arXiv:2302.07021v1 [physics.atom-ph] 14 Feb 2023

$H^1\Sigma_g^+$、氢氘分子和氘分子中 $F^1\Sigma_g^+$ 外势阱态的光谱学研究

K.-F. Lai、M. Beyer 和 W. Ubachs*Department of Physics and Astronomy, LaserLaB, Vrije UniversiteitDe Boelelaan 1081, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands*（日期：2023年2月15日）

采用硫化氢分子的双光子紫外光解，在电子基态 $X^1\Sigma_g^+$中产生振动能级高度激发的氢分子，直至解离能以上并进入准束缚区。使用光解前体 H_2S、HDS 和 D_2S，产生振动高激发的 H_2，氢氘分子和 D_2。通过 $F^1\Sigma_g^+$-$X^1\Sigma_g^+$体系中的双光子跃迁，激发大核间距处的波函数密度，以探测具有 *gerade* 对称性的第一激发 $F^1\Sigma_g^+$外势阱态中的转振能级。结合从先进的从头算计算中获得的 $X^1\Sigma_g^+$（v，J）能级的精确知识，确定了 $F^1\Sigma_g^+$态中转振能级的能量。对于 H_2 同位素体，采用三激光方案，以 4×10^{-3} cm^{-1} 的精度获得了 F（$v=0$，J）的能级能量，最高达到 $J=21$，并获得了 F（$v=1$）的一些低 J 值。采用双激光方案确定了 H_2 中 F（$v=0-4$）能级的能级能量，以及氢氘分子和 D_2，中各种 F 能级的能级能量，最高同样达到较大的转动量子数。双激光方案中的后者测量在较低分辨率下进行，其精度受到交流斯塔克效应的强烈限制，为 0.5 cm^{-1} 。对于 H_2 ，通过 F0-X6 带中的 Q(23) 和 O(23) 跃迁，探测到一个新的准束缚共振（$v=6$，$J=23$）。将 F（v，J）能级能量的实验结果与先前报道的多通道量子亏损计算理论结果，以及新近开展的非绝热量子计算结果进行了比较。

I. 引言

氢分子是最小的中性分子，其势能能级结构颇为特殊。单激发与双激发电子态之间存在强耦合；在核间距较大时，离子对构型也会参与相互作用。氢原子的质量很小，使这些电子态流形之间产生强烈的绝热相互作用和非绝热相互作用，从而使氢分子的势能曲线呈现双势阱结构。

根据 Dieke 早期的光谱研究，[1, 2]Davidson 得出结论，*gerade*对称性的第一激发态对应于一条双阱势能曲线 [3]。随后，针对最低的 EF 态开展了更先进的量子从头算计算$^1\Sigma_g^+$，并对更高能级的双阱势进行了研究 [4]。高精度激光光谱研究主要聚焦于 E 态$^1\Sigma_g^+$内阱部分的转动振动能级 [5–10]。

Mulliken [11] 预测了下一个更高的、具有*gerade*对称性的双阱势，记作 II’$^1\Pi_g$，之后通过从头算方法 [4, 12], 计算得到。该势能在外势阱中呈现一个浅势阱，位置约在 $n=2$ 解离极限以下 200 cm^{-1} 。对于氢$_2$ 、氘$_2$ [13]以及氢氘分子 [14]，均通过多步激发实现了对外势阱中大核间距区域的激光激发。

较高能的偶对称双势阱态包括 GK$^1\Sigma_g^+$ 态 [15, 16] 和 H $^-$H$^1\Sigma_g^+$ 态 [17]，二者均通过多步激光激发进行了研究。除氢的偶对称态流形中这一系列双势阱态外，奇对称态流形中也存在双势阱结构，即 B” $^-$B$^1\Sigma_u^+$态，该态通过三激光激发方案 [18, 19]激发。预测奇对称态流形中较高能的双势阱态具有核间距极大的外势阱 [20]。观测这些较高能态中的转振能级的尝试收效有限 [21]。

通过发射研究考察了 $F^1\Sigma_g^+$ 外势阱中的能级，具体方法是利用较高电子态的光学衰变；这些电子态在 4-5a_0 处具有波函数密度。Dieke [1, 2]开展的初步研究后来被氢$_2$ [22] 和氘$_2$ [23], 的高分辨率傅里叶变换发射研究所取代，但这些研究仅限于转动量子数为 $J\leq5$的情形。随后，人们尝试通过双光子激光激发，从氢$_2$ 的 $X^1\Sigma_g^+$($v=0$) 基态直接激发，以探测 $F^1\Sigma_g^+$ 外势阱中的能级。尽管 Franck-Condon因子较小，这一方法仍然成功，但只能探测到 $v_F=2$，3 的能级 [24]。

Steadman和Baer发现了一种替代途径，可通过硫化氢（H_2S）的双光子紫外光解，在较大的核间距下生成氢的量子态$H_2(v)$ [25]。随后，人们按照这一思路，采用双激光和三激光方案开展了详细研究，将光解离与$F^1\Sigma_g^+$ $X^1\Sigma_g^+$ 系统光谱研究的步骤分开 [26–28]。在无多普勒条件下，使用窄带紫外激光进行$F^1\Sigma_g^+X^1\Sigma_g^+$ 光谱研究，从而得以在H_2, 的最高束缚能级$X^1\Sigma_g^+(v)$上检验量子电动力学，并取得了$v=13$ 和 14 [29]。最终，这些研究扩展至 $X^1\Sigma_g^+$解离阈值以上区域，对H_2 [30, 31]中的准束缚共振进行了探测和精密研究。Quinn等人探索了另一种光解路径，选择甲醛（H_2CO）作为前体，以生成并研究H_2, 中从中间振动能级$X^1\Sigma_g^+(v=3-9)$出发的激发

从而能够探测$F^1\Sigma_g^+$外势阱中能级的$v_F = 4$，尽管跃迁较弱 [32]。

在本研究中，将涉及以硫化氢光解为准备步骤的 F $^1\Sigma_g^+$ - X$^1\Sigma_g^+$ 双光子跃迁研究扩展到了氢氘分子和 D_2同位素体。首次对混合 HD 同位素体中的 $F^1\Sigma_g^+$外势阱能级进行了全面研究。Quadrelli 等人 [33] 曾进行过包含非绝热耦合的从头算计算，涉及$J = 0 - 5$ 能级，并将其与早期的 HD [1, 34]光谱数据进行了比较。结合 F - X 双光子跃迁的光谱结果与准确计算得到的 $X^1\Sigma_g^+(v, J)$ [35, 36] 能级能量，可以确定 F(v, J)能级能量；这些数据现已汇总于此，涵盖全部三种同位素体。

II. 硫化氢的紫外光解

本研究是此前对 H_2 [29, 31]，中高激发转动-振动量子态研究的延伸，现在也探测 HD 和 D_2中的高激发态。这些态通过硫化氢母体分子的双光子紫外光解产生。在紫外激光波长为 281.8 纳米的双光子光解过程中， $3d\,^1A_1$ 电子态在硫化氢母体分子的三种同位素体中均受到激发。这与 Ashfold 等人 [37]，对 2+1 H_2S 和 D_2S 在 245–316 纳米范围内的共振增强多光子电离光谱进行研究后所作的指认一致。对于 D^{-1} S，其该电子带的同位素位移小于 100 cm_2，而对于 HDS，预计位移会更小。在图1 a 2+1 中展示了 H_2S 和 D_2S 分子的共振增强多光子电离光谱，标出了母体分子中双光子光解共振的频率位置。

在 F-X 光谱实验中，选择光解激光器的波长，以最大化来自目标硫化氢同位素体的 H_2^+、D_2^+或氢氘分子$^+$离子信号。在本项目的第一阶段，利用母体分子中的 $4p\,^1A_1$ 共振（在$\lambda_{UV} = 292$ nm）进行光解步骤，从而获得 $H_2(v'' = 11,\ 12)$ [26–28]碎片态。研究的主体部分使用了 $\lambda_{UV} = 281.8$ nm [29, 31]。此外，还探索了经由能级更高的 $4d\,^1A_1$ 电子态（波长为 $\lambda_{UV} = 259.9$nm）以及 $4f\,^1A_1$ 态（波长为 $\lambda_{UV} = 257.9$ nm）的光解途径。

继 Steadman 和 Baer 的探索性研究之后，采用 [25]，紫外激光光解硫化氢，通过以下途径生成处于基态 $X^1\Sigma_g^+$ 电子态的分子氢：

$$XYS \xrightarrow{2h\nu} S(^1D_2) + XY,$$

其中 X、Y 为氢或氘。用于光解的双光子能量约为 70980 cm^{-1}（对应 $\lambda_{UV} = 281.8$ nm），足以克服各硫化氢同位素体的解离能 [29, 31]。H_2S 在

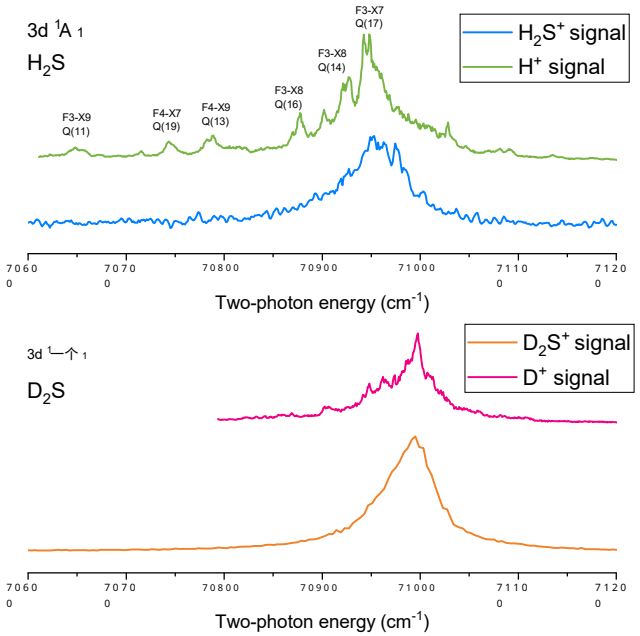

图1. 2+1 H_2S和D_2S母体分子的REMPI光谱，显示了本研究用于光解的 $3d\,^1A_1$电子激发态的双光子共振。除母体分子电离光谱外，还记录了H^+ 和D^+ 碎片离子信号，呈现出复杂结构。H^+ 光谱中观测到的共振暂定归属为H_2的EF-X跃迁。

S($^1D_2$)解离极限处的解离能经实验测定为 69935(25) cm^{-1} [38, 39]。研究表明，超过解离阈值的 1000 cm^{-1} 能量可使 H_2 形成能量最高达阈值以上 500 cm^{-1} 的准束缚共振 [30, 31]。已计算硫化氢同位素体的转动-振动能级 [40–42]，结果与实验值 [43, 44]吻合良好。

目前尚无D_2S和HDS解离能的实验值。参照 Boyarkin等人 [45]确定水同位素体键解离能的方法，对这些数值进行估算。解离能的同位素效应可用零点能（E_{ZP}）以及解离原子的有限质量修正之差 ΔE_{FM} 来表示。D_2S和HDS解离至S($^1D_2$)极限的解离能（D_0）估算如下：

$$\begin{aligned} D_0(D_2S) &= D_0(H_2S) + E_{ZP}(H_2S) - E_{ZP}(D_2S) \\ &\quad +2 \times (\Delta E_{FM}(H) - \Delta E_{FM}(D)), \\ D_0(HDS) &= D_0(H_2S) + E_{ZP}(H_2S) - E_{ZP}(HDS) \\ &\quad +(\Delta E_{FM}(H) - \Delta E_{FM}(D)), \end{aligned}$$

其中有限质量修正 ΔE_{FM} 分别约为 60 和 30 cm^{-1}，对应氢原子和氘原子。表I 列出了 E_{ZP} 各同位素体的数值以及估算的 D_0 对于

表 I. 相对于每种硫化氢同位素体的 S(^{1}氘$_2$) 极限的零点能（E_{ZP}）和解离能（D_0）。所有数值的单位均为 cm^{-1}。

物种	E_{ZP}	D_0	E_{excess}
H_2S	3287	69935[a]	1045
HDS	2844	70408	572
D_2S	2369	70883	97

[a]参考文献中的实验值 [38]。

HDS 和 D_2S。零点振动能的增加使氘代物种具有更高的解离能，因此超额能量 E_{excess}更低；这些能量由 70980 cm^{-1} 处的双光子能量与 D_0之差计算得出。这些估算值确定了光解产生的可观测准束缚共振的共振能量范围。

