相比, 基质隔离光谱技术能够提供更长的测量时间、更高的样品浓度, 因此更便于测量. 而惰性

的基质环境对所研究对象的影响比较小, 所以在测量灵敏度方面有着明显的优越性. 目前比较常用的基质有惰性气体、氮分子、仲氢分子和氦液滴等.

氢分子有着最小的分子质量和分子尺寸(H_2 键长 0.0741 nm), 其固态晶体(三相点 13.8 K)有着相对很大的分子间距(*hcp* 六方密堆晶体中最近邻分子间距 0.3793 nm)和很弱的分子间相互作用, 氢分子在

Received: March 10, 2008; Revised: April 19, 2008; Published on Web: June 4, 2008.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: smhu@ustc.edu.cn; Tel: +86551-3606557.

科技部重大研究计划(2007CB815203)和国家自然科学基金委(20533060, 50721091)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

晶格中有着很大的零点振动幅度(幅度达分子间距的18%), 这些特点使氢分子晶体有很多显著不同于其他基质的性质^[1]. 例如由于零点振动幅度大的原因, 使得氢晶体具有“自修复”的特性, 小心制备得到的氢晶体可以几乎没有缺陷.

低温下仲氢分子(核自旋 $I=1$)都处于 $J=0$ 的基态, 其各阶的平均多极矩都为零, 分子间相互作用很小, 而正氢分子(核自旋 $I=0$)在液氢温度下也处于 $J=1$ 转动激发态, 存在着电四极矩, 因此和样品分子间相互作用相对较大. 所以相对而言, 仲氢更适合作为基质. 仲氢基质隔离方法^[1-3]就是利用仲氢分子晶体作为基质环境. 和其它惰性基质隔离方法相比, 仲氢基质隔离光谱表现出一些有趣的特性^[4-6]. 仲氢晶体中氢分子的振动量子数 v 和转动量子数 J 依然是好量子数, 一些分子在该晶体中仍然可以近乎自由地转动^[7], 因此可以观测到在其他惰性气体基质中看不到的高分辨光谱结构. 例如 Tam 等人^[8]报道了 CH_4 分子在仲氢晶体中的振转光谱. 通过谱线宽随温度的变化关系, Katsuki 等人^[9]研究了仲氢基质中 CD_4 分子的振动弛豫. 利用氢分子晶体还可以研究不稳定的自由基^[10]和离子^[11,12]等. 文献[13]中还报道了仲氢晶体中氢分子 $Q_2(0)(v=2 \leftarrow 0, J=0 \leftarrow 0)$ 跃迁吸收谱的精细结构, 其线宽只有约 0.001 cm^{-1} . 这么精细的结构无法用商用的傅立叶变换红外光谱仪测到, 必须依靠激光光谱方法. 因此, 在我们的工作中, 除了利用傅立叶变换红外光谱方法对氢基质体系进行吸收光谱测量之外, 还发展了利用中红外差频激光光谱方法, 可对 $2.5\text{--}5 \mu\text{m}$ 波段内的高分辨光谱结构进行测量.

本文将介绍我们实验室建立的氢基质隔离光谱测量装置, 并利用高分辨的傅立叶变换红外光谱和中红外差频激光光谱方法对该体系进行的高分辨光谱实验研究.

1 实验装置

室温下普通氢气中正氢、仲氢原子比约为 3:1. 我们把普通氢气在低温下通过装有顺磁性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 催化剂的转化器来获得高纯度仲氢. 转化器的结构如图 1 所示.

整个转化器由不锈钢制成, 在转化器的底部填充有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 催化剂, 中央不锈钢细杆底端有过滤器以免催化剂粉末随气体进入细杆. 使用前需要持续通过高纯氢并加热烘烤将该催化剂活化. 使用时将

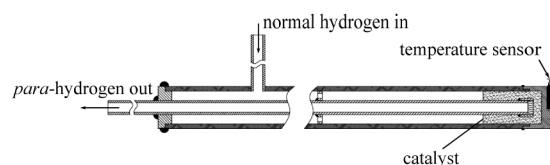


图 1 仲氢气体转化器

Fig.1 Configuration of the converter for converting normal hydrogen to para-hydrogen

转化器置入液氢杜瓦中, 通过转化器底部的铈铁热敏电阻温度计监视其温度. 高纯普通氢气经质量流量计进入转化器外围管道, 通过催化剂后从转化器中央管道流出, 转化的温度通常为 $14\text{--}15 \text{ K}$, 如此可获得高纯度的仲氢.

