arXiv:2512.13476v1 [astro-ph.SR] 15 Dec 2025

亮点

异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$的高分辨率泛频光谱学

Miguel Jiménez-Redondo、Chiara Schleif、Julianna Palotás、János Sarka、Hayley Bunn、Petr Dohnal、Paola Caselli、Pavol Jusko

- 异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$ 离子的高分辨率泛频光谱
- 低温离子阱中的作用光谱
- 氰化氢$^+$两个最低电子态之间的扰动
- 异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$选定态的辐射寿命测量

异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$的高分辨率泛频光谱学

Miguel Jiménez-Redondo[a]、Chiara Schleif[a]、Julianna Palotás[b]、[c]、JánosSarka[d]、Hayley Bunn[a]、PetrDohnal[e]、PaolaCaselli[a] 和Pavol Jusko[a]、*

[a]马克斯·普朗克地外物理研究所，*Gießenbachstraße 1*，*Garching*，*85748*，德国[b]爱丁堡大学化学学院，*Joseph Black Building*，*Kings Buildings*，*David Brewster Road*，*Edinburgh EH9 3FJ*，英国[c]圣母大学*Stavropoulos*复杂量子物质中心、物理与天文学系，*Notre Dame*，*Indiana 46556*，美国[d]科隆大学第一物理研究所，*Zülpicher Str. 77*，*Cologne*，*50937*，德国[e]查理大学数学与物理学院表面与等离子体科学系，*V Holešovičkách 2*，*Prague*，*18000*，捷克共和国

文章信息

关键词：异氰化氢$^+$/氰化氢$^+$转动振动光谱学 泛频/组合带 作用光谱 低温离子阱

摘要

异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$ 分子离子的转动分辨光谱，使用低温离子阱仪器在 6200 至 6800 cm^{-1} 的光谱范围内记录。采用两种不同的作用光谱方案探测转动-振动跃迁，即激光诱导反应（LIR）和泄漏光谱（LOS）。首次以高分辨率测量了异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$ 的多个振动带。对于异氰化氢$^+$，使用 LIR 记录了 X $^2\Sigma^+$ $(20^00) - (00^00)$ 倍频带；而使用 LOS 探测了氰化氢$^+$的 X $^2\Pi$ $(000)^1 - (210)^0\mu$ 组合带和 X $^2\Pi$ $(000)^1$ – A $^2\Sigma^+$ (10^00) 振电子带。确定了观测到的态的光谱常数、带原点和辐射寿命。对氰化氢$^+$ 光谱的有效拟合揭示了强烈振动耦合的存在，这些耦合导致激发态的转动振动能级受到扰动。文中比较了这两种作用光谱方案，并讨论了它们在探索离子-分子相互作用方面的潜在用途。

1. 引言

氰化氢$^+$ 及其能量较低的异构体异氰化氢$^+$，是星际氰化物化学中的重要中间体 [1]。在寒冷的天体物理环境中，这两种离子与氢$_2$ [2]的高效反应预计是形成氰化氢阳离子$^+$ [3, 4]的主要机制。在弥散分子云中，已知其相应的中性分子氰化氢和异氰化氢存在于其中，[5], 氰化氢$^+$ 和异氰化氢$^+$ 可通过紫外光子的光电离形成。由于在这些环境中相当一部分氢以原子形式存在，异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$ 主要通过与电子发生解离复合而损失 [6]。由于缺乏可用的高分辨率实验光谱，这两种离子未被收录于光谱数据库 [7] ，从而无法在天文巡天中识别这些离子 [4],，因此迄今为止，异氰化氢$^+$ 和氰化氢$^+$ 均未在任何银河系源或河外源中被探测到。

HNC$^+$ 的 ν_1 振动基频跃迁也由 Schmid 等人 [8] 同期报道。在此之前，针对 HNC$^+$光谱的实验研究寥寥无几，也没有可用的转动分辨光谱。Gans 等人 [6] 测量了 HNC 的光电离光谱，其中只有 X $^2\Sigma^+$ 电子基态的 ν_3 谱带能够明确归属，带原点位于 2260 cm^{-1}。Forney 等人 [9]在氖基质中将 HNC$^+$ 在 3365.0 cm^{-1} 处的吸收特征归属为 ν_1 ，将 2195.2 cm^{-1} 处的吸收特征归属为 ν_3 基频带。Schmid 等人 [8], 最近对 ν_1 特征的归属提出了质疑；他们在 3365.0 cm^{-1} 附近测得的高分辨率光谱更支持将其归属为 ν_1 + ν_2 氰化氢$^+$的组合带。从头计算由 Peterson 等人 [10] 对 HNC$^+$ 进行了，随后 Kraemer 等人 [11] 也进行了计算，并求得 HNC$^+$ 在 X $^2\Sigma^+$ 态下、能量高达 14000cm^{-1}时最强谱带的带原点。

较高能异构体氰化氢$^+$基态振动态的转动光谱，在本研究进行期间由 Silva 等人 [12] 和 Schmid 等人 [8], 测量；他们报告了 ν_1基频带和 ν_1 + ν_2 组合带的高分辨率测量结果。在此之前，关于氰化氢$^+$ 的唯一信息来自在氖基质 [9] 中开展的红外光谱学研究，以及对氰化氢 [13, 14, 15, 16, 17]进行的光电子能谱学研究。这些实验涵盖了氰化氢$^+$的三个最低电子态——X $^2\Pi$、A $^2\Sigma^+$和B $^2\Sigma^+$ ——但只有 Wiedmann 和 White [16] 测得的、能量最高达基态以上 4000 cm^{-1} 的 12 个谱带，精度足以分辨各个转动态。Köppel 等人 [18] 以及之后的 Tarroni 等人 [19] 使用量子力学计算，将氰化氢$^+$ 光电子能谱中的峰指认为振动谱带，并指出，由于相近的 X $^2\Pi$和 A $^2\Sigma^+$ 电子态之间存在强烈的振电耦合，谱线指认十分复杂。

Peterson 等人 [10] 使用组态相互作用（CI）方法计算了 HCN$^+$ 的 X $^2\Pi$ 电子基态势能面，并报告了低振动态的光谱常数。Botschwina 等人进行的耦合簇研究 [20] 涵盖了 X $^2\Pi$ 和 A $^2\Sigma^+$ 电子态，但计算中仅考虑了线性几何构型。Hirst[21]以及 Anusuri 和 Kumar [22]在< 虽然不应修改标签，此处原文标签内含空格>从头计算 研究中考察了 HCN$^+$分子离子的更高电子态和非线性几何构型。HCN$^+$ 和 HNC$^+$的两个最低电子态的势能曲线

*通讯作者pjusko@mpe.mpg.de
(P. Jusko) ORCID:

由 Talbi 等人使用 CASSCF方法计算。[23] 这是他们对这些离子与电子发生解离复合的理论调查的一部分。

X $^2\Pi$和A $^2\Sigma^+$ 氰化氢的电子态$^+$ 以及异氰化氢的X $^2\Sigma^+$ 态$^+$ 均具有很强的束缚能，其解离能分别为6.4 eV、5.4 eV和6.7 eV [23]。异氰化氢$^+$与氰化氢$^+$ 基态之间的能量差为0.98 eV[24]，而异构化从异氰化氢$^+$ 到氰化氢$^+$ 的势垒为2.188 eV [19]。两种异构体在基态下均呈线性几何构型。图1展示了氰化氢和异氰化氢的示意性能级图。

此前缺乏异氰化氢$^+$和氰化氢$^+$ 的高分辨率光谱；相比之下，这一缺乏尤为明显，因为中性HCN在约 1.5 μm处的泛音跃迁早在70多年前就已测得 [25]，并且常用于校准 [26, 27]。本研究恰好聚焦于这一波长范围，并报告了异氰化氢$^+$ 的X $^2\Sigma^+$ $(00^00) - (20^00)$ 泛音，以及氰化氢$^+$的X$^2\Pi\,(000)^1 - (210)^0\mu$ 组合带和X $^2\Pi\,(000)^1$–A $^2\Sigma^+$ (10^00)振电子带的实验性转动分辨振动光谱。

2. 方法

2.1. 光谱学符号

在本文及以下内容中，HCN$^+$ 和异氰化氢$^+$ 离子的转动振动能级之间的跃迁记作 $^{\Delta N}\Delta J_{F_n' F_n'' p''}(J'')$，其中 ΔJ和 ΔN分别描述总角动量的变化以及不包含电子自旋的总角动量的变化，F_n 表示自旋轨道分量，p 在适用时表示宇称。撇号和双撇号分别用于区分属于上能级和下能级的量子数。振动能级用相应的振动量子数表示：对于HCN$^+$ 的 $^2\Pi$ 态为 $(v_1, v_2, v_3)^K i$，对于HCN$^+$和HNC$^+$的 $^2\Sigma^+$ 电子态为 (v_1, v_2^l, v_3) 。这里，$K = \Lambda + l$和Λ 以及 l 分别是电子角动量和振动角动量量子数。 i用于区分由 $^2\Pi$态中的伦纳-泰勒相互作用产生的下能级（μ）或上能级（κ）。

2.2. 实验

实验是在 22极冷CAS离子阱 (CCIT) 装置中进行的 [28]。在储存离子源 (SIS) 中，通过电子轰击 HCN 前体气体产生 HCN$^+$ 离子，随后使用四极杆质量过滤器进行质量筛选，再注入 22极阱中，并利用强氦脉冲将其捕获并冷却。为了保持引入的中性气体具有足够的蒸气压，并使储存离子在基态振动态中布居多个转动态，使用电阻加热器将离子阱温度恒定维持在约 90 K 或 125 K，具体取决于中性气体。离子离开离子阱后，再由第二个四极杆质量过滤器进行质量筛选，并使用 Daly型探测器进行计数。为了研究能量较低的异构体 HNC$^+$，如 Dohnal 等人所述 [2]，在氦脉冲中加入少量一氧化碳 $_2$，使来自 SIS 的 HCN$^+$ 离子发生异构化。

采用 Agilent 8164B option 200 光源系统作为光源，其线宽远低于 1 MHz，输出功率为 1 – 8 mW。波长使用一台EXFOWA 1650波长计进行校准，其绝对精度优于0.3 ppm。本研究采用两种作用光谱方案记录转动-振动跃迁：1.）主要用于异氰化氢$^+$的激光诱导反应（LIR）方案，即激发至某一振动态后，激活吸热离子-分子反应（详情见参考文献 [29]）；2.）主要用于氰化氢$^+$的泄漏光谱（LOS）方案，即利用与中性缓冲气体碰撞时发生的振动-平动（V-T）能量传递（详情见参考文献 [30]）。第 3.4 节对这两种方案进行了比较。

2.3. 带原点预测

弱泛音/组合谱带模式的实验观测可能非常棘手，尤其是在作用光谱实验中，因为所选的作用方案是否可行尚不明确。对于本研究这样的情况，这一问题尤为突出，因为此前既没有此类谱带频率的数据，也没有可用的作用方案。因此，为了指导频率测量，我们使用二阶振动微扰理论（VPT2）计算了 ν_1在氰化氢$^+$和异氰化氢$^+$ 离子中的泛音非谐振动频率。计算采用耦合簇理论，包括单、双激发以及对三激发的微扰处理，即 CCSD(T)；同时使用限制性 Hartree–Fock 或非限制性 Hartree–Fock 参考函数，并采用最高至 aug-cc-pV5Z 的增广相关一致基组。本研究中的所有计算均使用 CFOUR 程序套件完成 [31, 32, 33]。对于氰化氢$^+$，要全面表征其转动-振动光谱，需考虑 Renner-Teller 效应和自旋-轨道耦合。尽管如此，只需考虑单个电子态，就能较容易地准确描述 ν_1 泛音；本研究采用了这一方法，且足以指导我们的实验搜索。

3. 结果与讨论

3.1. 异氰化氢光谱学

使用激光诱导反应方案记录了异氰化氢 X $^2\Sigma^+$ $(00^00) - (20^00)$泛频的转动-振动光谱$^+$

$$\mathrm{HNC}^+ + \mathrm{CO} \rightarrow \mathrm{HCO}^+ + \mathrm{CN} \quad \Delta H_0 = 0.28\ \mathrm{eV}, \quad (1)$$

0 K 时的反应焓取自活性热化学表（ATcT） [34]。涉及未分辨双峰 $^rR_{11}(4.5)/^rR_{22}(3.5)$ 的跃迁还使用泄漏光谱（LOS）进行了探测 [30]，以 N_2 作为碰撞伙伴来传递振动激发（见第3.4节）。本节仅考虑 LIR 光谱数据，因为 LOS 实验的信噪比较低。

表 1异氰化氢基态电子态的基态和 $^2\Sigma^+$ (20^00) 振动态的光谱常数$^+$ 由测量数据确定，以及本研究中使用 VPT2 和采用限制性 Hartree–Fock与非限制性 Hartree–Fock参考函数的 CCSD(T) 得到的计算值、Peterson 等人的计算结果 [10],Kraemer 等人的计算结果 [11],以及 Schmid 等人近期的实验数据[8]。

	本研究（实验）	本研究 限制性 Hartree–Fock-CCSD(T)	本研究 非限制性 Hartree–Fock-CCSD(T)	文献 [10]（理论）	文献 [11]（理论）	参考文献 [8]（实验）
B_{00^00}	1.571687(56)	1.566	1.574	1.5718(23)	1.549(10)	1.57169(4)
D_{00^00}	3.16(33)×10^{-6}	3.06×10^{-6}	2.96×10^{-6}		3.1×10^{-6}	3.10(26)×10^{-6}
T_{20^00}	6689.01950(81)	6670.5	6691.1	6800	6685.49	
B_{20^00}	1.548292(49)	1.542	1.551	1.5449		
D_{20^00}	2.82(29)×10^{-6}					

注：所有数值 的单位均为 cm^{-1}。括号内的数字表示拟合的统计误差，单位为所报最后一位数字的 it.