III. 实验步骤

此前已介绍了在分子氢中制备高激发态，以及采用双激光方案 [46] 和三激光方案 [27–29, 31]scheme 对 $F^1\Sigma_g^+$ - $X^1\Sigma_g^+$ 跃迁进行光谱学研究的实验配置。氢氘分子和 D_2 能级的测量采用简化的双激光方案，在光谱测量步骤中使用倍频光栅染料激光器（LIOPTEC）。实验采用反向传播光束构成无多普勒构型，激光带宽在紫外范围内约为 0.1 cm^{-1} 。氢氘分子和 D_2 的高激发转动振动态由紫外光解制备，并通过 F-X跃迁采用 2+1 REMPI 方案进行探测，无需使用专用电离激光器。聚焦的紫外脉冲采用反向传播几何构型，并与分子束及光解激光器在空间上重叠。该光谱激光器在 300 - 315 nm 范围内扫描。通过这种方式，探测了许多跃迁，使具有高 v'' 的 $X^1\Sigma_g^+$ 激发至 $F^1\Sigma_g^+(v'=0-2)$ 态，这些态也进一步记作 F0、F1 和 F2。

该双激光方案中光谱测量步骤的绝对频率校准，是将染料激光器基频波长下的可见光输出所产生的参考光谱，与 I_2 [47] 中多普勒展宽共振的线性吸收光谱进行直接比较而实现的。光谱激光器的紫外脉冲能量为每脉冲 1.5–2 mJ。为避免光解激光器产生交流斯塔克效应贡献，光谱激光器的脉冲相对于光解激光器的脉冲延迟 5 ns。尽管部分氢$_2$ 的测量采用了这一简化的双激光方案，但 F- 的部分测量

X 跃迁在 H_2 中通过更精密的三激光方案进行，采用窄带脉冲式——染料放大（PDA）系统，实现了最高精度 [28, 29, 31]。

实验在滞止压力为 2–3 bar 的纯 H_2S 和 D_2S 脉冲光束上进行。HDS 样品通过按 3.6∶1 的比例预先混合 H_2S 和 D_2S 制备。对于该反应的平衡常数

$$H_2S + D_2S \rightleftharpoons 2\ HDS$$

在室温下，[48]，生成了 H_2S : HDS : D_2S 比例为 3.6 : 1.0 : 0.28 的混合物。该混合物用于研究 HD 光谱。

通过多步激光光电离进行离子探测，并使用飞行时间质谱仪进行质量分析，再由带有荧光屏的微通道板进行探测，记录信号。对于 H_2, 的测量，为提供无直流电场的环境，离子光学系统在光谱激光器触发后延迟 80 ns 启动。两种离子 $m/z=1$ (H^+) 或 $m/z=2$ (H_2^+) 均被加速进入飞行时间管。对于 HD 和 D_2,, 光解过程产生的背景离子强于 F-X跃迁信号。因此，施加了极性相反、强度为 1.3 kV/cm 的直流电场，以去除光解过程产生的瞬发离子。在双色方案的精度范围内，所引起的直流斯塔克频移可以忽略。对于 HD 光谱，采用了 $m/z=2$(D^+ 或 H_2^+) 和 $m/z=3$ (HD^+) 的设置，此时分子共振会出现在两个通道中。

双颜色方案中 F-X 双光子跃迁频率校准的主要不确定度来自光谱激光引起的交流斯塔克效应。在三激光方案中，使用窄带PDA激光系统对若干 F-X 跃迁进行了研究，并开展强度依赖测量，再外推至零强度。

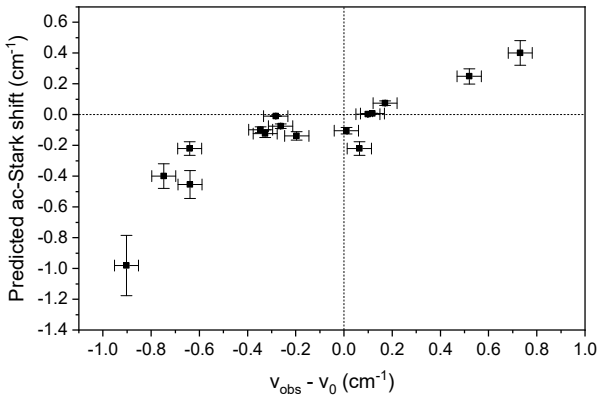

图 2。根据窄带 PDA 系统中测得的交流斯塔克斜率系数以及实验中使用的功率密度，预测低分辨率双色染料激光测量的交流斯塔克位移，并将其与涉及 PDA 系统的高分辨率实验中实际观测到的交流斯塔克位移进行比较。

后者的测量将 $2\times10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$的无场跃迁频率精度提高到 [27–29, 31]，即 60 MHz。下一节将展示氢$_2$ 中此类光谱的示例。对于氢$_2$ 的这组 16 项高分辨率测量，通过在不同强度下进行测量并外推至零强度，确定了交流斯塔克系数。在较低分辨率的双激光方案中，以 2 mJ/脉冲的激光能量对同一组 F-X谱线进行了重新测量。根据这些条件下测得的频率 ν_{obs} 相对于零强度值的偏移，确定了交流斯塔克位移 ν_0；同时，也根据测得的交流斯塔克斜率确定了预期的交流斯塔克位移。图2展示了观测值与预测值的对比结果，表明两者相符。考虑到不确定度，这种对应关系似乎呈线性；斜率偏离 1 可能归因于双激光和三激光方案的聚焦条件及光束几何略有不同。

这一结果为 F-X跃迁中的交流斯塔克效应确立了基准，可用于估算氢氘分子和氘$_2$ 光谱学所采用的简化双色方案中的不确定度。差值的均方根确定为 0.45 cm^{-1}。需要注意的是，在所有双色测量中，紫外光谱激光器的激光能量均限制为 ¡ 2 mJ/脉冲。计入与波长校准相关的较小不确定度后，数值为 0.5 cm^{-1}，由此确定了采用双色方案对所有同位素异构体进行测量时的实验不确定度。

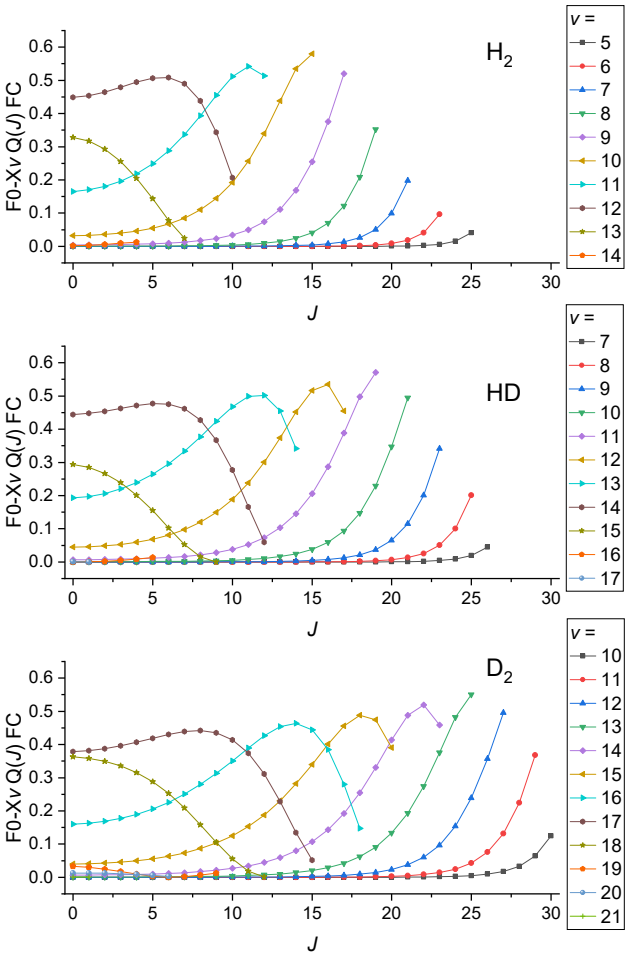

图 3. $F^1\Sigma_g^+$- $X^1\Sigma_g^+(0,\ v'')$ 在氢、氢氘分子和氘中的 Q支跃迁的计算弗兰克-康登因子。

IV. F-X双光子跃迁光谱学

本节介绍所推导出的氢同位素分子 $F^1\Sigma_g^+$ - $X^1\Sigma_g^+$ 系统中的双光子跃迁频率。双光子光谱中的谱线根据多项依据进行了归属。首先，信号通过共振增强多光子电离-飞行时间法检测，其中探测的对象为质量数为 2、3 和 4 的分子碎片离子（H_2^+、氢氘分子$^+$、氘$_2^+$），或质量数为 1 和 2 的原子碎片（H^+或氘$^+$）。

其次，将谱线强度与各种 F-X(v'，v'') 带的计算弗兰克-康登（FC）因子进行了比较。为此，计算了 F-X 系统中相关谱带的 FC 因子，涵盖三种同位素体的 Q支跃迁，并将其表示为转动量子数的函数 J。F-X(0，v'') 带振动级数的结果见图 3。

图4 展示了 $X^1\Sigma_g^+$ 态势能曲线的经典外转折点处波函数密度如何与 $F^1\Sigma_g^+$势阱中的密度重叠。振动波函数 X($v''=5-14$) 因而能够探测 F 外势阱，但这种微妙的重叠使 FC 因子强烈依赖于 J，因为经典外转折点会延伸至更大的核间距，

。因此，FC 因子随 J 增大而呈上升趋势。对于中等偏高的振动能级 v''，在 F_0-Xv'' 跃迁序列中，三种同位素体的 FC 因子均随转动量子数 J 增大而增加。对于较低的 J，X 态中这些中等偏高 v'' 的波函数与 F_0 态的波函数重叠较差，所得 FC 因子小于 10^{-5}。分析中舍弃了 Franck-Condon 因子小于 10^{-3} 的 Q支跃迁，因为它们可能与较弱的 S/O 侧支谱线混淆；在分子氢的 $EF^1\Sigma_g^+$-$X^1\Sigma_g^+$ 双光子跃迁中，已知这些侧支谱线远弱于主 Q 支谱线 [24]。

第三，采用了光谱中谱线之间的组合差。S/Q/O 谱线之间存在组合差，X 电子基态和 F 激发态的振动分裂之间也存在组合差。在分析中，H2SPECTRE 给出的 $X^1\Sigma_g^+(v,\ J)$ 电子基态能级能量 [49]，（精确到 10^{-3} cm^{-1}）被视为指认时的精确值。

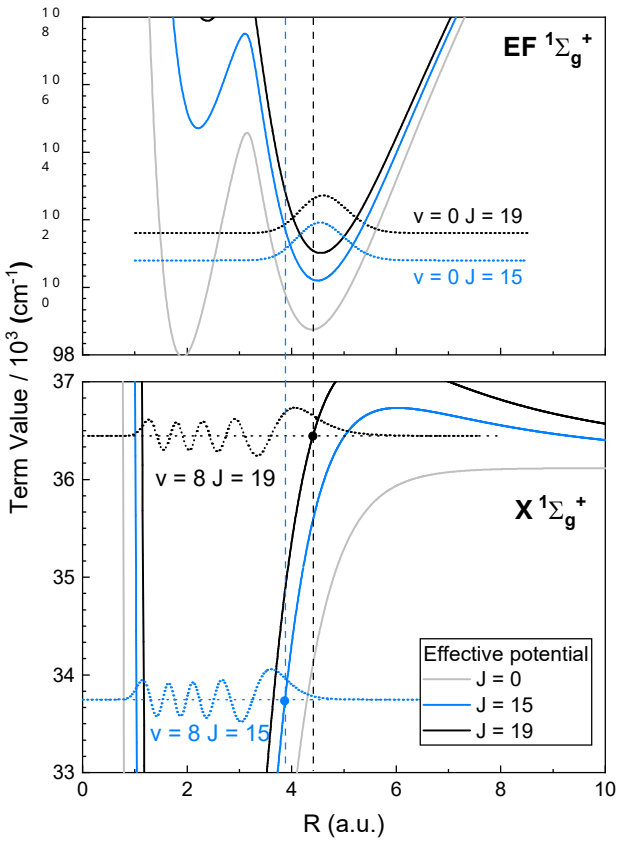

图 4. $X^1\Sigma_g^+$态和 $EF^1\Sigma_g^+$态在 $J = 0$、15、19 处的有效势能曲线，以及 $X^1\Sigma_g^+$态中 $v = 8$、$J = 15$、$v = 8$、$J = 19$ 和 $F^1\Sigma_g^+$ 态中 $v = 0$、$J = 15$ 和 $v = 0$、$J = 19$ 的径向波函数。圆点表示 $X^1\Sigma_g^+$态中 $v = 8$、$J = 15$（蓝色）和 $v = 8$、$J = 19$（黑色）的外侧经典转向点。

作为第四项依据，$F^1\Sigma_g^+$转动振动态的能级能量通过包含非绝热效应的从头算方法计算得出。这些计算采用了近期公布的分子氢激发态改进版玻恩-奥本海默势能曲线 [50]。计算方法和结果将在第 VI 节介绍。此外，还采用了多通道量子亏损理论（MQDT）计算 [9]，并将其与实验结果进行比较。