目前主要有两种方式获得低温的氢分子晶体基质, 一种是把氢气(或混有极低浓度的样品气)通入密闭的池子中, 在低温下缓慢生长整块的氢分子晶体^[14], 另一种是把氢气(和掺入的样品气体)直接喷射到低温的基片上^[15], 使其直接在基片上沉积成一层晶体薄膜, 下面分别介绍我们在本实验室中建立的这两种实验装置及其应用.

1.1 封闭池中生长氢分子晶体

为了获得大块的氢分子晶体, 以得到较长的样品吸收程, 我们在液氢杜瓦内安装了一个晶体池来生长氢分子晶体, 其结构如图 2. 池子是由整块的无氧铜掏制的, 池子两端用钛宝石窗片通过钢丝密封, 外径 1.6 mm 的薄壁不锈钢细管银焊在池子的顶端, 气体样品从这个细管引入. 晶体生长池子的底面紧紧固定在液氢杜瓦的冷台上, 保证池子和冷台间有足够良好的热传导. 此外晶体生长池和冷台都装有铈铁热敏电阻和加热电阻丝, 以便在晶体生长和实验过程中, 监视调节池体的温度. 晶体生长时, 冷台温度稳定在约 8 K , 氢气样品通过质量流量计控制进入池中, 氢气在池内被液化并缓慢地生长成固体.

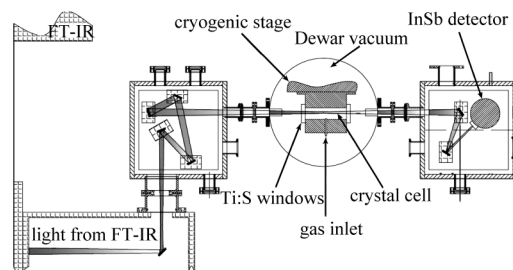


图 2 用傅立叶变换红外光谱仪测量封闭池中氢分子晶体红外光谱的光路图

Fig.2 Optical diagram of FT-IR spectrometer used to measure the IR spectra of solid hydrogen in a closed cell

由于池子的样品进口细管处温度最高, 所以最后凝结成固体, 气体流入被阻断, 晶体生长结束. 我们使用该方法用高纯氢气(南京特种气体厂, 标称纯度 99.999%)制备了约 3 cm 长的氢晶体.

1.1.1 傅立叶变换红外光谱

为直接测量在液氮杜瓦中封闭池子中制备的氢晶体的红外光谱, 把傅立叶光谱仪(Bruker-IFS120HR)的探测光引出, 穿过杜瓦内的晶体池, 最后用 CaF_2 透镜聚焦后到液氮冷却的 InSb 探测器上, 探测器输出的信号经低噪声电流放大器(SRS SR570)放大滤波后, 再送回傅立叶变换红外光谱仪的信号处理单元, 进行数据采集和处理. 为减小大气吸收对氢晶体光谱的干扰, 对整个光路抽真空. 装置结构示意图见图 2.

由于生长的晶体使得吸收光程较长, 并且傅立叶光谱仪具有良好的信噪比, 我们观察到了氢分子晶体在 1–5 μm 波段的诸多吸收谱线, 图 3 为氢分子晶体所在 4000–5200 cm^{-1} 波段的光谱及其归属.

H_2 是同核双原子分子, 所以气相的氢分子是没有红外活性的. 但是氢晶体却因为多极矩相互作用有着丰富的红外光谱结构. 根据有没有晶格振动的参与, 其跃迁可以分为有声子和无声子辅助跃迁两类. 无声子辅助的跃迁根据参与的分子数目不一样, 可以分为单体、双体和三体跃迁等. 多极矩 $Q(l)$ 导致的有红外活性的振转跃迁分别记为 $Q(\Delta J=0)$ 、 $S(\Delta J=2)$ 、 $U(\Delta J=4)$ 、 $W(\Delta J=6)$ 和 $Y(\Delta J=8)$ 等. 图 3 为氢分子晶体在 2 μm 附近 $v=1 \leftarrow 0$ 谱带中的系列振转跃迁. 由图可知, 由于正氢分子浓度较大, 正氢和仲氢分子的许多跃迁叠加在一起, 使得线宽较大. 如 4150 cm^{-1}