通过记录 LIR（$^+$ 中产生的受困甲酰基1离子数量随激光频率的变化，测量了吸收线轮廓。随后使用多普勒函数进行拟合，以获得精确的跃迁波数；这些波数列于补充信息中的表S1，并绘于图2。对于 HNC$^+$ 泛频跃迁中涉及的上下能态，采用线性分子的标准哈密顿量 [29]:

$$H = T_v + B_v N(N+1) - D_v[N(N+1)]^2, \qquad (2)$$

其中， v 表示振动量子数， B_v 和D_v 分别为转动常数和畸变常数， N 表示不包括电子自旋的总角动量， T_v 为振动能项，在振动基态时设为零。对于 e 态（F_1），$N = J - 0.5$；对于 f 态（F_2），$N = J + 0.5$。由于电子基态具有 $^2\Sigma$特征，产生的自旋-转动相互作用未纳入数据分析，因为在测得的光谱中未能观察到该相互作用。补充信息（SI）中表 S1 所列的谱线位置对应于每个未分辨双峰的平均波数。

使用在 PGOPHER 中实现的转动哈密顿量（2）对数据进行了拟合[35]。所得光谱常数列于表 1 ，并与理论 [10, 11] 和实验 [8] 研究的数值进行了比较。当前基态光谱常数与 Schmid 等人 [8]根据 $^2\Sigma^+$ $(00^00) - (10^00)$ 基频带光谱确定的数值在误差范围内一致。需要注意的是，Kraemer 等人 [11] 并未发表异氰化氢的转动常数$^+$，仅报告了最高至 $N = 6$的转动态能量。表 B_{00^00} 和 D_{00^00} 中的对应数值1 是通过使用方程（ [11]2）拟合参考文献 得到的转动能级而获得的。

测得的 X $^2\Sigma$ $(00^00) - (20^00)$ 带原点 T_{20^00} = 6689.01950(81) cm^{-1} 值与 Kraemer 等人预测的 6685.49 cm^{-1} 非常接近， [11]也与本研究中的计算结果非常接近（见第2.3节），该计算采用 UHF参考函数，在 FC-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 水平下得到的数值为 6691.1 cm^{-1}。采用 RHF参考函数得到的预测值为 6670.5 cm^{-1} ，与之稍远；Peterson 等人计算的带原点 [10] 则偏差更大，达比测定位置低 100 cm^{-1} 以上。这并不令人意外，因为后者的理论计算仅考虑了异氰化氢$^+$ 离子的线性几何构型。对于转动常数，Peterson 等人 [10] 对基态的计算与本研究结果最为吻合，他们对 B_{20^00} 的预测值也与实验值相当接近。

3.2. 氰化氢$^+$光谱

基于电荷转移反应的激光诱导反应技术

$$\mathrm{HCN^+ + Kr \rightarrow Kr^+ + HCN} \quad \Delta H_0 = 0.39\ \mathrm{eV}, \qquad (3)$$

其中， ΔH_0 为 0 K 时的反应焓，取自 ATcT。 [34], 最初用于检测光谱范围约为 6330 cm^{-1}内的氰化氢$^+$ 的六个跃迁。由于氪$^+$ 离子会进一步与氪气中的杂质（主要是 O_2）发生反应，从而降低信噪比，因此随后采用以 N_2 为中性缓冲气体的泄漏光谱（LOS）方案，测量了本文报告的大多数氰化氢$^+$跃迁。

X $^2\Pi$ 电子基态的转振能级由以下哈密顿量描述:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{VIB}} + \hat{H}_{\mathrm{ROT}} + \hat{H}_{\mathrm{SO}} + \hat{H}_{\mathrm{SR}} + \hat{H}_{\Lambda}, \qquad (4)$$

其中 $\hat{H}_{\mathrm{VIB}} = T\hat{1}$， T为振动项能，$\hat{1}$ 为恒等算符，且

$$\hat{H}_{\mathrm{ROT}} = B\hat{\mathrm{N}}^2 - D\hat{\mathrm{N}}^4 + H\hat{\mathrm{N}}^6, \qquad (5)$$

$$\hat{H}_{\mathrm{SO}} = A\hat{L}_z\hat{S}_z, \qquad (6)$$

$$\hat{H}_{\mathrm{SR}} = \gamma\hat{\mathrm{N}}\cdot\hat{\mathrm{S}} + \frac{1}{2}\gamma_D\left[\hat{\mathrm{N}}\cdot\hat{\mathrm{S}}, \hat{\mathrm{N}}^2\right]_+, \qquad (7)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\Lambda} = &-\frac{1}{2}p\left(\hat{N}_+\hat{S}_+e^{-2i\phi} + \hat{N}_-\hat{S}_-e^{+2i\phi}\right)\\ &+\frac{1}{2}q\left(\hat{N}_+^2e^{-2i\phi} + \hat{N}_-^2e^{+2i\phi}\right)\\ &-\frac{1}{4}\left[\hat{N}_+\hat{S}_+e^{-2i\phi} + \hat{N}_-\hat{S}_-e^{+2i\phi}, p_D\hat{\mathrm{N}}^2\right]_+\\ &+\frac{1}{4}\left[\hat{N}_+^2e^{-2i\phi} + \hat{N}_-^2e^{+2i\phi}, q_D\hat{\mathrm{N}}^2\right]_+,\end{aligned} \qquad (8)$$

转化为洪德情形（a）基组，具体实现见 PGOPHER [35]。$\hat{}H_{\mathrm{ROT}}$ 描述转动能项，其中 B 表示转动常数，D 和 H 分别表示四次ˆ和六次离心畸变常数。H_{SO} 表示自旋-轨道相互作用，其中包括自旋-轨道ˆ耦合常数 A；而 H_{SR} 描述自旋—转动相互作用，其中 γ 表示自旋—转动耦合常数，γ_D 表示其离心畸变。$\hat{H}_{\Lambda}$ 表示 Λ型分裂，包含两个 Λ分裂常数 p 和q ，以及它们的离心畸变参数 p_D 和q_D。项 $e^{\pm 2i\phi}$ 确保 Λ型分裂算符仅连接 Π 态的两个分量。方括号表示反对易子

$$\left[\hat{O},\hat{Q}\right]_{+} = \hat{O}\hat{Q} + \hat{Q}\hat{O}. \tag{9}$$

氰化氢 A 态的哈密顿量 $^2\Sigma^+$ 与其基态的$^+$ 电子态哈密顿量相似（4），但不包含自旋—轨道耦合项和 Λ 分裂项:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{VIB}} + \hat{H}_{\mathrm{ROT}} + \hat{H}_{\mathrm{SR}}. \tag{10}$$

研究了 6292 至 6364 cm^{-1} 之间的光谱区域，采用了激光诱导反应或 LOS作用方案。由于周围区域整体缺乏可检测的吸收特征，因此未扫描 6342–6348、6355–6357 和 6361–6363 cm^{-1}的波数范围。吸收线轮廓的分析与异氰化氢$^+$ 的情况类似。所有测得的氰化氢$^+$离子跃迁均列于补充信息（SI）中的表 S2，并绘于图3中，以棒状谱形式展示谱线位置和相对强度。