在少数几个例子中，研究人员使用独立的光电离激光器记录自电离光谱，以确定F-X双光子跃迁的转动量子数。此前已有一些例子报道 [27–29, 31]。然而，这种附加方法仅适用于三色方案，而且耗时过长，不适合用于大量谱线。

表II. F-X 系统中 H_2 的实验测定双光子跃迁频率，不确定度列于括号内。交流斯塔克斜率系数的单位为 cm^{-1}/mJ。

跃迁	ν_0	交流斯塔克系数
F0-X7 Q(21)	65441.358(1)	0.12
F0-X8 Q(19)	65157.941(2)	-0.06
F0-X8 S(19)	65619.860(1)	0.00
F0-X8 O(19)	64734.810(1)	-0.23
F0-X9 Q(17)	64837.297(2)	-0.20
F0-X10 Q(15)	64493.240 (1)	0.20
F0-X8 Q(17)	66044.705(1)	0.00
F0-X9 Q(15)	65571.906(2)	-0.49
F0-X9 S(15)	65954.451 (1)	-0.05
F0-X13 Q(5)	63771.984(2)	-0.05
F0-X13 Q(3)	63905.931(2)	-0.11
F0-X13 Q(1)	63993.792(2)	-0.07
F0-X12 Q(4)	64781.678(1)	-0.11
F1-X13 Q(0)	65207.533(5)	-0.00
F1-X13 Q(1)	65188.589(5)	0.04
F1-X13 Q(2)	65151.813(5)	-0.04

A. H_2

此前的出版物中展示了H_2 中$F^1\Sigma_g^+$-$X^1\Sigma_g^+$系统的 2+1 REMPI光谱的若干部分 [29, 31]。观测到的大多数共振集中在64 400 - 65 200 cm^{-1}之间，涵盖了从X12、X13和X14能级到F0和F1上能级的激发范围。在H_2^+ 离子光谱中观测到的几乎所有跃迁，也都通过H^+ 探测到了。

在图 5 中，展示了通过双激光方案测量的F-X双光子跃迁概览光谱，区域为64 700 - 65 600 cm^{-1}。其中标出了三条谱线，它们均起源于同一个X(v =8，$J = 19$)基态能级。指认直接提供了F0能级中转动能级之间能量间隔的信息。在F(v')-X(v'')系统中，通过测量H_2 离子光谱，观测并指认了总计113条谱线；此外，通过H^+ 离子探测观测到44条谱线。总计指认了118个独立跃迁，分别对应从X($^+_2$)能级激发至F($v'' = 6 - 14$)能级。其中，观测到32个和10个跃迁，分别探测了F1和F2激发振动态。由于所采用的光谱激光器扫描范围有限，对这些量子态的覆盖也受到限制。

图 5下方的面板展示了采用三激光方案记录的两条高分辨率谱线；该方案在光谱测量步骤中使用了窄带PDA系统。通过这一高分辨率方案获得的结果列于表 II。对于所列谱线，通过在不同强度下进行测量，对交流斯塔克位移进行了定量分析，从而确定了交流斯塔克斜率系数，如图 5的插图所示。提取的系数值作为实验参数列于表中，单位为 cm^{-1}/mJ。原则上，这些值可以

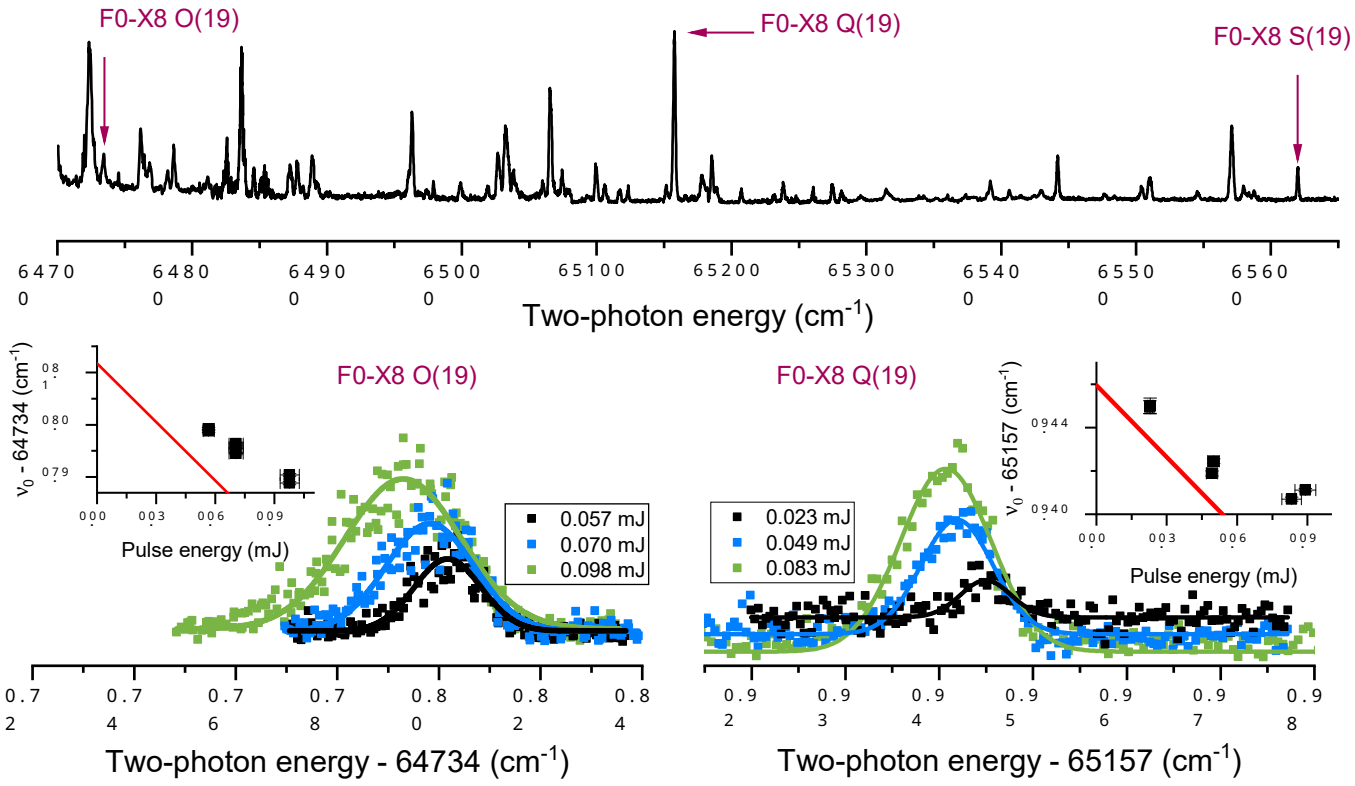

图5。通过光解 H_2 生成的 H_2S 中 F-X双光子跃迁的光谱。上图：采用双色方案，通过 $^1\Sigma_g^+$ v = REMPI 记录的低分辨率概览光谱。这里观察到了从 X，到 F态的全部三种双光子允许跃迁。下图：采用三色方案记录的高分辨率 F-X双光子跃迁光谱，其中还进行了交流斯塔克分析，并将光谱激光器的强度外推至零。

换算为以 MHz per MW/cm^2, 表示的交流斯塔克位移功率密度，但考虑到焦斑尺寸存在较大的不确定性，因此不进行此类换算，交流斯塔克斜率系数仅以实测单位 cm^{-1}/mJ 给出。图5 中数据点的规律性表明，相对值具有令人信服的一致性。

不同谱线的交流斯塔克斜率系数似乎既有正值，也有负值。这些系数反映了氢分子的整体能级结构，因为它们涉及分子氢所有量子能级之间的场诱导耦合 [27]。因此，交流斯塔克效应可被视为分子量子能级结构的高阶矩。目前尚未建立关于这些交流斯塔克位移和斜率系数的定量理论。若能建立这样一种理论，并通过实验参数加以检验，将有助于了解氢分子的动态极化率 [27]。文献中数十年来都报道了交流斯塔克斜率系数的数值，其中许多研究聚焦于氢中的 EF-X双光子跃迁 $_2$ [27, 46, 51–54]。所有所得数值均为每 MW/cm^2，几 MHz 的量级，但看起来呈随机分布。本文汇集的大量数据集关于斜率系数的数据或可用于对这一现象的未来理论进行基准检验。

此前的研究中 [30, 31], 通过 F_0-X跃迁，在 X 基态势能面上观察到了五个准束缚共振：(v, J) = (11,13)、(10,15)、(9,17)、(8,19)、(7,21)。在本研究的双色光谱中，除了 (11,13) 以外的四个准束缚共振，再次在 F_0-X 和 F_1-X Q支跃迁中均被观察到。(11,13) 准束缚共振未出现在双色光谱中，可能是因为其寿命较短，仅为 1.6 ns。本研究通过 65678.80 cm 处的 F_0-X_6 Q(23)跃迁，发现了另一个准束缚共振 (6,23)$^{-1}$，如图6所示。计算得到的 (6,23) 共振超额能量为 767.79 cm^{-1}，其寿命约为 30 μs [55]。如第II节所述，从能量上看，光解 H_2S 时，(6,23) 易于在 281.8 纳米下生成。通过与 F_0-X_7 S(21) 跃迁的组合差，(7,21) 与 (6,23) 之间的基态间隔为 261.15 cm^{-1}，而计算值为 261.86 cm^{-1}。

低分辨率 $F^1\Sigma_g^+X^1\Sigma_g^+$在 H_2 中的双光子跃迁频率的大量数据列于附录 XI 中。对于这些数据，主要不确定性来自对交流斯塔克效应的估算。

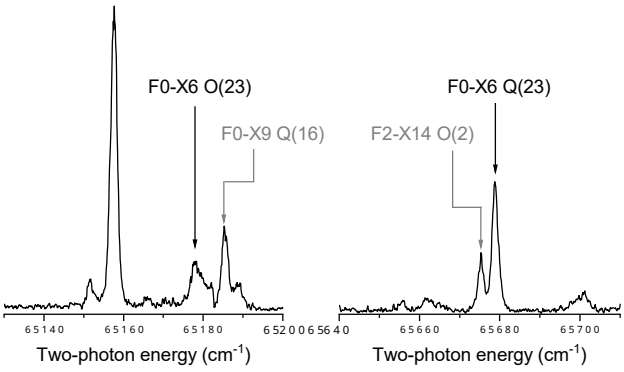

图 6. 通过 F0-X6 Q(23) 和较弱的 F0-X6 O(23) 双光子跃迁激发，观测到准束缚共振 X(v,J)=(6,23)，并采用 H^+ 离子探测。

B. 氢氘分子

使用 H_2S/HDS/D_2S 气体预混物作为分子束的前体，记录了氢氘分子的光谱。通过检测 H^+、D^+ 和 HD^+ 信号，记录了 $F^1\Sigma_g^+$ - $X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的 (2+1) REMPI 光谱。H^+ 检测到的光谱受到来自气体混合物中 H_2 产生的 (2+1) REMPI 信号的淹没，该混合物含有超过 70% 的 H_2S。$m/z = 2$信号由来自 H_2 的 H_2^+离子，以及来自 HD 或 D_2的 D^+ 产生。幸运的是，在当前扫描范围内，来自 H_2 的这些 H_2^+信号很少；而来自 D_2 的 D^+ 信号强度较低，因为前体混合物仅含有 5% 的 D_2S。为分析氢氘分子 (2+1) REMPI 光谱中的 F-X 共振，分别在离子质量分析器设为 $m/z = 2$ （探测 D^+ 和 H_2^+离子）和 $m/z = 3$ （探测 HD^+）时进行单独扫描。与 H_2S 的情况不同，光解过程中检测到了较大的非共振背景离子信号。为减弱这一影响并提高 HD 光谱的信噪比，施加了 1.3 kV/cm 的直流电场以移除瞬发离子。

图7 展示了扫描范围为 63 800 - 64 800 cm^{-1} 下的氢氘分子光谱，包括 $m/z = 2$ 和 $m/z = 3$ 离子迹线。在 $m/z = 2$处探测到的许多跃迁可归属于氢$_2$ ，如上图所示，而相当一部分谱线则归属于氢氘分子共振。对于氢氘分子，主要识别出 F0-X13、F0-X14 和 F1-X15 带。通过氘$^+$ 和氢氘分子$^+$ 离子光谱，分别观测并归属了氢氘分子 F-X跃迁中的 97 条和 108 条谱线。总共标记了 129 个从 X($v'' = 7-17$) 能级到 F($v' = 0-3$) 能级的独立跃迁。与氢$_2$, 的情况类似，大多数跃迁被归属为 F0-X，共观测到 91 条谱线。由于光谱激光扫描范围有限，且与 F0-X 和 F1-X 系统相比 Franck-Condon因子较小，仅归属了 10 个通往 F($v' = 2$,3) 能级的跃迁。补全的氢氘分子跃迁频率列表见附录中的表XII。