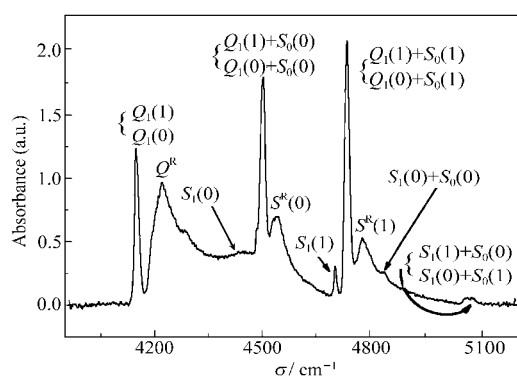


图3 普通氢分子晶体在4000–5200 cm^{-1} 波段FT-IR光谱

Fig.3 FT-IR spectrum of solid normal hydrogen in the region of 4000–5200 cm^{-1}

light source: tungsten; beam splitter: CaF_2 ; detector: liquid- N_2 cooled InSb; spectral resolution: 0.1 cm^{-1}

附近的 $Q_1(1)(v=1 \leftarrow 0, J=1 \leftarrow 1, 4146.5 \text{ cm}^{-1})$ 和 $Q_1(0)(v=1 \leftarrow 0, J=0 \leftarrow 0, 4153.0 \text{ cm}^{-1})$ 跃迁. 并且还伴随着宽度达数十波数的声子跃迁, 如图中所标记的 S^R 、 Q^R 等. 氢分子晶体其它吸收谱线的归属在文献 [14,16,17] 中已有讨论, 这里不再一一赘述.

随 ΔJ 的增大, 氢晶体跃迁的强度显著减弱, 所以只有在使用封闭池子生长的较长的氢晶体中才能看到象 $W_0(0)(v=0 \leftarrow 0, J=6 \leftarrow 0, 2410.53 \text{ cm}^{-1})$ 这样的弱谱线^[8]. 图 4 中(a)即为我们用傅立叶变换红外光谱仪观测到的 3 cm 长氢分子晶体的 $W_0(0)$ 吸收线.

1.1.2 中红外差频激光光谱

中红外差频激光方法(laser difference frequency generation)是利用非线性晶体, 使两束单频激光(近红外或可见)在其中混合, 通过光学非线性产生新的一束中红外激光, 并通过调谐其中一束激光的频率来对产生的中红外激光的频率实现调谐. 我们利用一束连续钛宝石激光(Coherent 899–29, 700–900 nm 可调谐)和一束连续波 Nd:YAG 激光(Innolight Mephisto 2000, 1064 nm), 在 PPLN(periodically poled lithium niobate)非线性晶体中实现连续波差频输出, 可以覆盖 2.5–5 μm 波段. 其输出光(功率约 100 μW)直接穿过液氮杜瓦内的晶体池, 再到液氮冷却的 InSb 探测器. 光路中用机械斩波器进行斩波, 探测器信号经低噪声电流放大器(SRS SR570)放大滤波后再经锁相放大器(SRS SR830)解调, 最后被计算机记录.

图 4 的(a)、(b)分别是用傅立叶变换红外光谱仪(分辨率 0.02 cm^{-1}) 和差频激光测量得到的光谱, 可以看出, 差频激光光谱中获得了在傅立叶变换红外

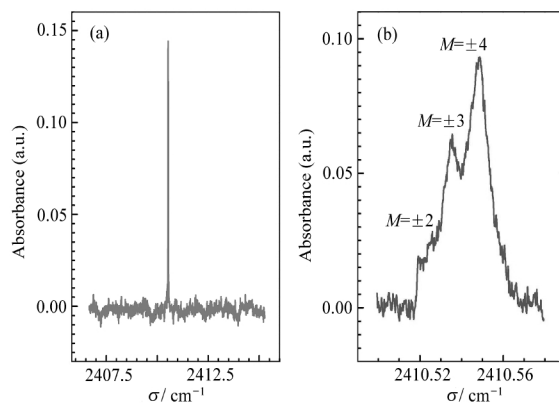


图4 氢晶体 $W_0(0)$ 吸收线的傅立叶变换红外光谱 (a) 及其差频激光光谱 (b)

Fig.4 $W_0(0)$ line of solid hydrogen measured by FT-IR spectrometer (a) and by DFG laser spectrometer (b)