观测到的跃迁大多归属于氰化氢$^+$ 离子的两个谱带。中心位于 6330.5924(36) cm^{-1} 的谱带，其进展是一个具有强 Q_{11} 支的 $^2\Pi - ^2\Sigma$ 体系的典型特征，该支位于 6349 cm^{-1} 至 6355 cm^{-1}之间。由于氰化氢$^+$的最低电子态 X $^2\Pi$ $(1^2A', 1^2A'')$和 A $^2\Sigma^+$ $(2^2A')$之间存在振电相互作用，电子 Λ 和振动 l 角动量量子数不再是良好的量子数 [19], , 但它们的总和 $K = \Lambda + l$ 仍然守恒。具有相同 K 的能级原则上可以发生混合，使得振动量子数 v_1、 v_2 和 v_3 失去意义。因此，将特定能级归属到振动量子数并非易事；在强振电耦合的情况下，这种归属更接近于将其归为未受扰动模型体系中能量最相似的能级[19]。Tarroni 等人 [19] 将相对于基态、计算所得的 6345 cm^{-1}振动能级归属为 X$(210)^0\mu$ 和 A(10^00)。根据观测谱带的 $^2\Pi - ^2\Sigma$ 特征，结合 Tarroni 等人 [19],上述计算结果，并考虑到附近没有预测到其他 A 态能级，因此将该谱带归属为 X $^2\Pi\,(000)^1 - \mathrm{A}^2\Sigma^+\,(10^00)$。

通过将测得的 113 条跃迁中的 51 条纳入拟合而得到的 A $^2\Sigma^+$ (10^00)态光谱常数列于表 2。基态常数固定为参考文献 [8, 12]中给出的数值。仅 T, B, D 并确定了 A $^2\Sigma^+(10^00)$ 态的 γ，平均拟合误差为 0.0098 cm^{-1}。

在拟合的哈密顿量中加入高阶修正，特别是自旋-转动耦合常数 γ 的离心畸变参数 γ_D，虽使平均拟合误差略有降低，但同时使 D 的相对误差增至 100% 以上。因此，在此拟合方法中将 D 设为零，得到 0.0089 cm^{-1} 的平均误差。

另一个起始位置为 6284.9187(19) cm^{-1} 的谱带，根据其观测到的 $^2\Pi\,(000)^1 - (210)^0\mu$ 特征以及 Tarroni 等人 $^2\Pi - ^2\Pi$ 的计算结果，被指认为 X [19]。对 113 个测得的跃迁中的 50 个进行拟合所得的光谱常数列于表2中。另外两个跃迁（其中一个属于未分辨双峰）也得到了可靠指认，但由于其残差仍然较大，必须将其从有效拟合中剔除。这两个跃迁在补充信息（SI）的表 S2 中以星号（*）标记。

测得的转动常数为 $B_{210} = 1.346376(71)$ cm^{-1}，略低于基态的转动常数 $B_{000} = 1.35275(1)$ cm^{-1} [8, 12]，这符合相同电子态的振动态所表现出的预期。测得的自旋-轨道耦合常数 A较低，这支持该光谱归属，因为预期 $^2\Pi$ 和$^2\Sigma^+$ 态之间的强耦合会部分抑制自旋-轨道相互作用；对于具有 $K < v_2 + 1$ [16]的能级，这种相互作用还会进一步淬灭。需要注意的是，对于纯 $^2\Pi - ^2\Pi$系统，具有 $\Delta\Omega \neq 0$ 的跃迁是电偶极禁戒的[36]。因此，本研究中观测到这些跃迁，进一步表明 X $^2\Pi$态与 A $^2\Sigma^+$ 态之间存在耦合。

在哈密顿量中加入高阶修正项（包含离心畸变参数 p_D, q_D 和 γ_D）后，平均拟合误差由 0.00548 c m^{-1} 降至 0.0012 cm^{-1} ，并使此前排除的两个跃迁（在表 S2 中以星号 (*) 标出）得以纳入拟合。

在排除高阶修正项后，两个谱带仍然存在较大的拟合误差，远高于当前实验装置的精度。这表明所识别的两个态之间存在强相互作用，并且与其他邻近的未观测态之间存在广泛的振电耦合，因为拟合所用的有效哈密顿量无法再现所有观测到的谱线位置。遗憾的是，尝试将相应的微扰项纳入模拟，并未显著改善拟合误差。因此，本研究报告的有效拟合仅考虑未受微扰的跃迁。

尤其是在 $(210)^0\mu$的情况下，部分微扰似乎被高阶修正有效地“吸收”，从而使拟合得到更显著的改善。在这两种情况下，对于所得光谱参数 p_D, q_D 和 γ_D 的物理解释都应谨慎看待。此外，考虑到测量程序的光谱分辨率，

表 2氰化氢的 X $(210)^0\mu$ 和 A $^2\Sigma^+$ (10^00)态的光谱常数[+] 分别拟合了 50 和 51 个观测跃迁，所用哈密顿量（4）和基态常数引自文献 [8]。

	X $(210)^0\mu$	A $^2\Sigma^+$ (10^00)
T	6284.9187(19)	6330.5924(36)
B	1.346376(71)	1.38624(13)
D	2.92(49)×10^{-6}	9.4(82)×10^{-7}
A	0.342(11)	
γ	0.02039(33)	0.01305(40)
p	0.03685(51)	
q	0.002387(27)	

注：所有数值的单位均为 cm^{-1}。括号内的数字表示拟合的统计误差，单位为所列最后一位数字。

要将此类高阶常数可靠地拟合到本研究报告的实验数据上并不太可能。因此，扩展的光谱常数集未用于最终拟合，仅在补充信息中的表 S3 中报告，以便进行比较。

在 113 条测量跃迁中，51 条被归属为氰化氢的 X $^2\Pi$ $(000)^1 - (210)^0\mu$ 谱带，另有 51 条被归属为 X$^2\Pi$ $(000)^1 - $ A$^2\Sigma^+$ (10^00) 谱带[+]。未考虑的振电子耦合和转振耦合，使得难以使用与有效哈密顿量相关联的量子数。在 A $^2\Sigma^+$ (10^00) 态中，这一点尤为明显：根据表 2 中的光谱常数进行拟合，平均误差为 0.0098 cm^{-1}。测量与计算所得谱线位置之间的最大差异出现在最低J' 态。例如，与观测到的 6354.01791(32) cm^{-1} 最接近的模拟跃迁位于 $^qQ_{11}(1.5)$6354.076 cm^{-1} 和 $^qP_{21}(1.5)$ 6354.056 cm^{-1}，因此残差分别为 0.058 或 0.038 cm^{-1}。此外可以看出，对于少数低 J'量子数的双峰，模拟强度似乎与测量跃迁相比发生了“互换”。尽管采用这些实验技术测得的强度往往因与碰撞过程相关的其他因素而不可靠，但这反过来可能表明，实际上这些跃迁需要反向归属。这些观察结果表明，相对于未考虑邻近谱带扰动时有效哈密顿量所预测的能级，低 J' 量子数上态的能级受到显著扰动，而该有效哈密顿量对应于 $^2\Sigma^+$ 态。