C. 氘$_2$

尽管光解时使用了纯 D_2S 作前体，D_2 光谱的质量仍不及其他同位素体。研究发现，D_2S 的光解会产生大量瞬发离子。施加极性相反的直流电场后，这些离子虽有一部分被去除，但残余背景仍会降低 D_2的 (2+1) REMPI 信号灵敏度。光谱激光器的扫描范围还涵盖了母体分子 D_2S 的若干吸收带，例如 315 nm 处的 $4p\ ^1A_2$ 带，以及 302 nm 和 310 nm 处的振电子带。因此，光谱激光器也会引发光解并产生各种碎片离子。降低光谱激光器的脉冲能量并不可行，因为这样会使 D_2 的 2+1 REMPI 信号大幅降低信噪比。

图 8 展示了氘$_2$ 分子在 64 650–65 750 cm^{-1}光谱范围内的 F-X双光子跃迁光谱。进行了三次不同的记录。当解离激光设为 $\lambda_{UV} = 281.8$nm 时，在氘$^+$ 信号通道（$m/z = 2$）中探测到许多共振。该光谱显示了谱系 F0-X(v')，对应 $v' = 15-17$。在氘$_2^+$通道（$m/z = 4$）中探测时，在此能量范围内仅观察到少数明显的共振。

通过氘$^+$ 离子探测共观察到 93 条谱线，通过氘$_2^+$ 离子探测观察到 39 条谱线。总共将 112 个独立跃迁指认为 F-X双光子跃迁，它们结合了 X($v'' = 10-20$) 基态能级和 F($v' = 0-4$) 激发态能级。由于氘$_2$的转动惯量较大，其测量光谱看起来比氢$_2$ 和氢氘分子的光谱更密集。在信噪比较低且观察到未分辨谱带的区域，这种密集程度限制了跃迁的指认。通过氘$_2^+$ 探测到的谱线分布不规则，这可能表明电离步骤具有决定性影响：在双色方案中，只有当电离步骤与从 F 态到某个自电离共振的跃迁相匹配时，部分随机谱线的信号才会增强。

在第三个光谱中，光解激光器调至$\lambda_{UV} = 259.9$ 纳米，而离子探测则保持在 D_2^+ 通道。光谱中重现了在 $\lambda_{UV} = 281.8$ 纳米光解时的一些强跃迁，同时还出现了一些探测 F_2-X_{20} 谱带中谱线的额外共振。

根据表 I，估算的 E_{excess} 用于光解 D_2S 的数值在 281.8 纳米时约为 97 cm^{-1}，这限制了可能形成的准束缚共振数量。在本研究中，观测到四个准束缚共振（v, J） = (13,24)、(15,20)、(16,18) 和 (17,15)，其共振能量分别约为 190、164、179 和 31 cm^{-1}。(15,20) 和 (17,15) 共振

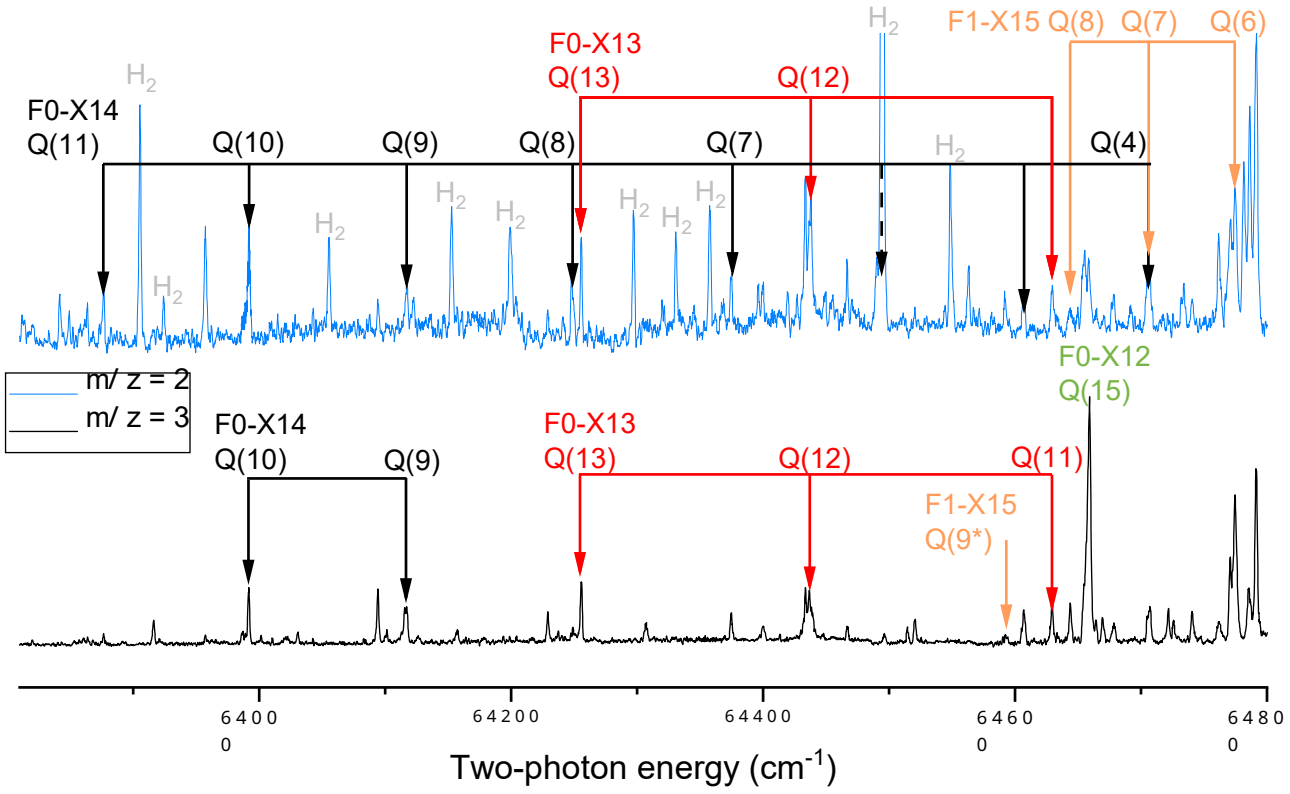

图7. 在光解前加入 H_2S/HDS/D_2S 预混合物，采用双色激光方案记录的氢氘分子光碎片 F-X 系统双光子光谱概览。上图为 $m/z = 2$ (D^+ 和 H_2^+ 检测的光谱；下图为 $m/z = 3$ 检测的光谱（HD^+）。

表III. 氢中 F0和F1态推导的实验能级$_2$ 使用 PDA激光系统在高分辨率装置中测量。并与傅里叶变换发射光谱数据进行比较 [22], 多通道量子缺陷理论计算结果 [9] 以及本研究的非绝热计算结果。所有数值单位为 cm^{-1}。

	J	Exp.	傅里叶变换 [22]	多通道量子亏损理论 [9]	NA
F0	0	99363.805(5)	99363.8875(4)	99365.22	99363.50
	1	99376.044(4)	99376.0474(4)	99377.46	99375.75
	2	99400.504(4)	99400。512(1)	99401.92	99400.24
	3	99437.160(4)	99437。1665(5)	99438.57	99436.94
	4	99485.964(4)	99485.971(3)	99487.37	99485.79
	5	99546.859(5)	99546.868(1)	99548.26	99546.76
	6	99619.784(6)	–	99621.16	99619.75
	7	99704.622(3)	–	99706.04	99704.68
	9	99909.63(2)	–	99911.06	99909.93
	11	100160.993(5)	–	100162.41	100161.54
	13	100457.50(2)	–	100458.95	100458.33
	15	100797。766(4)	–	100799.23	100798.94
	17	101180。310(4)	–	101181.92	101181.84
	19	101603.441(5)	–	101604.93	101605.35
	21	102065.360(4)	–	–	102067.66
F1	0	100558.853(5)	100558.851(1)	100563.13	100558.95
	1	100570.841(5)	100570。843(3)	100575.13	100570.58
	2	100594.800(5)	100594.8070(6)	100599.11	100594.57
	4	100678.50(2)	100678。510(1)	100682.87	100678.37

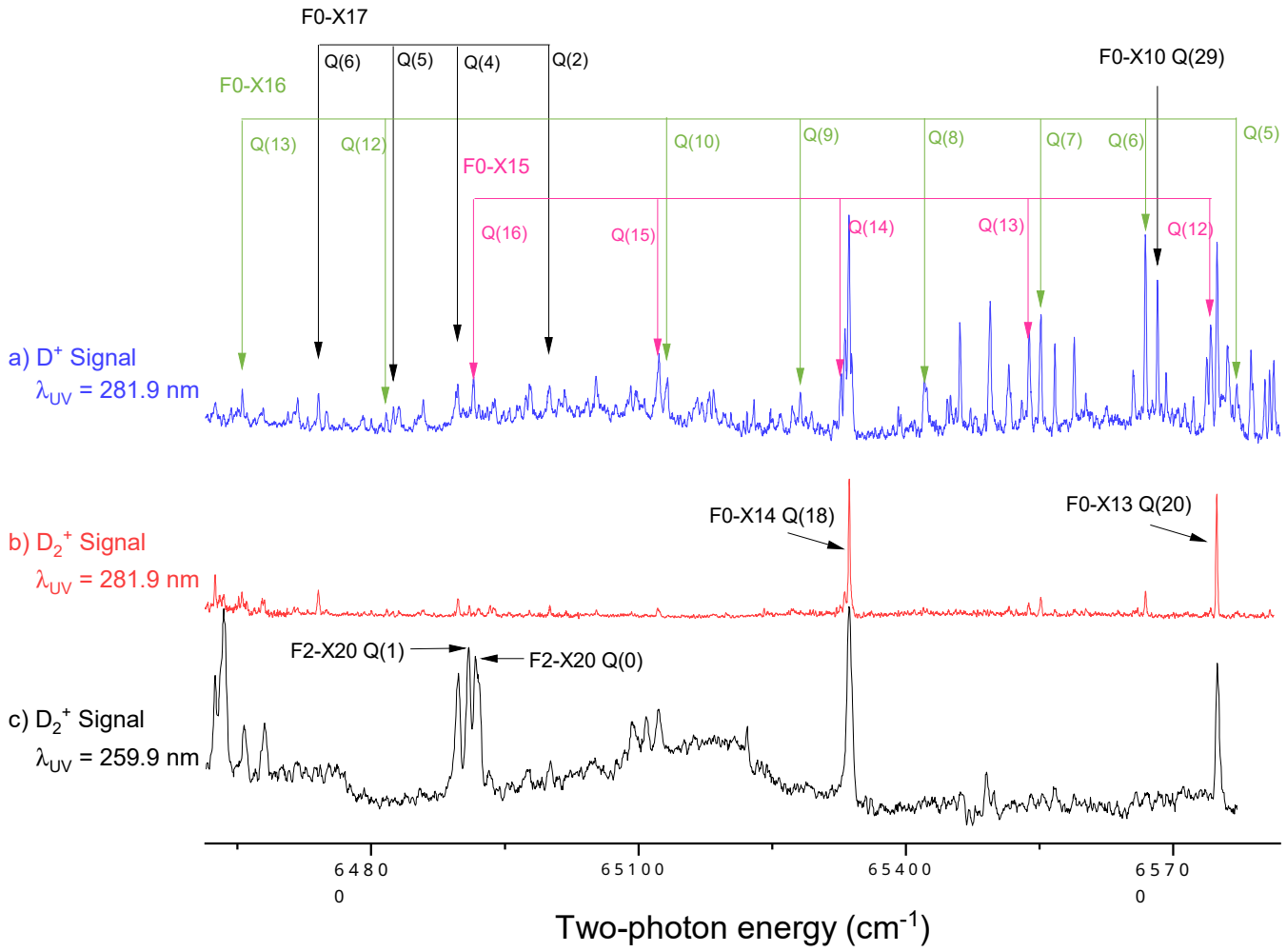

图8. 在不同光解波长和碎片离子探测条件下，对 D_2 S 进行光解时，F-X 系统中 D_2 共振的概览光谱，如图所示。

通过 Q支跃迁观察到共振，分别为 F_0-X_{15} Q(20)（64181.15 cm^{-1}）、F_1-X_{17} Q(15)（64624.84 cm^{-1}）和 F_2-X_{17} Q(15)（66507.91 cm^{-1}）。然而，(13,24) 和 (16,18) 仅通过 S-/O支跃迁观察到。在四个准束缚共振中，只有 (17,15) 的共振能量低于 DE_{excess} S 光解的2。D E_{excess} S 光解的估计2的不确定度为 25 cm^{-1}，其不确定度受实验测定的 H_2S 解离能限制。在 259.9纳米下对 D_2S 进行光解的测量中，$E_{\mathrm{excess}} > 6000$ cm^{-1}处的 F_1-X_{17} Q(15) 跃迁出现在光谱中。然而，仍需进一步证据来确认这些跃迁的正确指认。