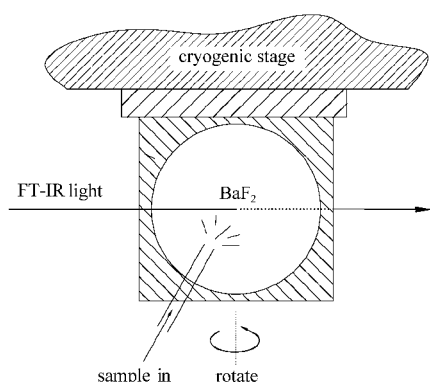


图5 氟化钡基片表面沉积氢分子晶体薄膜

Fig.5 Configuration of BaF₂ plate for growing solid hydrogen film

光谱中无法分辨的精细分裂结构. 这是由 $J=6$ 能级的晶体场分裂所引起的^[18].

1.2 基片表面沉积氢分子晶体薄膜

使用氢晶体生长方法, 可以获得较大体积的氢晶体, 因而可以获得较大的吸收光程, 显著提高测量灵敏度. 但是这种方法中, 掺杂样品浓度必须控制到很低的水平 ($\sim 10^{-6}$, φ), 否则掺杂样品很容易在氢气生成晶体之前就自己发生聚集, 无法有效分散在基质中, 导致可以研究的对象有限. 因此直接在低温基片上通过喷溅形成基质薄膜的方法就应用得更为普遍一些. 我们使用的是 Sumitomo 公司的 SDK-408D 型氮循环制冷系统, 其通过二级制冷, 冷台的温度最低可以达到 3.5 K. 冷台的温度通过硅二级管温度传感器读出, 由一台温控仪 (Lakeshore 331S) 来显示温度, 并通过闭环反馈控制加热电阻丝来使得冷台的温度在 4–300 K 范围可调. 用于晶体生长的 BaF₂ 基片安装在高热导的无氧铜支架上, 再固定在二级冷台上, 见图 5.

为了实验方便, 我们对傅立叶变换红外光谱仪的样品腔进行了改装, 使得冷头直接插入到该样品腔内, 用分子泵抽真空到 10^{-5} Pa, 并且可以在维持真空的条件下旋转冷台. 样品沉积时, 旋转冷头使 BaF₂ 基片表面与进气喷头垂直, 气体样品喷向基片, 在其表面沉积. 气体的流量由质量流量计控制. 待晶体薄膜生长结束, 停止进气, 旋转冷头使 BaF₂ 基片和傅立叶变换红外光谱仪的探测光束垂直, 采集光谱. 我们用转化得到的高纯度仲氢在基片上生长了仲氢晶体薄膜, 然后测得了其傅立叶变换红外光谱, 如图 6 所示.

从该光谱中 $Q_1(0)$ 和 $S_1(0)$ 两谱线(中心分别位于

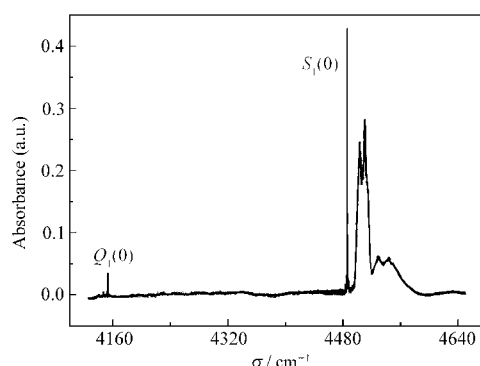


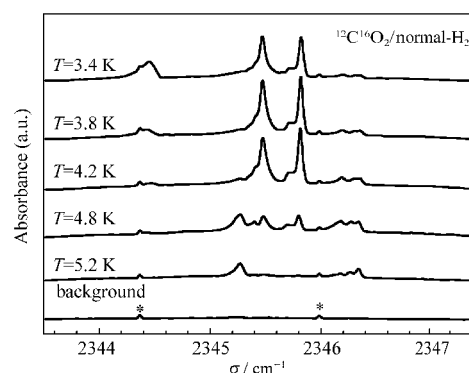
图6 仲氢晶体傅立叶变换红外光谱

Fig.6 FT-IR spectrum of solid *para*-hydrogen
spectral resolution: 0.02 cm⁻¹

4153.1 和 4485.9 cm⁻¹) 的积分强度比, 依照文献[19]的方法, 可以计算得到我们所获得的转化后的氢气中仲氢的纯度约为 99.5%.