氰化氢的倍频谱带也被考虑为本次光谱学研究的目标。Peterson 等人的计算 [10]，（如前文针对异氰化氢所述，该计算忽略了弯曲-伸缩相互作用）预测带原点位于 6090 cm^{-1}。采用限制性 Hartree–Fock 参考的 FC-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 计算结果为 6003.3 cm^{-1}，而采用非限制性 Hartree–Fock 参考时，结果移至 5989.0 cm^{-1}。遗憾的是，这超出了本实验装置所用激光系统的能力范围。

3.3. 辐射寿命的测定

可根据探测到的跃迁上能级的辐射寿命与 LIR 产物离子数（即谱线强度）对 LIR 反应物数密度的依赖关系进行估算 [M]。如果能量低于该跃迁上态的能级不会与 LIR 反应气体发生反应，则可得到一个简单关系 [29]:

$$\frac{N_{\mathrm{LIR}}}{N_{\mathrm{P}}} = \frac{r_1 k_1[\mathrm{M}]}{1/\tau + k_1[\mathrm{M}]}. \tag{11}$$

其中， r_1 是从低能态到上态的激发速率， k_1 是给定激光诱导反应的速率系数，假设其值接近碰撞（朗之万）系数； N_{P} 是初级离子的数量， τ 是上态的寿命。

如果通过辐射跃迁可从上态到达的某些能级对应的激光诱导反应为放热反应，那么仅用方程（11）进行简单分析，已不足以测定单态寿命。由方程（ τ 11）导出的量表示从某一跃迁的上能级开始、并最终到达能量不足以发生探测反应的某个低能态的辐射级联的“有效”寿命。因此，所得的 τ 仅是实际寿命的上限估计。

本光谱学研究中用于异氰化氢[+] 和氰化氢[+] 的反应（1）和（3）的吸热性较低（即基频振动模式仍可引发激光诱导反应过程，见图1），因此出现了上一段所述的情况。利用方程（11），根据 $N_{\mathrm{HCO^+}}/N_{\mathrm{HNC^+}}$ 与 [一氧化碳]之比随.....的变化，测定了异氰化氢[+]的 X $^2\Sigma^+$ (20^00) 振动态的有效寿命。采用了无法分辨的 $^rR_{11}(4.5)/^rR_{22}(3.5)$ 跃迁，在 T = 125 K下得到 τ = 0.401 ±0.085 ms。作为比较，Kraemer 等人 [11] 计算的异氰化氢[+]的 ν_1 基频振动模式的跃迁偶极矩（相应振动基函数之间的矩阵元 μ_z ）为 μ_z = –0.239 德拜，对应于 X $^2\Sigma^+$ (10^00) 态的辐射寿命为 1.4 ms。为与当前数据进行近似比较，可采用 $1/\nu$ 缩放定律；该定律仅在谐振近似下严格成立 [37],，即 (10^00)态的寿命应约为(20^00) 态的两倍。由此估算的寿命高于测量值，但仍相当接近。

对于氰化氢[+]而言，反应（3）的吸热性与 ν_1 Forney 等人报道的振动 [9]能量极为接近（尽管略高）。因此，此处报道的氰化氢[+] 振动态的有效寿命很可能接近这些振动态的真实辐射寿命。X τ = 0.379 ± 0.078 ms 态的 $(210)^0\mu$ 数值由125 K 下以中心位于 6320.07994(15) cm^{-1} 、被识别为未分辨双峰的跃迁 $^rR_{1e/f}(5.5)$确定。A $^2\Sigma^+$ (10^00) 振动态的有效寿命通过使用 $^qQ_1(8.5)$ 位于 6349.6012 cm^{-1} 的跃迁获得，为 τ = 0.52 ±0.25 ms ，而类似的数值 τ = 0.47 ± 0.22 ms 则通过跃迁

使用跃迁 $^{q}Q_1(5.5)$ at6350.7346 cm^{-1}确定。详情请参阅补充信息中的 S2 节。

3.4. 激光诱导反应/LOS作用方案比较

激光诱导反应和LOS两种技术的有效性都与振动激发离子和相应中性粒子之间的碰撞相互作用有关。比较激光诱导反应产物产生的离子信号强度，或LOS过程中从离子阱泄漏出的离子所产生的信号强度，可以间接获取有关潜在过程的有用信息。一方面，激光诱导反应方案中常用的电荷转移或质子转移等能量上有利的离子-分子反应，通常以碰撞反应速率进行。另一方面，LOS方案的效率本质上取决于离子振动激发态的碰撞猝灭速率，即振动-平动（V-T）能量转移速率。因此，在其余参数均保持不变的情况下，对这两种技术的信号强度进行比较，以确定这两个过程（碰撞速率与V-T能量转移）之间的比值。

通过比较图 $^{r}R_{11}(4.5)$4 中$^{r}R_{22}(3.5)$ HNC 的 X $^2\Sigma^+$ $(00^00) – (20^00)$ 谱带的跃迁+ 可见，在其他所有参数保持不变的情况下，LIR 与 LOS 技术测得的离子信号相差 50 倍。这表明，N $^2\Sigma^+$ (20^00) 导致的 HNC X 态+ 碰撞猝灭速率系数2 远低于反应（1）相应的朗之万反应速率系数。作为比较，在本次对氰化氢+ （处于同一电子态内）进行的光谱学研究中，LIR 与 LOS 的离子信号仅相差 3 倍。

在 LIR 或 LOS 实验中，归因于作用方案的离子信号会受到多种因素影响，其中最明显的是用于离子囚禁以及从离子阱中提取离子的射频和直流电势（请注意，LIR 只在囚禁周期结束时提取离子，而 LOS 则在整个辐照期间让离子“漏出”）。据我们所知，第 3.4 节所述用于估算碰撞速率与 V-T 转移之比的方法迄今尚未得到探索，而 $[CHN]^+$ 异构体体系为开发这类方法提供了独特的机会，因为我们可以研究两个截然不同的体系（异构体），它们具有相同的离子质量 27 m/z，也就是说，在 22极射频离子阱中的行为相同。此外，对于异氰化氢+而言，甚至 LIR 产物离子甲酰基+ 也仅仅 2 m/z 重一些。因此，许多可能被误认为是有效提取电势变化或离子探测器效应的影响——这些影响本是由离子质量/电荷比变化造成的——会相互抵消。我们认为，我们的结果足以支持以下估算：异氰化氢+ 向氮2 的 V-T 转移效率约为氰化氢+ 向氮2 的十分之一。对这一现象最可能的解释是，氰化氢+的态密度较高，因此与氮2碰撞时发生更有效振动-振动耦合的概率也更高。这种能够评估各种离子-分子相互作用特性的方法，显然值得进一步探索。