D_2 的 F-X 系统中观测到的双光子跃迁频率列于附录的XIII表中。

V. F能级能量

相对于 $X^1\Sigma_g^+(v=0, J=0)$ 基态能级，$F^1\Sigma_g^+$外势阱转振能级的项值可通过将目前测得的双光子跃迁频率加到 $X^1\Sigma_g^+$ 转振能级 [35, 36]的计算项值上得出。此过程中，对探测 $F^1\Sigma_g^+$态中同一上能级的所有已校准双光子谱线进行统计加权平均。确定 E0 - E3 内势阱态中高转动态（最高至 19 [9]）能级能量时，也采用了类似方法。X(v, J) 基态能级的精度约为10^{-3} cm^{-1}；对于某些低 v 和 J 的能级，精度甚至高达 10^{-5} cm^{-1} [56, 57]。通过测量 $v''=13, 14$ [29] 的组合差，对最高 X(v) 能级的精度进行了实验检验。

表III列出了由此推导出的 $F^1\Sigma_g^+$ 态在 H_2 中通过精确的三激光

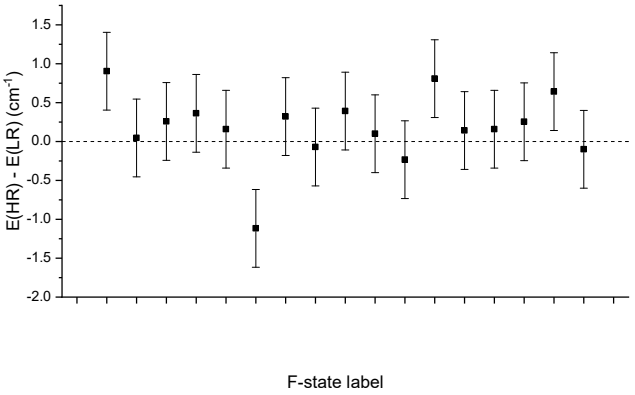

图 9. 通过高分辨率装置测得的 H_2 中 $F^1\Sigma_g^+$ 态能级所推导能级能量的差异，所得结果为 E(HR)；以及通过低分辨率双色装置测得的结果，所得数值为 E(LR)。

实验获得的项值，这些实验在光谱学步骤中采用了窄带 PDA 系统，同时还对交流斯塔克效应进行了定量处理。对于 F0 和转动量子数 J =0 − 21，在低 J 以及更高的 J 能级中属于奇数 J 能级的正交氢$_2$，确定了如此高精度的数值。此外，还为 F1 的低J 值确定了四个项值。表 III 还将这些结果与通过傅里叶变换发射研究确定的 F0 和 F1 能级实验能量进行了比较，[22] 并与针对相同能级的多通道量子亏损理论（MQDT）计算结果进行了比较 [54]，直至J = 19。与傅里叶变换发射数据结果的差异 [22]均小于 0.01 cm^{-1}，处于综合精度范围内；但 F0(J = 0) 能级除外，其差异要大得多，达到 0.08 cm^{-1}。

除了从基于三色 PDA 的测量中提取的高精度数据外，还利用低分辨率双色激光测量推导出了 F0 和 F1 态中一些缺失的转振能级以及 F2 的能级。这些结果列于表IV 中。F 能级的能量通过对 F-X 系统中多条谱线的测量结果取平均获得。对于其中的 16 个能级，将通过高分辨率三色方案获得的 F 能级能量结果与通过低分辨率双色激光激发方案获得的结果进行了比较。如图 9所示，偏差再次在统计上落入 1σ 0.5 cm^{-1}的不确定度范围内。这证明双色激光方案能够以 0.5 cm^{-1}的精度获得 F 能级能量。这也为 HD 和 D_2 同位素异构体中的 F 能级设定了标准不确定度。

$F^1\Sigma_g^+$ 在氢氘分子中的能级能量的类似结果列于表V，其中 F0 能级组的观测范围截至 J = 26；表VI 列出 F1 能级组截至 J = 22的结果，而表VII 则列出与 F2 和 F3 有关的其他一些能级已列出。

表 IV. 通过精度较低的双激光方案测得的氢$_2$ 中 F0、F1 和 F2 态的推导的实验能级。能级能量的精度为 0.5 cm^{-1}，主要受（估算的）交流斯塔克效应限制。本文的非绝热计算结果与多通道量子亏损理论计算结果 [9]进行了比较。所有数值的单位均为 cm^{-1}。

态	J	Exp.	NA. Calc.	多通道量子亏损理论 [9]
F0	8	99801。2(5)	99801.44	99802.69
	10	100029.4(5)	100030.01	100031.02
	12	100303。9(5)	100304.37	100305.16
	14	100622.4(5)	100623.25	100623.71
	16	100984.0(5)	100985.21	100985.51
	18	101386。2(5)	101388.63	101388.55
	20	101829.5(5)	101831.78	–
	23	102564。3(5)	102566.84	–
F1	3	100629.8(5)	100630.52	100635.04
	5	100737。5(5)	100738.06	100742.53
	6[a]	100811.6(5)	100809.51	100813.97
	7	100892.2(5)	100892.66	100897.02
	8	100986.8(5)	100987.29	100991.72
	9	101093.5(5)	101093.39	101097.75
	10	101210。7(5)	101210.78	101215.08
	12	101477.7(5)	101478.82	101483.13
	13	101628。4(5)	101629.14	101633.31
	14	101789。0(5)	101790.09	101794.16
	15	101960.1(5)	101961.46	101965.41
	16	102141.8(5)	102143.06	102147.13
	17	102333.1(5)	102334.68	102338.46
	19	102745。1(5)	102747.07	102750.68
	21	103194。4(5)	103196.79	–
F2	0	101698。5(5)	101698.74	101703.92
	1	101710.9(5)	101710.65	101715.79
	2	101734.6(5)	101734.87	101739.80
	3	101768.4(5)	101768.45	101773.47
	5	101874.3(5)	101874.84	101879.68
	6	101943。2(5)	101945.09	101949.82
	7	102026。8(5)	102026.74	102031.26
	9	102224。7(5)	102223.76	102227.83
	11	102465.0(5)	102464.72	102468.22

[a] 暂定归属

实验值 $F^1\Sigma_g^+$能级能量的实验结果$_2$ 列于表VIII，其中 F0 能级组的观测范围截至 J = 29；表IX 列出 F1 能级组的结果，其观测范围也截至 J = 29；表X 则列出与 F2 、 F3 和 F4 能级组有关的一些能级。

VI. 非绝热计算

为协助指认 2+1 REMPI 光谱中的 F-X 系统，除采用 H2SPECTRE 程序套件 [35, 49]基于非绝热微扰理论（NAPT）提供的高度精确的 $X^1\Sigma_g^+$ 基态能级数据外，还采用了 $F^1\Sigma_g^+$ 转振能级能量的理论计算。后者的精度达到 10^{-3} cm^{-1}，就与本文

表 V. 本研究测得的氢氘分子 F0 态的推导实验能级。并与当前的非绝热计算进行比较。

态	J	Exp.	NA. Calc.
F0	0	99577.5(5)	99576.54
	1	99586。4(5)	99585.74
	2	99604。3(5)	99604.15
	3	99632.1(5)	99631.73
	4	99668。8(5)	99668.47
	5	99714。0(5)	99714.35
	6	99769。7(5)	99769.28
	7	99833.2(5)	99833.26
	8	99907.4(5)	99906.21
	9	99987。9(5)	99988.06
	10	100078.5(5)	100078.75
	11	100178。1(5)	100178.20
	12	100286。4(5)	100286.31
	13	100402。9(5)	100402.99
	14	100527。5(5)	100528.14
	15	100661。1(5)	100661.66
	16	100803.0(5)	100803.42
	17	100953.5(5)	100953.31
	18	101110。5(5)	101111.21
	19	101276.0(5)	101276.98
	20	101449。4(5)	101450.48
	21	101630.6(5)	101631.58
	22	101818.5(5)	101820.14
	23	102014.9(5)	102015.99
	24	102217。4(5)	102218.98
	26	102643。1(5)	102645.78

表 VI. 本研究测得的氢氘分子中 F1 态的推导实验能级。并与当前的非绝热计算值进行比较。

态	J	Exp.	NA. Calc.
F1	2	100645。7(5)	100645.39
	3	100673。1(5)	100672.47
	4[a]	100706.0(5)	100708.55
	5	100753.9(5)	100753.57
	6	100807。5(5)	100807.50
	7	100870.9(5)	100870.28
	8	100942.6(5)	100941.86
	9	101022.1(5)	101022.16
	12	101314。9(5)	101314.57
	13	101429。1(5)	101428.90
	14	101552.9(5)	101551.50
	15	101681。6(5)	101682.25
	16	101821.1(5)	101821.03
	17	101967.4(5)	101967.72
	18	102123。3(5)	102122.19
	19	102283。9(5)	102284.31
	22	102816。3(5)	102815.11

[a] 暂定归属

实验数据。

激发态能级能量的从头计算精度尚未达到基态计算的同等水平。然而，曾在前Born-Oppenheimer框架下进行过极为精确的计算，其中考虑了相对论效应和

表 VII. 本研究测得的氢氘分子 F2 和 F3 态推导的实验能级。并与当前的非绝热计算进行了比较。

态	J	Exp.	NA. Calc.
F2	4	101707。9(5)	101708.55
	5	101753。0(5)	101753.57
	7	101868。3(5)	101867.56
	8	101937。5(5)	101937.25
	10	102102。9(5)	102103.56
	14	102534。9(5)	102535.81
	16	102799。9(5)	102800.02
F3	0	102579.7(5)	102577.10
	1	102586.7(5)	102585.94

表 VIII。本文测得的氘中 F0 态的推导的实验能级。将其与本文的非绝热计算结果以及傅里叶变换发射研究 [23] 的结果进行了比较。

态	J	Exp.	NA. Calc.	Ref. [23].
F0	1	99835.2(5)	99834.96	99835。190(5)
	2	99846。6(5)	99847.26	99847.581(5)
	4	99890.1(5)	99890.27	99890.577(5)
	5	99921.4(5)	99920.96	99921.241(5)
	6	99958.1(5)	99957.73	
	7	99999。9(5)	100000.60	
	8	100049.7(5)	100049.50	
	9	100104.1(5)	100104.42	
	10	100165。0(5)	100165.33	
	11	100231。9(5)	100232.19	
	12	100305。4(5)	100304.96	
	13	100384.0(5)	100383.60	
	14	100466.5(5)	100468.06	
	15	100558.9(5)	100558.29	
	16	100653.5(5)	100654.24	
	17	100755.7(5)	100755.86	
	18	100862。9(5)	100863.08	
	19	100975。4(5)	100975.84	
	20	101093。7(5)	101094.10	
	21	101217。9(5)	101217.77	
	22	101347。6(5)	101346.78	
	23	101481。2(5)	101481.07	
	24[a]	101618.7(5)	101620.57	
	26	101915.7(5)	101914.87	
	27	102068。8(5)	102069.51	
	29	102392。3(5)	102393.38	

[a] 暂定归属

高阶量子电动力学修正，所得结果与$E^1\Sigma_g^+$ 内势阱态 [58] 中 $J \leq 5$ 能级的实验值高度吻合，偏差在0.001 cm^{-1} 以内。Dressler课题组此前曾在非绝热框架下计算出精确的能级能量 [4, 33]。这些计算的精度达到亚cm^{-1} 级，并涵盖了$F^1\Sigma_g^+$ 外势阱中的能级，但结果仅限于较低的J 值。

采用另一种方案，沿用多通道量子亏损理论（MQDT）的方法，所报道的 H_2 [9] $E^1\Sigma_g^+$ 内势阱能级的精度达到了数 cm^{-1} 。比较

表IX. 氘中 F1 态的推导的实验能级$_2$ 在本研究中测得。将其与当前的非绝热计算以及傅里叶变换发射研究的结果进行比较 [23]。

态	J	Exp.	NA. Calc.	Ref. [23].
F1	0	100687。3(5)	100685.92	100686.239(5)
	2	100703。5(5)	100704.10	100704.409(5)
	3	100721.1(5)	100722.28	100722.567(5)
	4	100746。9(5)	100746.46	100746.741(5)
	5	100777。1(5)	100776.68	100776。969(5)
	6	100812。3(5)	100812.90	100814.897(10)
	7	100856.0(5)	100855.10	
	8	100903。4(5)	100903.24	
	10	101016.7(5)	101017.27	
	11	101082。7(5)	101083.07	
	12	101155。0(5)	101154.68	
	13	101231。8(5)	101232.05	
	14	101313。4(5)	101315.13	
	15	101403.9(5)	101403.87	
	16	101498.8(5)	101498.23	
	17	101598。6(5)	101598.13	
	19	101813.0(5)	101814.36	
	20	101930。1(5)	101930.55	
	21	102051.9(5)	102052.03	
	22	102179.0(5)	102178.74	
	23	102310.0(5)	102310.61	
	24	102447。2(5)	102447.55	
	26	102735.5(5)	102736.36	
	29	103204.8(5)	103205.68	