2 CO₂ 分子的氢基质隔离光谱

通过在氢气中预混入低浓度 (10^{-6} – 10^{-3}) 的样品气, 再把混合气喷溅到基片上沉积成晶体薄膜, 可以研究分散在氢基质中的样品分子的光谱. 实验中, 在普通氢气中(正、仲氢原子比约 3:1)混入约 5×10^{-6} 的 CO₂ 样品(南京特种气体厂, 纯度 99.98%), 以平均 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 速率进气约 10 min 后, 用傅立叶变换红外光谱仪采集得到光谱, 光谱分辨率 0.02 cm⁻¹. 实验中控制基片的温度, 分别得到 3.4、3.8、4.2、4.8 和 5.2 K 温度下 ¹²C¹⁶O₂ 反对称伸缩基频 (ν_3 , 气相谱带中心在 2349.143 cm⁻¹^[20]) 谱带的氢基质隔离光谱, 如图 7. 图

图7 普通氢基质中 ¹²C¹⁶O₂ 分子的 ν_3 谱带傅立叶变换红外光谱Fig.7 FT-IR spectra of the ν_3 band of ¹²C¹⁶O₂ isolated in solid normal hydrogen

The lines marked with “*” are referred to gas phase CO₂ in the interferometer chamber. spectral resolution: 0.02 cm⁻¹

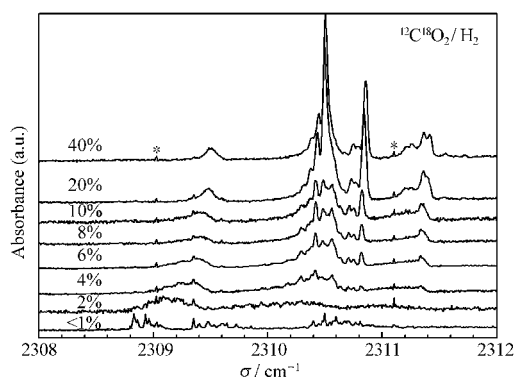


图 8 4.4 K 时不同正氢比例的氢基质中 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 分子的 ν_3 谱带

Fig.8 ν_3 band of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ isolated in solid hydrogen with different *ortho*-hydrogen concentrations in the matrix at 4.4 K

The lines marked with “*” are referred to gas phase CO_2 in the interferometer chamber.

中除标记“*”的谱线为光谱仪里残留空气中的 CO_2 分子吸收线外,普通氢基质中 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 的 ν_3 谱带分裂成若干条比较独立的谱线,这些谱线的相对强度随温度变化的特性各不相同。这表明这些谱线很可能分别是由在晶体中处于不同取向或构型的 CO_2 分子所引起的。关于 CO_2 分子和 H_2 分子间的范德华作用势,文献[21,22]给出了高精度的计算结果,并且和超声射流下 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 光谱实验^[23,24]的结果符合得相当好。我们尝试从该势能面出发,计算氢晶体环境对该振动的影响,目前还未能得到具有足够精度的结果。

注意到这里所得到的普通氢基质(正仲氢原子比为 3:1)中 CO_2 的光谱和文献[25]中报道的仲氢基质中的 CO_2 分子谱带的结构有较大的区别,表现为在普通氢基质中得到的光谱结构相对于在仲氢中测得的结构有 1–2 cm^{-1} 的蓝移。这反映了氢基质中较高的正氢分子浓度会导致 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 振动能级发生很大变化。为进一步研究该性质,改变氢气中正氢分子的浓度(通过向制备出的仲氢掺入普通高纯氢气),并选择 CO_2 分子的各种不同的同位素,对不同正氢浓度下的 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 、 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 等同位素分子的光谱进行了细致的研究。图 8 为在温度 4.4 K 下,在不同的正氢分子比例下, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 分子 ν_3 谱带(气相谱带中心 2314.048 cm^{-1} ^[20])的基质隔离吸收光谱。在正氢浓度较高时,除了同位素效应导致的谱带中心移动之外, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 分子的谱线结构和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 几乎完全一致。而随着晶体中正氢浓度的增加,谱带中心明显地向蓝端移动,而在高纯仲氢时出现的

2308.9 cm^{-1} 附近的谱线结构则随着正氢浓度增加而迅速消失。我们对其他 CO_2 同位素观测的光谱中也看到了类似的现象,对这一效应的深入解释仍然需要进一步的研究。