4. 结论

我们首次提供了异氰化氢+ 和氰化氢+ 离子的泛频光谱数据。结合同期发表的基频振动 [8] 以及氰化氢+ [12]的纯转动光谱，这些是目前已获得的首批高分辨率光谱，研究对象或许是最简单的 $[CHN]^+$异构体体系；这些成果的实现，得益于作用光谱和低温离子阱技术的最新进展。此外，作用光谱技术还为离子-分子相互作用研究开辟了新的可能性，例如测定振动激发态的辐射寿命，和/或首次对振动-平动（V-T）转移效率进行约束。

氰化氢的两个最低电子态构成了一个非常特殊的光谱系统。首先，较低电子态在线性构型下是二重简并的，因此在激发弯曲振动模时会产生伦纳-泰勒分裂。另一方面，低位 A $^2\Sigma^+$ 电子态的存在会导致这两个态之间发生强烈的振电耦合 [19]。作为一种计算上相对简单的分子，它是用于检验高精度量子力学计算的潜在理想对象。

本文及 Schmid 等人 [8], 、Silva 等人 [12],收集的所有高分辨率数据，连同推导出的光谱常数，最终应能助力在太空中探测异氰化氢+ 和氰化氢+ ，可通过射电天文学或红外探测实现，例如利用詹姆斯·韦布空间望远镜（JWST）。与此同时，所获得的 1.5 μm 波段光谱数据使得能够使用 L、S 波段的电信级设备，高效且经济地监测这两种异构体在吸收和/或发射应用中的存在。最后，异氰化氢+ 的泛音光谱有助于约束异氰化氢+纯转动光谱的预测；异氰化氢是 $[CHN]^+$的低能异构体，令人惊讶的是，迄今仍未获得其纯转动光谱。

致谢

本研究得到了马克斯·普朗克学会、工程与物理科学研究委员会（资助编号 EP/W03753X/1）以及捷克科学基金会（GACR 22-05935S）的支持。本文基于 COST NanoSpace行动（CA21126）开展的工作，该行动由欧洲科学技术合作组织（COST）支持。J.S. 获得了欧洲研究委员会高级资助（Mis-sIons：101020583）的支持。作者衷心感谢马克斯·普朗克地外物理研究所电气和机械车间及工程部门的工作。我们感谢 Stephan Schlemmer 教授（科隆大学）借出安捷伦激光系统。

作者声明

利益冲突

作者没有需要披露的利益冲突。

作者贡献

Paola Caselli：概念化、经费获取、调查、撰写——审阅与编辑。Petr Dohnal：概念化、经费获取、调查、撰写——初稿。Miguel Jiménez-Redondo：概念化、数据整理、调查、撰写——审阅与编辑。Pavol Jusko：概念化、数据整理、调查、可视化、撰写——初稿。