表 X. 本研究测得的氘中 F2、F3 和 F4 态的推导的实验能级。将其与本研究的非绝热计算值以及傅里叶变换发射研究 [23] 的结果进行了比较。

态	J	Exp.	NA. Calc.	Ref. [23].
F2	0	101515.1(5)	101515.76	101516.074(5)
	2	101534.3(5)	101533.69	101533.990(5)
	3	101549.1(5)	101551.60	101551.890(2)
	4	101575。4(5)	101575.46	101575.746(2)
	5	101604。1(5)	101605.60	101605。675(2)
	11	101907.9(5)	101907.22	
	12	101978.1(5)	101977.75	
	15	102225.6(5)	102223.10	
F3	8	102529.5(5)	102529.72	
F4	7	103254.7(5)	103254.90	

与本研究对 F能级能量的精确测定结果可知，对于最高至 $J = 13$ 的 F0能级，MQDT 计算值均高出 1。4 cm^{-1}，且平滑地增加至高出 1.6 cm^{-1} ，位于$J = 19$。对于 F1 的低J 能级，MQDT 计算值始终高出 4.3 cm^{-1}。图 展示了这些与 H_2 10 的 MQDT 结果比较。

针对本研究的指认与分析，我们对EF$^1\Sigma_g^+$ 双势阱态的转动-振动能级进行了从头算计算。我们采用参考文献 [33] 中所述的耦合通道方法，该方法纳入了前五个激发$^1\Sigma_g^+$态。利用Wolniewicz及其同事最初获得的从头算数据，可以重现EF($v < 6$, $J = 0 - 5$)态的项值。

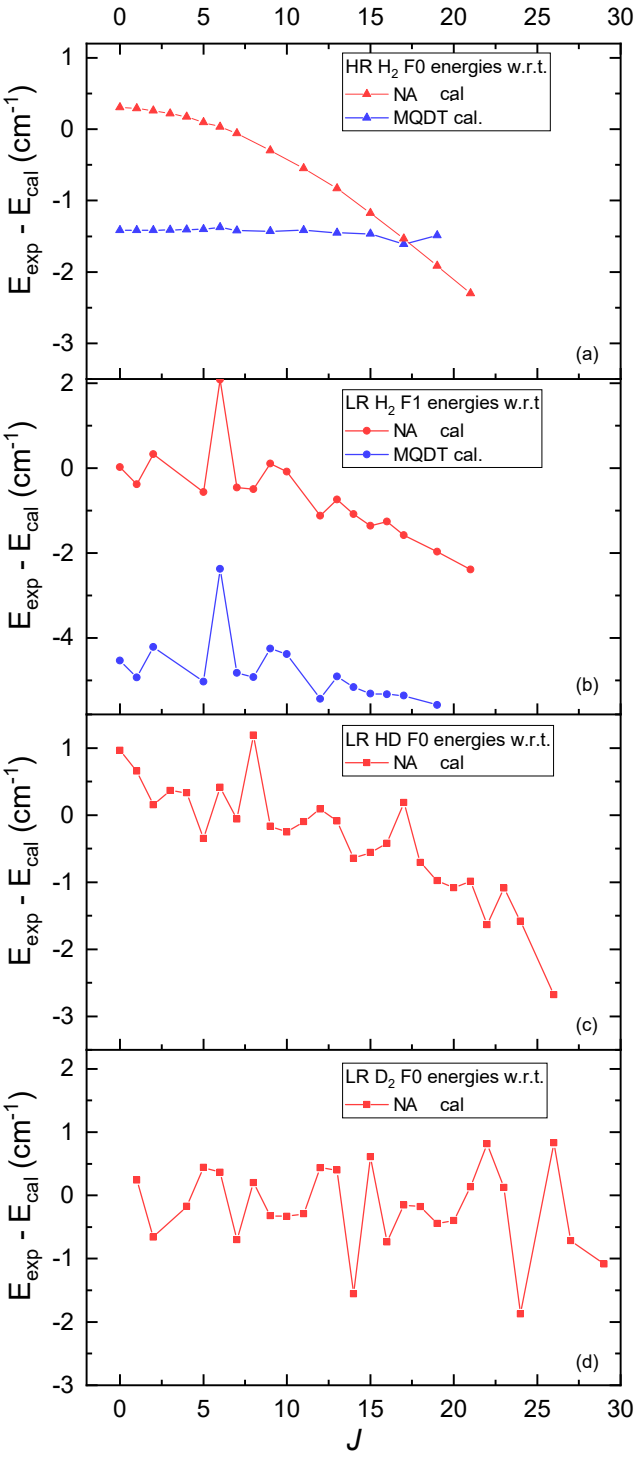

图1 10. 将不同氢同位素分子中实验测定的能级能量与计算值进行比较。(a) 通过采用三激光方案的高分辨率（HR）装置获得的 H_2 中 F0 能级实验值，与本研究的非绝热计算值及多通道量子亏损理论计算值 [9]进行比较；(b) 通过采用双色激光方案的低分辨率装置获得的 H_2 中 F1 能级实验值，与非绝热计算值和多通道量子亏损理论计算值进行比较；HD (c) 和 D_2 (d) 中的 F0 能级实验值与非绝热计算值进行比较。

这些数据包括玻恩-奥本海默势能曲线、绝热修正和同质电子耦合函数 [4]。本文给出的项值采用了Silkowski及其同事计算的、更精确的玻恩-奥本海默势能曲线 [50] ，使能量降低了约1 cm^{-1}。由于缺乏关于 $^1\Pi_g^+$ EF $\langle ^1\Pi_g^+|L^+|$态的从头算数据，忽略了EF态与激发态之间的异质耦合〉。考虑到EF态具有2sσ 特征，且纯进动模型仅预测3dσ-3dπ之间存在混合，这一处理似乎是合理的。对于振动激发较低的外势阱F能级，预计不会有显著的3d特征；纳入GK-I异质耦合的测试计算表明，即使在 $^{-1}$ 的氢 $J = 23$ 中，能量偏移也低于0.1 cm_2。E($v = 0$)的相对论修正和量子电动力学修正约为0.1 cm^{-1} [58] ，因此在本研究中将其忽略。

这些计算结果列于各表中，其中包含氢的 F 能级实验数据$_2$（表III 和IV）、氢氘分子（表V、VI和VII）以及氘$_2$ （表VIII、IX和X）。

F$^1\Sigma_g^+$外势阱态的能级能量计算值，可与根据实验指认的能级能量进行比较。为此，图10 比较了针对氢$_2$两组数据得到的实验值和理论值。第一幅图显示，在 F0 转动流形的高分辨率数据中，多通道量子亏损理论（MQDT）结果存在恒定偏移，而本研究的非绝热计算结果则随 J逐渐增大。曲线平滑表明不存在应解释为错误指认的离群值。

图10 第二幅图展示了从低分辨率光谱中获得的 F1 能级组数据。非绝热计算中，F1($J = 6$) 能级存在一个离群值，偏差约为 2 cm^{-1}，而其他所有偏差均平滑地呈现递减趋势，从较低 J 处开始，直至在$^{-1}$ 时达到 -3.6 cm $J = 21$。与多通道量子亏损理论（MQDT）数据比较时也发现了类似的偏移。鉴于偏差相当大，表IV 中 F1() 能级的指认被标记为暂定。事实上，该能级仅在一次跃迁中被观测到。

氢氘分子中的 F1($J = 4$) 能级也发现了类似的偏差，如图 10(c) 所示；计算值高出 2.8 cm^{-1}，而其他所有偏差均小于 1 cm^{-1}。氘$J = 24$中的 F0($_2$,) 能级的这一指认（见图 10(d)）也被标记为暂定。

与 J相关的实验值与非绝热项值之间的偏差，尤其是在氢$_2$ 和氢氘分子中，表明缺少与激发$^1\Pi_g^+$ 态之间的异质耦合，而这种耦合会降低理论 F_0 和 F_1 项值。为改进耦合通道计算，需要获得 $\langle L^+\rangle$ 耦合矩阵元的从头算数据。相比之下，MQDT 能够自然地在同等基础上处理均匀和异质的非绝热效应，而图 10 中的恒定偏移量可能会通过重新进行 MQDT 计算而大幅减小，所使用的量子亏损取自新的从头算玻恩-奥本海默势能曲线。

最近，针对内势阱 E 态的四体计算 [58]已扩展至外势阱 F 的转动基态 [59], ，得到 F(0,0) 的项值为 99365(1) cm^{-1} 。从表 III的第一项可见，该值与实验值相差 -1.2 cm^{-1} ，而与耦合通道方法相比，差异为 0.3 cm^{-1} 。尽管四体计算最终能够达到更高的精度，但对于较大的 R 和较高的 J，计算上仍具有挑战性。

VII. 结论

本研究通过分别对 H_2S、HDS 和 D_2S 进行双光子紫外光解，制备了 H_2,HD 和 D_2 碎片物种的 X$^1\Sigma_g^+$ 电子基态中的振动态和转动态。这些态的波函数密度分布于较大的核间距处，因此对氢同位素分子中的 F$^1\Sigma_g^+$ - X$^1\Sigma_g^+$ 系统进行了激光光谱研究。结合已知的 X(v, J) 能级的高精度理论值，确定了 F$^1\Sigma_g^+$外势阱态中一系列转动态的能级能量，直至较高角动量。在 H_2 中，采用高分辨率三色激光方案获得了 $v_F = 0$, 1 的结果，典型不确定度为 5×10^{-3}cm^{-1}。此外，采用较低分辨率双色激光方案，还确定了额外的 $v_F = 0$, 1 能级以及 $v_F = 2$ 能级，精度为 0.5 cm^{-1}。对于 HD 和 D_2 ，首次确定了许多 F 能级的能量 $v_F = 0 - 4$ 。

基于包含 $^1\Sigma_g^+$ 态的耦合通道方法，计算了F$^1\Sigma_g^+$外势阱能级的完整非绝热项值。计算结果与实验精度0.5 cm^{-1}相符，吻合良好。