3 结论

设计并建立了将傅立叶变换红外光谱和差频激光光谱方法结合的氢分子晶体低温基质隔离光谱实验装置,并能够实现低温下大尺寸晶体的生长和薄膜沉积两种固态氢基质的制备。可以针对具体的基质隔离体系和光谱测量要求来选择不同的实验方法。利用在 8 K 温度下生长得到的长度达 3 cm 的氢分子晶体,测量了其高分辨的傅立叶变换红外吸收光谱,特别利用中红外差频激光测量了其 $W_0(0)$ 谱线的高分辨精细结构。此结果也表明该实验方法十分适合这方面的研究。利用在基片表面喷溅沉积氢分子晶体薄膜的方法,测量了高纯度仲氢薄膜的红外吸收,以此光谱方法测定了所制备的仲氢纯度高于 99.5%。在氢基质中掺入 CO_2 分子,测得了其 ν_3 谱带的光谱,并通过对比不同 CO_2 同位素以及氢基质中不同的正氢分子比例条件下所获得的光谱初步认为, CO_2 分子的 ν_3 振动能级在氢基质中由于晶体场环境产生能级分裂,对应于 CO_2 分子在氢晶体中存在多个不同的取向和位置,所测得的谱线及其随温度的精细变化表现出 CO_2 分子振动对周围环境十分敏感。而这种光谱结构对于氢晶体中正、仲氢比例也具有明显的依赖性。这些表明晶体中氢分子对掺入的杂质分子存在着复杂的作用,但这种作用和普通凝聚相环境中常见的导致光谱展宽效应明显不同。这方面的深入研究将有助于加深我们对氢晶体这一类量子晶体的理解。

致谢: 本工作得到了香港中文大学陈文初博士的帮助。王翰斐、刘军等人在早期的工作中也做出了贡献。感谢谢代前、徐瑞雪、田善喜等人的讨论和建议。

References

- 1 Chan, M. C. Ph. D. Dissertation. Chicago: University of Chicago, 1991
- 2 Kranendonk, J. V. Solid hydrogen. New York: Plenum Press, 1983
- 3 Silvena, I. F. *Rev. Mod. Phys.*, **1983**, *52*: 393
- 4 Oka, T. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1993**, *44*: 299
- 5 Momose, T.; Shida, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*: 1
- 6 Yoshioka, K.; Raston, P. L.; Anderson, D. T. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2006**, *25*: 469

- 7 Lee, Y. P.; Wu, Y. J.; Lees, R. M.; Xu, L. H.; Hougen, J. T. *Science*, **2006**, **311**: 365
- 8 Tam, S.; Fajardo, M. E.; Katsuki, H.; Hoshina, H.; Wakabayashi, T.; Momose, T. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 4191
- 9 Katsuki, H.; Momose, T. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **84**: 3286
- 10 Fushitani, M.; Sogoshi, N.; Wakabayashi, T.; Momose, T.; Shida, T. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 6346
- 11 Chan, M. C.; Okumura, M.; Oka, T. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 3775
- 12 Wang, X. F.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 1103
- 13 Katsuki, H.; Nakamura, T.; Momose, T. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**: 8881
- 14 Okumura, M.; Chan, M. C.; Oka, T. *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, **62**: 32
- 15 Andrews, L. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**: 885
- 16 Mengel, M.; Winnewisser, B. P.; Winnewisser, M. *Phys. Rev. B*, **1997**, **55**: 10420
- 17 Mengel, M.; Winnewisser, B. P.; Winnewisser, M. *J. Mol. Spectrosc.*, **1998**, **188**: 221
- 18 Chan, M. C.; Lee, S. S.; Okumura, M.; Oka, T. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**: 88
- 19 Andrews, L.; Wang, X. F. *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, **75**: 3039
- 20 Rothman, L. S.; Hawkins, R. L.; Wattson, R. B.; Gamache, R. R. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **1992**, **48**: 537
- 21 Ran, H.; Zhou, Y. Z.; Xie, D. Q. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **126**: 204304
- 22 Xie, D. Q.; Ran, H.; Zhou, Y. Z. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, **26**: 487
- 23 McKellar, A. R. W. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 174313
- 24 Wang, L.; Yang, M. H.; McKellar, A. R. W.; Zhang, D. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**: 131
- 25 Tam, S.; Fajardo, M. E. *Low Temp. Phys.*, **2000**, **26**: 653