数据可用性

支持本研究发现的数据可公开获取于 https://doi.org/10.5281/zenodo.15726961。

参考文献

[1] J.-C. Loison、V. Wakelam、K. M. Hickson，氰化氢和异氰化氢的星际气相化学，《皇家天文学会月刊》443（2014）398–410。doi:10.1093/mnras/stu1089。[2] P. Dohnal、P. Jusko、M. Jiménez-Redondo、P. Caselli，在低温下测量CN^+、氰化氢$^+$和异氰化氢$^+$ 与氦$_2$ 碰撞的速率系数，《The Journal of Chemical Physics》158（2023）244303。doi:10.1063/5.0153699。[3] F. Fontani、L. Colzi、E. Redaelli、O. Sipilä、P. Caselli，大质量恒星形成云核中HCNH+ 的首次巡天，《天文学与天体物理学》651（2021）A94。doi:10.1051/0004-6361/202140655。[4] D. Quénard、C. Vastel、C. Ceccarelli、P. Hily-Blant、B. Lefloch、R. Bachiller，在L1544前恒星核中探测到HC_3NH^+ 和$HCNH^+$ 离子，《皇家天文学会月刊》470（2017）3194–3205。doi:10.1093/mnras/stx1373。[5] H. Liszt、R. Lucas，弥散云的比较化学——II。CN、氰化氢、异氰化氢、CH_3CN和N_2H^+，《天文学与天体物理学》370（2001）576–585。doi:10.1051/0004-6361:20010260。[6] B. Gans、G. A. Garcia、S. Boyé-Péronne、S. T. Pratt、J.-C. Guillemin、A. Aguado、O. Roncero、J.-C. Loison，异氰化氢首次光电离跃迁的原点带，《物理化学化学物理》21（2019）2337–2344。doi:10.1039/C8CP07737A。[7] C. P. Endres、S. Schlemmer、P. Schilke、J. Stutzki、H. S. Müller，科隆分子光谱数据库CDMS，收录于虚拟原子与分子数据中心VAMDC，《Journal of Molecular Spectroscopy》327（2016）95–104。doi:10.1016/j.jms.2016.03.005，《光谱数据库新视野》，第二卷。[8] P. Schmid、S. J. P. Marlton、W. G. D. P. Silva、T. Salomon、O. Asvany、S. Thorwirth、S. Schlemmer，[H、C、N]$^+$的高分辨率光谱学：I. 氰化氢$^+$ 和异氰化氢$^+$的转动分辨振动带，《物理化学化学物理》1（2025）1。doi:10.1039/D5CP04201A。[9] D. Forney、W. E. Thompson、M. E. Jacox，分离于固态氖中的分子离子的振动光谱。IX. 氰化氢$^+$、异氰化氢$^+$和CN^-，《The Journal of Chemical Physics》97（1992）1664–1674。doi:10.1063/1.463963。[10] K. A. Peterson、R. C. Mayrhofer、R. C. Woods，X $^2\Sigma^+$ 异氰化氢$^+$ 和X $^2\Pi$ 氰化氢$^+$的组态相互作用光谱性质，《The Journal of Chemical Physics》93（1990）4946–4953。doi:10.1063/1.458683。[11] W. Kraemer、P. Jensen、B. Roos、P. Bunker，异氰化氢$^+$ 分子的从头计算转动—振动能量和强度，《Journal of Molecular Spectroscopy》153（1992）240–254。doi:10.1016/0022-2852(92)90472-Z。[12] W. G. D. P. Silva、P. Schmid、D. Gupta、S. Thorwirth、O. Asvany、S. Schlemmer，[H、C、N]$^+$的高分辨率光谱学：II. 氰化氢$^+$（$X^2\Pi$）的基态转动光谱，《物理化学化学物理》1（2025）1。doi:10.1039/D5CP04204F。[13] C. Baker、D. W. Turner，高分辨率分子光电子能谱学。III. 乙炔类和氮杂乙炔类，《伦敦皇家学会会刊。A辑：数学与物理科学》308（1968）19–37。doi:10.1098/rspa.1968.0205。[14] D. Frost、S. Lee、C. McDowell，HCP 的光电子能谱及对 HCN 第一光电子谱带的评论，Chemical Physics Letters 23 (1973) 472–475。doi:10.1016/0009-2614(73) 89004-9。[15] C. Fridh、L. Åsbrink，HCN 的光电子能谱和电子轰击能谱，Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 7 (1975) 119–138。doi:10.1016/0368-2048(75)80045-4。[16] R. T. Wiedmann、M. G. White，HCN 的 X $^2\Pi$ 和 A $^2\Sigma^+$ 态中的振电耦合$^+$，The Journal of Chemical Physics 102 (1995) 5141–5151。doi:10.1063/1.469239。[17] J. Eland、T. Field、P. Baltzer、D. Hirst，氰化氢阳离子的光电子能谱、电子结构、符合能谱和解离机制，Chemical Physics 229 (1998) 149–163。doi:10.1016/S0301-0104(98)00036-6。[18] H. Köppel、L. Cederbaum、W. Domcke、W. Von Niessen，线性分子中的振电耦合和线性到弯曲转变：HCN，Chemical Physics 37 (1979) 303–317。doi:10.1016/0301-0104(79) 85031-4。[19] R. Tarroni、A. Mitrushenkov、P. Palmieri、S. Carter，HCN^+ 和 DCN^+ 在振电耦合 X $^2\Pi$ 和 A $^2\Sigma^+$态中的能级，The Journal of Chemical Physics 115 (2001) 11200–11212。doi:10.1063/1.1414347。[20] P. Botschwina、M. Horn、M. Matuschewski、E. Schick、P. Sebald，氰化氢：理论与实验，Journal of Molecular Struc- ture: THEOCHEM 400 (1997) 119–137。doi:10.1016/S0166-1280(97) 90273-6，从头算基准研究。[21] D. M. Hirst，分子离子 HCN^+电子激发态的从头算势能面，Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 1136–1141。doi:10.1039/B417703G。[22] B. Anusuri、S. Kumar，H^+ + CN 体系的从头算绝热和准定域势能面，Journal of Chemical Sciences 128 (2016) 287–296。doi:10.1007/s12039-015-1022-8。[23] D. Talbi、A. L. Padellec、J. B. A. Mitchell，HCN^+ 和 HNC^+解离复合的量子化学计算，Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 33 (2000) 3631。doi:10.1088/0953-4075/33/18/311。[24] A. Hansel、C. Scheiring、M. Glantschnig、W. Lindinger、E. Ferguson，HNC、HNC^+和 CF_3^+ 的热化学，The Journal of chemical physics 109 (1998) 1748–1750。doi:10.1063/1.476749。[25] T. A. Wiggins、J. N. Shearer、E. R. Shull、D. H. Rank，C_2H_2 和 HCN 中的 l 型倍增，J. Chem. Phys. 22 (1954) 547–550。doi:10.1063/1.1740104。[26] H. Sasada、K. Yamada，1.5-μm 波段 HCN 的校准谱线，Applied Optics 29 (1990) 3535–3547。doi:10.1364/AO.29.003535。[27] T. Howard、S. E. Ganley、S. Maheshwari、L. G. Dodson，通过腔衰荡光谱法定量研究氰化氢的缓冲气体冷却，Journal of Molecular Spectroscopy 406 (2024) 111953。doi:10.1016/j.jms.2024.111953。[28] P. Jusko、M. Jiménez-Redondo、P. Caselli，低温 CAS 离子阱——带环形电极的 22极阱，用于天体化学，Mol. Phys. 122 (2024) e2217744。doi:10.1080/00268976.2023.2217744。[29] M. Jiménez-Redondo、L. Uvarova、P. Dohnal、M. Kassayová、P. Caselli、P. Jusko，HCO^+ 和 HOC^+的泛音跃迁 $2\nu_1$：起源、辐射寿命和碰撞猝灭，ChemPhysChem 25 (2024) e202400106。doi:10.1002/cphc.202400106。[30] P. C. Schmid、O. Asvany、T. Salomon、S. Thorwirth、S. Schlemmer，泄漏光谱：低温离子阱中一种通用的作用光谱方法，The Journal of Physical Chemistry A 126 (2022) 8111–8117。doi:10.1021/acs.jpca.2c05767。[31] J. F. Sta nton、J. Gauss、L. Cheng、M. E. Harding、D. A. Matthews、P. G. Szalay，CFOUR，计算化学中的耦合簇方法：量子化学程序包。参与贡献者包括 A. Asthana、A.A. Auer、R.J. Bartlett、U. Benedikt、C. Berger、D.E. Bernholdt、S. Blaschke、Y. J. Bomble、S. Burger、O. Christiansen、D. Datta、F. Engel、R. Faber、J. Greiner、M. Heckert、O. Heun、M. Hilgenberg、C. Huber、T.-C. Jagau、D. Jonsson、J. Jusélius、T. Kirsch、M.-P. Kitsaras、K. Klein、G.M. Kopper、W.J. Lauderdale、F. Lipparini、J. Liu、T. Metzroth、L. Monzel、L.A. Mück、D.P. O'Neill,

T. Nottoli、J. Oswald、D.R. Price、E. Prochnow、C. Puzzarini、K. Ruud、F. Schiffmann、W. Schwalbach、C. Simmons、S. Stopkowicz、A. Tajti、T. Uhlířová、J. Vázquez、F. Wang、J.D. Watts、P. Yergün。C. Zhang、X. Zheng，以及积分程序包 MOLECULE（J. Almlöf 和 P.R. Taylor）、PROPS（P.R. Taylor）、ABACUS（T. Helgaker、H.J. Aa. Jensen、P. Jørgensen 和 J. Olsen），以及 A. V. Mitin 和 C. van Wüllen 编写的 ECP 例程。当前版本请见 http://www.cfour.de。[32] M. E. Harding、T. Metzroth、J. Gauss、A. A. Auer，CCSD 和 CCSD(T) 解析一阶和二阶导数的并行计算，J. Chem. Theory Comput. 4 (2008) 64–74。doi：10.1021/ct700152c。[33] D. A. Matthews、L. Cheng、M. E. Harding、F. Lipparini、S. Stopkowicz、T.-C. Jagau、P. G. Szalay、J. Gauss、J. F. Stanton，计算化学中的耦合簇方法：CFOUR 程序包，J. Chem. Phys. 152 (2020) 214108。doi：10.1063/5.0004837。[34] B. Ruscic、R. E. Pinzon、G. von Laszewski、D. Kodeboyina、A. Burcat、D. Leahy、D. Montoy、A. F. Wagner，活性热化学表：21 世纪的热化学，Journal of Physics: Conference Series 16 (2005) 561。doi：10.1088/1742-6596/16/1/078。[35] C. M. Western，PGOPHER：用于模拟转动、振动和电子光谱的程序，Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 186 (2017) 221–242。doi：10.1016/j.jqsrt.2016.04.010，卫星会议《遥感与光谱学：ACE-Odin 联合会议》，2015 年 10 月。[36] L. D. Augustovičová，一氧化氮中自旋–轨道禁阻跃迁强度的增强，The Journal of Physical Chemistry A 128 (2024) 10372–10379。doi：10.1021/acs.jpca.4c05556。[37] G. Mauclaire、J. Lemaire、M. Heninger、S. Fenistein、D. Parent、R. Marx，对天体物理学具有重要意义的离子的辐射寿命：HCO^+，International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 149-150 (1995) 487–497。doi：10.1016/0168-1176(95)04282-P。