[1] G. H. Dieke, 《氢分子的 $2s^1\Sigma \rightarrow 2p^1\Sigma$ 谱带》, 《物理评论》50，797（1936）。[2] G. H. Dieke, 《氢分子双激发能级产生的谱带》, 《物理评论》76，50（1949）。[3] E. Davidson, 《氢分子的第一激发 $^1\Sigma_g^+$态》, 《化学物理学杂志》35，1189（1961）。[4] S. Yu 和 K. Dressler, 《H_2, D_2, 和 T_2, 最低九个激发 $^1\Sigma_g^+ + {}^1\Pi_g + {}^1\Delta_g$ 态的转动-振电子结构计算》, 《化学物理学杂志》101，7692（1994）。[5] D. Shiner、J. M. Gilligan、B. M. Cook 和 W. Lichten, 《通过精确标定若干碘谱线测定 H_2, D_2, 和 HD 的电离势》, Physical Review A 47，4042（1993）。[6] Y. P. Zhang、C. H. Cheng、J. T. Kim、J. Stanojevic 和 E. E. Eyler, 《分子氢和氢分子离子的解离能》, Physical Review Letters 92, 203003（2004）。[7] S. Hannemann、E. J. Salumbides、S. Witte、R. T. Zinkstok、E. J. van Duijn、K. S. E. Eikema 和 W. Ubachs, 《H、HD 和 D $EF^1\Sigma_g^+ - X^1\Sigma_g^+$中的 $EF^1\Sigma_g^+ - X^1\Sigma_g^+$（0,0 74, 062514 2, 2, 2006）跃迁的频率计量学》, Physical Review A（）。[8] E. J. Salumbides、G. D. Dickenson、T. I. Ivanov 和 W. Ubachs, 《分子中的量子电动力学效应：对 H_2, 转动量子态的检验》, Physical Review Letters 107，043005（2011）。[9] G. D. Dickenson、E. J. Salumbides、M. Niu、C. Jungen、S. C. Ross 和 W. Ubachs, 《H_2 高转动态的精密光谱学：通过无多普勒双光子激光光谱学研究 $EF^1\Sigma_g^+$-$X^1\Sigma_g^+$系统》, Physical Review A 86，032502（2012）。[10] R. K. Altmann、L. S. Dreissen、E. J. Salumbides、W. Ubachs 和 K. S. E. Eikema, 《用于检验分子量子理论的 H_2 深紫外频率计量学》, Physical Review Letters 120，043204（2018）。[11] R. S. Mulliken, 《稀有气体和氢分子的电子态、不交叉规则，以及电子与稀有气体离子和氢离子的复合》, 《物理评论》136, A962（1964）。[12] K. Dressler 和 L. Wolniewicz, 《氢的 $I^1\Pi_g$ 态：绝热修正、能级、L解耦和电子跃迁矩》, 加拿大物理学杂志62，1706（1984）。[13] E. Reinhold、A. de Lange、W. Hogervorst 和 W. Ubachs, 《在 H_2 和 D_2, 中观测到 I'$^1\Pi_g$ 外势阱态》, 《化学物理学杂志》109，9772（1998）。[14] A. de Lange、E. Reinhold、W. Hogervorst 和 W. Ubachs, 《在 $n = 2$ 解离极限处 HD 中的偶宇称/奇宇称对称性破缺》, 加拿大物理学杂志78，567（2000）。[15] D. Sprecher、M. Beyer 和 F. Merkt, 《H_2, 的 $3d\sigma$ GK 态电离能的精密测量》, 《分子物理学》111，2100（2013）。[16] N. H¨olsch、M. Beyer 和 F. Merkt, 《H_2, 中 GK $^1\Sigma_g^+$态和 H $^1\Sigma_g^+$ 态低位转动-振动能级的非绝热效应对其位置和寿命的影响》, 物理化学化学物理20，26837（2018）。[17] E. Reinhold、W. Hogervorst 和 W. Ubachs, 《在 H_2, 中观测到高激发长寿命价态》, Physical Review Letters 78，2543（1997）。[18] A. de Lange、W. Hogervorst 和 W. Ubachs, 《双势阱 H_2中ungerade 对称性的态：首次观测及与从头算计算的比较, 《物理评论快报》86, 2988 (2001). [19] E. Reinhold、W. Hogervorst、W. Ubachs 和 L. Wolniewicz, H_2, D_2, 和氢氘分子中的 $H''\,^1\Sigma_g^+$态，以及氢氘分子中的 $B''B^1\Sigma_u^+$ 态的实验与理论研究, Physical Review A 60, 1258 (1999). [20] T. Detmer、P. Schmelcher 和 L. S. Cederbaum, 采用非球形高斯基组进行从头算：氢分子的激发态, 《化学物理学杂志》109, 9694 (1998). [21] J. C. J. Koelemeij、A. de Lange 和 W. Ubachs, 寻找电离势以上的外势阱态：H_2, , Chemical Physics 287, 349 (2003). [22] D. Bailly、E. Salumbides、M. Vervloet 和 W. Ubachs, H_2, 中 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$^1\Delta_g$ 态的精确能级能量, 《分子物理学》108, 827 (2010). [23] E. J. Salumbides、D. Bailly、M. Vervloet 和 W. Ubachs, D_2, 的 B$^1\Sigma_u^+$ 和 EF$^1\Sigma_g^+$ 能级能量，Journal of Molecular Spectroscopy 305, 34 (2014). [24] E. E. Marinero、R. Vasudev 和 R. N. Zare, 氢的 E,F$^1\Sigma_g^+$ 双势阱态：内、外势阱的双光子激发, 《化学物理学杂志》78, 692 (1983). [25] J. Steadman 和 T. Baer, 通过共振增强多光子电离产生并表征由 H_2S 光解离生成的 H_2 ($v = 10 - 14$), 《化学物理学杂志》91, 6113 (1989). [26] M. L. Niu、E. J. Salumbides 和 W. Ubachs, 通讯：对振动高激发氢分子中量子化学的检验, 《化学物理学杂志》143, 081102 (2015). [27] T. M. Trivikram、M. L. Niu、P. Wcisło、W. Ubachs 和 E. J. Salumbides, 对 H_2 ($v = 11$) 高振动态的精密测量及分子理论检验，Applied Physics B 122, 294 (2016). [28] T. M. Trivikram、E. J. Salumbides、C. Jungen 和 W. Ubachs, 大核间距下 H_2 的激发：外势阱态与连续态共振, 《分子物理学》117, 2961 (2019). [29] K.-F. Lai、M. Beyer、E. J. Salumbides 和 W. Ubachs, H_2 ($X^1\Sigma_g^+$ $v = 13$, 14)中最高振动态的光解产生与光谱学研究，The Journal of Physical Chemistry A 125, 1221 (2021). [30] K.-F. Lai、, E. J. Salumbides、W. Ubachs 和 M. Beyer, H_2 中的形状共振作为光解离反应中间体, 《物理评论快报》127, 183001 (2021). [31] K.-F. Lai、E. J. Salumbides、M. Beyer 和 W. Ubachs, 对 H_2 中的准束缚共振及 H + H 散射长度的精密测量, 《分子物理学》120, e2018063 (2022). [32] M. S. Quinn、K. Nauta 和 S. H. Kable, 通过二维速度映射成像解析 H_2 EF($^1\Sigma_g^+$) ($v' = 0 - 18$) - X ($^1\Sigma_g^+$) ($v'' = 3 - 9$) (2+1) 共振增强多光子电离光谱, 《分子物理学》119, e1836412 (2020). [33] P. Quadrelli、K. Dressler 和 L. Wolniewicz, 氢分子 EF +、GK +、H$^1\Sigma_g^+$、I$^1\Pi_g$和 J$^1\Delta_g$ 态之间的非绝热耦合：计算 H_2, 、氢氘分子和 D_2, 中的转动-振动-电子结构, 《化学物理学杂志》92, 7461 (1990). [34] G. H. Dieke 和 M. N. Lewis

处于 $2p^1\Sigma$ 态，《物理评论》52, 100 (1937)。[35] P. Czachorowski、M. Puchalski、J. Komasa 和 K. Pachucki，《氢$_2$, 氘$_2$, 和氢氘分子中的非绝热相对论修正》，Physical Review A 98, 052506 (2018)。[36] K. Pachucki 和 J. Komasa，《含氚氢分子同位素体的非相对论能量》，《分子物理学》0, e2040627 (2022)。[37] M. N. R. Ashfold、W. S. Hartree、A. V. Salvato、B. Tutcher 和 A. Walker，《通过双光子共振多光子电离光谱法重新研究 H_2S 和 D_2S 的里德伯态》，《化学学会志：法拉第汇刊》86, 2027 (1990)。[38] J. Zhou、Y. Zhao、C. S. Hansen、J. Yang、Y. Chang、Y. Yu、G. Cheng、Z. Chen、Z. He、S. Yu、H. Ding、W. Zhang、G. Wu、D. Dai、C. M. Western、M. N. Ashfold、K. Yuan 和 X. Yang，《H_2S 的紫外光解及其对星际介质中 SH 自由基生成的影响》，《自然·通讯》11, 1547 (2020)。[39] Y. Zhao、Z. Luo、Y. Chang、Y. Wu、S. Zhang、Z. Li、H. Ding、G. Wu、J. S. Campbell、C. S. Hansen、S. W. Crane、C. M. Western、M. N. R. Ashfold、K. Yuan 和 X. Yang，《H2 12, 4459 2021 S 的转动和核自旋能级依赖光解离动力学》，《自然·通讯》( )。[40] G. Tarczay、A. G. Cs´asz´ar、O. L. Polyansky 和 J. Ten-nyson，《硫化氢的从头算转振光谱学》，The Journal of Chemical Physics 115, 1229 (2001)。[41] I. Kozin 和 P. Jensen，《基于实验导出的势能面研究 H_2S 转振能级的四重簇》，Journal of Molecular Spectroscopy 163, 483 (1994)。[42] S. Miller、J. Tennyson、P. Rosmus、J. Senekowitsch 和 I. M. Mills，《D_2S 和 HDS 的转动及转振光谱计算》，Journal of Molecular Spectroscopy 143, 61 (1990)。[43] O. Ulenikov、G. Onopenko、I. Olekhnovitch、S. Alanko、V.-M. Horneman、M. Koivusaari 和 R. Anttila，《HDS 在 ν_1 和 $2\nu_1/\nu_2+\nu_3$谱带区域的高分辨率傅里叶变换光谱》，Journal of Molecular Spectroscopy 189, 74 (1998)。[44] A.-W. Liu、O. Ulenikov、G. Onopenko、O. Gromova、E. Bekhtereva、L. Wan、L.-Y. Hao、S.-M. Hu 和 J.-M. Flaud，《D_2S 高分辨率红外光谱的全局拟合》，Journal of Molecular Spectroscopy 238, 11 (2006)。[45] O. V. Boyarkin、M. A. Koshelev、O. Aseev、P. Maksyutenko、T. R. Rizzo、N. F. Zobov、L. Lodi、J. Tennyson 和 O. L. Polyansky，《通过三重共振振动光谱学和从头算计算精确测定水的键解离能》，《化学物理快报》568-569, 14 (2013)。[46] M. L. Niu、E. J. Salumbides、G. D. Dickenson、K. S. E. Eikema 和 W. Ubachs，《H_2, 氢氘分子和 D_2，中$X^1\Sigma_g^+, v=0\rightarrow 1(J=0-2)$转振分裂的精密光谱学》，Journal of Molecular Spectroscopy 300, 44 (2014)。[47] S. Gerstenkorn 和 P. Luc，*Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode* 15 600 – 17 600 cm^{-1}

(Laboratoire Aim´e Cotton，法国国家科学研究中心 II，91405 奥赛，法国，1977)。[48] M. Wolfsberg、A. A. Massa 和 J. W. Pyper，《振动非谐性对同位素自交换平衡 H

$_2$ + $_2$ = 2 **53**, X D X 3138 1970 HDX 的影响》，The Journal of Chemical Physics ( )。[49] H2SPECTRE ver 7.4 Fortran 源代码，华沙大学，波兰 (2022)。[50] M. Si-lkowski、M. Zientkiewicz 和 K. Pachucki，《激发 Σ^+ 态的精确玻恩-奥本海默势》

氢分子，《量子化学进展》83, 255 (2021)。[51] T. Srinivasan、H. Egger、T. Luk、H. Pummer 和 C. Rhodes，《光学斯塔克位移对分子氢 $EF^1\Sigma_g^+$ 态双光子激发的影响》，《IEEE量子电子学期刊》19, 1874 (1983)。[52] M. Vrakking、A. Bracker、T. Suzuki 和 Y. Lee，《通过 (2+1) 共振增强多光子电离超灵敏探测氢分子》，Rev. Sci. Instrum. 64, 3 (1993)。[53] A. Yiannopoulou、N. Melikechi、S. Gangopadhyay、J. C. Meiners、C. H. Cheng 和 E. E. Eyler，《测定 H_2, D_2, 和氢氘分子中 $EF^1\Sigma_g^+$-$X^1\Sigma_g^+$跃迁频率》，Physical Review A 73, 022506 (2006)。[54] G. D. Dickenson、M. L. Niu、E. J. Salumbides、J. Komasa、K. S. E. Eikema、K. Pachucki 和 W. Ubachs，《分子氢的基频振动》，Physical Review Letters 110, 193601 (2013)。[55] M. Selg，《H_2 分子的可观测准束缚态》，《化学物理学杂志》136, 114113 (2012)。[56] N. H¨olsch、M. Beyer、E. J. Salumbides、K. S. E. Eikema、W. Ubachs、C. Jungen 和 F. Merkt，《以改进的氢分子电离能和解离能测量检验理论》，Physical Review Letters 122, 103002 (2019)。[57] M. Puchalski、J. Komasa、P. Czachorowski 和 K. Pachucki，《氢分子解离能的非绝热量子电动力学修正》，Physical Review Letters 122, 103003 (2019)。[58] D. Ferenc 和 E. M´atyus，《分子氢转动-振电子共振的计算：$EF^1\Sigma_g^+$ 内势阱转动态》，Physical Review A 100, 020501 (2019)。[59] E. Saly、D. Ferenc 和 E. M´atyus，《分子氢电子激发态的前玻恩–奥本海默能量、主导阶相对论修正和量子电动力学修正》，《分子物理学》0, e2163714 (2023)。

VIII. 附录

本附录将提供所有三种同位素体中 $F^1\Sigma_g^+$ - $X^1\Sigma_g^+$ 双光子跃迁的测量频率谱线表，表 XI 适用于 H_2，表 XII 适用于 HD，表 XIII 适用于 D_2。所列数据通过低分辨率双色方案获得，该方案的不确定度为 0.5 cm^{-1} 。

表 XI：H_2 谱线表

v_F	v_X	谱线	频率	v_F	v_X	谱线	频率
0	6	O(23)	65178.27	0	6	Q(23)	65678.80
0	7	Q(19)	66470.39	0	7	Q(20)	65933.05
0	7	O(21)	64978.92	0	7	Q(21)	65441.88
0	7	S(21)	65939.95	0	8	O(17)	65662.00
0	8	Q(17)	66044.80	0	8	Q(18)	65579.83
0	8	O(19)	64734.17	0	8	Q(19)	65157.61
0	8	S(19)	65619.98	0	9	Q(13)	66409.96
0	9	Q(14)	65983.54	0	9	O(15)	65231.64
0	9	Q(15)	65571.25	0	9	S(15)	65954.46
0	9	Q(16)	65185.48	0	9	S(16)	65587.59
0	9	O(17)	64456.20	0	9	Q(17)	64836.51
0	9	S(17)	65260.54	0	10	Q(9)	66400.53

(续)

表 XI：氢谱线表（续）

v_F	v_X	Line	频率	v_F	v_X	Line	频率
0	10	Q(10)	66067.28	0	10	O(11)	65476.88
0	10	Q(11)	65728.25	0	10	S(11)	66024.40
0	10	O(12)	65116.96	0	10	Q(12)	65392.15
0	10	O(13)	64768.88	0	10	Q(13)	65065.84
0	10	S(13)	65406.04	0	10	O(14)	64443.43
0	10	Q(14)	64761.93	0	10	S(14)	65123.36
0	10	O(15)	64152.75	0	10	Q(15)	64493.97
0	10	S(15)	64872.86	0	11	Q(5)	65931.85
0	11	Q(7)	65510.35	0	11	O(8)	65093.42
0	11	Q(8)	65274.82	0	11	S(9)	65281.71
0	11	Q(10)	64786.26	0	11	S(10)	65059.98
0	11	O(11)	64297.61	0	11	Q(11)	64548.96
0	11	S(11)	64845.70	0	11	Q(12)	64331.06
0	12	Q(3)	64889.86	0	12	S(3)	64998.96
0	12	Q(4)	64781.77	0	12	Q(5)	64654.02
0	12	S(5)	64811.24	0	12	O(6)	64376.07
0	12	Q(6)	64511.40	0	12	O(7)	64199.67
0	12	Q(7)	64357.58	0	12	S(7)	64562.72
0	12	O(8)	64024.42	0	12	O(9)	63849.55
0	12	Q(9)	64055.69	0	12	S(9)	64305.57
0	12	O(10)	63696.70	0	12	Q(10)	63924.40
0	13	Q(3)	63905.42	0	13	Q(4)	63841.87
0	13	O(5)	63661.97	0	13	Q(5)	63771.65
0	12	Q(0)	65060.68	0	12	Q(1)	65032.35
0	12	O(4)	64696.16	0	13	Q(0)	64011.54
0	13	S(0)	64051.74	0	13	Q(1)	63993.60
1	6	O(23)	66308.66	1	7	O(21)	66120.98
1	7	Q(21)	66570.35	1	8	O(19)	65887.53
1	8	Q(19)	66299.74	1	9	Q(16)	66343.24
1	9	Q(17)	65990.07	1	10	Q(12)	66566.23
1	10	Q(13)	66236.87	1	10	Q(14)	65928.48
1	10	Q(15)	65655.57	1	11	Q(8)	66460.64
1	11	Q(9)	66214.56	1	11	Q(12)	65504.24
1	12	Q(9)	65238.30	1	12	O(10)	64881.97
1	12	Q(10)	65105.98	1	13	S(7)	65027.54
1	12	Q(7)	65545.67	1	13	Q(0)	65207.25
1	13	Q(1)	65188.76	1	13	S(1)	65247.84
1	13	Q(2)	65151.55	1	13	O(3)	65038.08
1	13	Q(3)	65099.52	1	13	O(5)	64853.59
1	13	Q(5)	64963.13	1	13	S(5)	65116.96
1	13	Q(6)	64892.62	1	13	O(7)	64670.11
1	13	Q(7)	64825.66	1	14	O(4)	64477.19
2	12	Q(9)	66370.16	2	12	S(9)	66610.39
2	13	S(4)	66299.74	2	13	O(7)	65807.52
2	13	Q(7)	65959.96	2	14	Q(1)	65720.46
2	14	O(2)	65675.34	2	14	Q(2)	65711.49
2	14	S(1)	65777.95	2	14	Q(3)	65700.67

表 XII：氢氘分子谱线表

v_F	v_X	谱线	频率	v_F	v_X	谱线	频率
0	7	Q(26)	65910.49	0	8	O(24)	65278.27
0	8	Q(23)	66131.28	0	8	Q(24)	65677.54
0	9	Q(20)	66237.79	0	9	Q(21)	65808.52
0	9	Q(22)	65405.57	0	9	Q(23)	65040.85
0	10	O(18)	65512.86	0	10	Q(17)	66208.30
0	10	O(19)	65126.52	0	10	Q(18)	65820.40
0	10	Q(19)	65449.31	0	10	Q(20)	65101.79
0	10	Q(21)	64791.43	0	10	S(20)	65472.05

（续）

表 XII：氢氘分子谱线表（续）

v_F	v_X	Line	频率	v_F	v_X	Line	频率
0	10	S(21)	65177.87	0	11	O(14)	65790.64
0	11	Q(13)	66369.71	0	11	O(15)	65440.48
0	11	Q(14)	66032.76	0	11	O(16)	65097.61
0	11	O(17)	64770.99	0	11	S(14)	66307.97
0	11	Q(16)	65372.29	0	11	O(18)	64466.84
0	11	Q(17)	65063.71	0	11	S(17)	65385.50
0	11	Q(19)	64520.56	0	11	S(18)	65113.32
0	12	O(9)	66058.38	0	12	Q(9)	66212.27
0	12	Q(10)	65960.18	0	12	O(12)	65224.01
0	12	Q(11)	65698.30	0	12	O(13)	64942.15
0	12	Q(12)	65431.69	0	12	O(14)	64664.34
0	12	Q(13)	65165.40	0	12	O(15)	64400.09
0	12	S(12)	65673.24	0	12	Q(14)	64905.45
0	12	O(16)	64157.36	0	12	S(13)	65423.51
0	12	Q(15)	64658.65	0	12	Q(16)	64433.57
0	12	S(15)	64951.92	0	13	Q(0)	66102.10
0	13	Q(2)	66019.09	0	13	Q(3)	65939.12
0	13	Q(4)	65833.49	0	13	Q(5)	65705.22
0	13	Q(6)	65557.70	0	13	O(8)	65074.39
0	13	Q(7)	65391.40	0	13	O(9)	64867.03
0	13	Q(8)	65212.15	0	13	O(10)	64655.98
0	13	S(7)	65546.36	0	13	Q(9)	65023.09
0	13	Q(10)	64825.92	0	13	O(12)	64229.23
0	13	Q(11)	64629.52	0	13	O(13)	64030.79
0	13	S(10)	65034.18	0	13	Q(12)	64437.44
0	13	S(11)	64855.29	0	13	Q(13)	64255.76
0	13	S(12)	64678.28	0	13	Q(14)	64094.35
0	13	S(13)	64514.57	0	14	O(3)	64740.57
0	14	Q(2)	64848.77	0	14	Q(3)	64785.54
0	14	Q(4)	64704.94	0	14	Q(5)	64607.02
0	14	Q(6)	64496.31	0	14	S(5)	64725.84
0	14	Q(7)	64374.74	0	14	Q(8)	64248.71
0	14	Q(9)	64116.85	0	14	Q(10)	63991.87
0	14	S(9)	64307.14	0	14	Q(11)	63876.61
0	14	S(11)	64101.46	0	15	Q(1)	63986.80
0	15	Q(2)	63957.38	0	15	Q(3)	63916.32
0	15	Q(4)	63863.43	0	15	Q(5)	63801.30
0	15	Q(6)	63736.63	1	8	O(24)	66276.52
1	10	O(20)	65776.08	1	10	Q(19)	66456.76
1	11	Q(16)	66390.80	1	11	Q(17)	66076.65
1	12	Q(13)	66191.40	1	12	Q(14)	65929.67
1	12	Q(17)	65255.86	1	12	S(17)	65572.00
1	13	Q(8)	66248.12	1	13	Q(12)	65465.48
1	13	Q(13)	65282.80	1	13	Q(14)	65121.73
1	13	S(13)	65534.97	1	14	Q(7)	65413.09
1	14	Q(8)	65284.36	1	14	Q(9)	65152.16
1	14	O(11)	64721.76	1	14	Q(12)	64812.33
1	15	Q(2)	64999.29	1	15	Q(3)	64958.24
1	15	O(5)	64761.69	1	15	S(2)	65059.50
1	15	Q(5)	64842.24	1	15	Q(6)	64774.71
1	15	Q(7)	64707.07	1	15	Q(8)	64643.85
1	15	Q(9)	64591.99	1	16	Q(3)	64413.41
2	12	Q(16)	66430.36	2	13	Q(14)	66102.40
2	14	O(7)	66294.74	2	14	Q(7)	66410.03
2	15	Q(8)	65639.21	2	15	S(8)	65804.57
2	16	Q(4)	65396.35	3	16	Q(1)	66400.68
3	17	Q(0)	66177.53				

表 XIII：氘$_2$ 谱线表

v_F	v_X	Line	频率	v_F	v_X	Line	频率
0	10	Q(29)	65682.19	0	11	Q(24)	66509.52
0	11	Q(26)	65787.37	0	11	Q(27)	65449.94
0	12	Q(20)	66826.12	0	12	Q(21)	66481.00
0	12	Q(23)	65812.66	0	12	Q(24)	65494.50
0	13	Q(17)	66647.29	0	13	Q(18)	66345.49
0	13	Q(19)	66044.44	0	13	Q(20)	65748.88
0	13	Q(21)	65460.65	0	13	Q(22)	65184.22
0	13	S(24)	64978.40	0	14	Q(17)	65588.82
0	14	Q(18)	65336.29	0	14	Q(19)	65091.05
0	14	S(17)	65807.90	0	14	S(18)	65567.20
0	15	Q(6)	66766.96	0	15	Q(7)	66627.87
0	15	Q(8)	66476.58	0	15	Q(9)	66308.67
0	15	Q(11)	65938.80	0	15	Q(12)	65742.01
0	15	Q(13)	65537.97	0	15	O(16)	64728.82
0	15	Q(14)	65327.24	0	15	Q(15)	65122.32
0	15	Q(16)	64914.63	0	15	S(14)	65515.41
0	15	S(17)	64933.43	0	15	Q(20)	64181.15
0	16	Q(5)	65771.20	0	16	O(8)	65331.49
0	16	Q(6)	65668.79	0	16	Q(7)	65551.35
0	16	Q(8)	65421.55	0	16	Q(9)	65281.49
0	16	S(7)	65655.20	0	16	O(12)	64678.32
0	16	Q(10)	65131.89	0	16	Q(11)	64977.58
0	16	Q(12)	64816.94	0	16	S(10)	65272.84
0	16	Q(13)	64655.44	0	16	S(18)	64166.23
0	16	Q(4)	65859.20	0	17	Q(5)	64825.02
0	17	Q(6)	64740.84	0	17	S(7)	64749.95
0	17	O(12)	63947.24	0	17	Q(11)	64203.54
0	17	Q(12)	64088.77	0	17	Q(2)	65000.13
0	17	Q(4)	64897.35	0	18	S(4)	64185.23
0	18	Q(1)	64219.44	0	18	Q(2)	64195.02
0	18	S(2)	64238.44	0	20	S(3)	63267.84
1	10	Q(29)	66494.72	1	11	Q(26)	66608.29
1	12	Q(23)	66641.46	1	12	Q(24)	66322.34
1	13	Q(20)	66584.83	1	13	Q(21)	66294.44
1	13	Q(22)	66015.62	1	14	Q(16)	66688.32
1	14	Q(17)	66431.15	1	14	Q(19)	65928.48
1	14	Q(20)	65691.85	1	15	Q(11)	66789.99
1	15	Q(12)	66591.64	1	15	Q(13)	66385.98
1	15	Q(15)	65967.18	1	15	Q(19)	65179.15
1	16	Q(11)	65828.38	1	16	Q(14)	65339.16
1	16	Q(17)	64895.09	1	16	Q(4)	66717.04
1	16	Q(6)	66523.54	1	16	Q(7)	66406.87
1	16	S(6)	66614.36	1	17	O(12)	64800.23
1	17	Q(10)	65171.10	1	17	Q(11)	65052.64
1	17	Q(12)	64937.89	1	17	Q(15)	64624.84
1	18	S(8)	64831.26	1	18	S(9)	64769.49
1	18	Q(2)	65052.23	1	18	Q(3)	65017.30
1	18	Q(4)	64973.60	1	18	Q(5)	64920.35
1	18	Q(6)	64858.44	1	18	Q(7)	64790.97
1	18	Q(8)	64717.59	1	19	O(8)	64170.87
1	20	Q(0)	64082.43	2	17	Q(5)	66507.91
2	17	Q(11)	65879.61	2	17	Q(12)	65760.99
2	17	Q(15)	65446.28	2	18	Q(2)	65883.04
2	18	Q(3)	65845.22	2	18	Q(4)	65802.74
2	19	Q(4)	65229.39	2	20	Q(0)	64910.20
3	19	Q(8)	65889.37	4	19	S(5)	66846.32