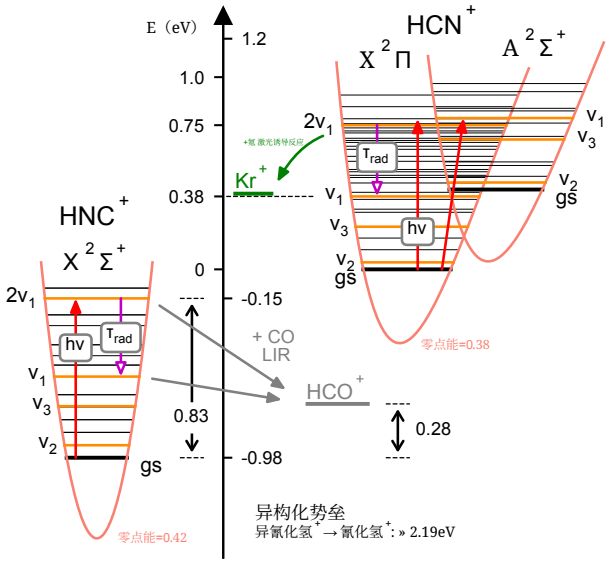

图 1： HCN^+ 和 HNC^+最低振电子态的示意图。振动能和零点能（ZPE）取自参考文献 [11, 19]。图中仅绘出了 Tarroni 等人 [19] 指认的部分振动态。箭头表示激光诱导反应探测方案：HNC^+ 通过质子转移与 CO 反应，HCN^+ 则通过与 Kr 反应发生电荷转移。势能极小值以及 X 的曲线交叉

$^2\Pi$ 和 HCN^+ 的 A $^2\Sigma^+$ 态未按比例绘制，以提高可读性。

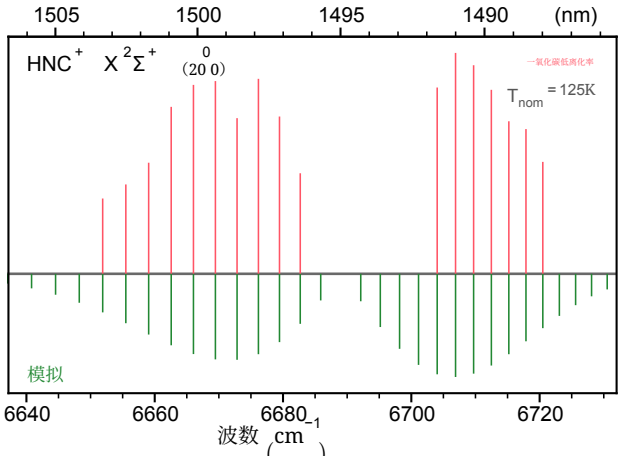

图 2： 测得的异氰化氢 $(20^0 0)$谱带跃迁中心波数$^+$ （上方曲线）与使用表中所列光谱常数生成的 PGOPHER 光谱 [35]（下方曲线）进行比较。表 1 所示实验谱线强度已按初级离子数和激光功率归一化。

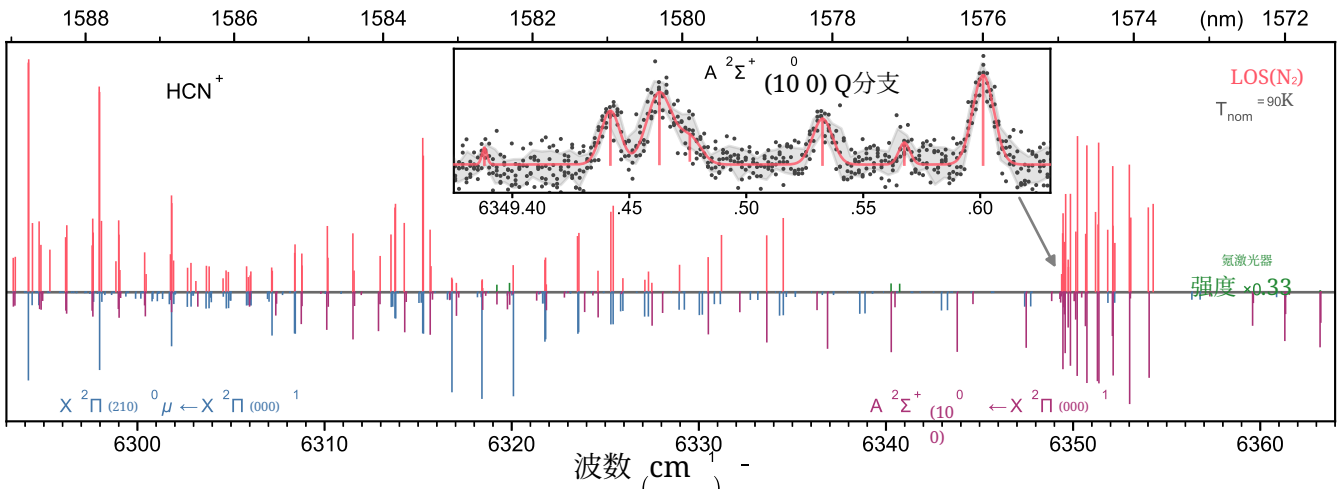

图3： HCN $^2\Pi\ (210)^0\mu$ 和 A $^2\Sigma^+\ (10^00)$ 的谱带跃迁中心波数测量值对比$^+$ （上方曲线）与使用表2 中的光谱常数通过 PGOPHER 模拟的光谱（下方曲线）。显示的实验强度已按初级离子数和激光功率归一化。LOS 强度放大 3 倍，以便与相同跃迁的 LIR 强度相匹配。插图展示了 Q 分支转动振电子跃迁的一部分，红线表示用于确定跃迁中心（竖线）的拟合函数。请注意，并未对整个区域进行连续扫描（见正文）。

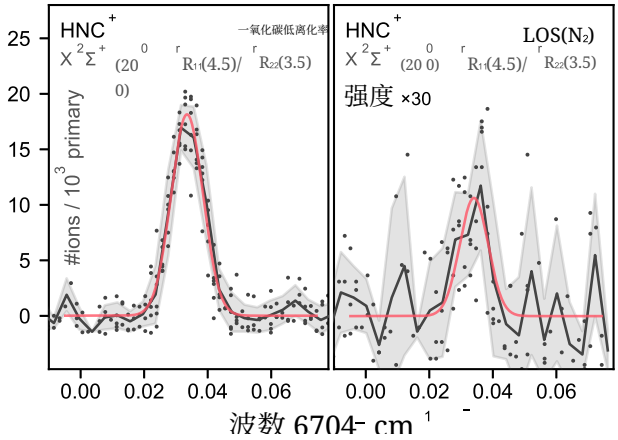

图4： 通过 LIR 和 LOS 技术获得的异氰化氢 X $^2\Sigma^+\ (00^00)$ – (20^00) 谱带中未分辨跃迁 $^rR_{11}(4.5)/^rR_{22}(3.5)^+$ 的吸收线轮廓。在两种情况下，均扣除了恒定背景信号，以便比较谱线强度。数据按初级离子数归一化。其余所有参数（激光功率、辐照时间、温度、射频振幅等）均保持不变。