气体辐射光谱参数计算模型与数据库研究

1. 概述

工作内容：采用相关的分子结构理论模型与实验光谱数据，计算和模拟研究给出了大气高温气体分子（主要是双原子分子）辐射光谱建库所需要大量数据。具体地，对C、H、O、Si、N、Al等原子所组合成双原子分子或离子的势能曲线、能量能级结构、振动、转动能级结构、对应简并度、离解能、电离能、Franck-Condon因子、电子跃迁偶极矩、电子跃迁概率、振动跃迁概率、转动跃迁概率、最大振动量子数、最大转动量子数，振动辐射跃迁寿命、转动辐射跃迁寿命、谱线加宽、粒子数随温度变化的布居数密度、配分函数和吸收系数、发射系数等进行计算研究、完整而系统的给出一系列分子电子态之间的跃迁强度及光谱分布数据和图谱。

技术方案：计算分子光谱的方法主要有两类：第一类直接法，是基于从头计算给出全套分子结构与光谱，结果需要实验标定，可见可靠性稍弱，但不受限制；第二类间接法，是基于实验光谱数据，采用拟合的方法给出势能函数以及振转能级结构，从而结合统计力学方法计算给出气体辐射光谱分布，可靠性强但可能不全面。由于C、O、N等元素结合形成的分子及分子离子已有大量可查的实验数据，因此本次研究主要采用实验光谱数据的办法给出气体辐射光谱参数。初步的技术方案如下：

(1)采用广泛查阅文献查出相关分子的实验数据，如双原子分子电子基态和相关跃迁电子激发态的电子状态、对应的分子平衡键长、电子激发能、分子离解能、谐性振动频率、刚性因子、各阶非谐性参数和非刚性因子，以及相关电子态之间的间距-跃迁偶极函数(the electronic transition moment function)；

(2)拟合给出分子相应势能函数V(R)与势能曲线，计算给出离散的分子间距-势能数据表文件；将这些函数文件代入径向Schrodinger方程程序，采用量子力学方法计算给出相应的分子电子-振动能级Eev，电子-振动-转动能级数据EevJ、分子电子态跃迁的弗兰克康登(FCF, Franck-Condon Factor)因子、电子-振动跃迁矩阵元(the electronic-vibrational transition moment)，爱因斯坦自发辐射系数；

(3)由此经由FORTRAN语言、mathematica等编程计算给出偶极跃迁许可的电子-振动-转动能级间辐射跃迁跳迁波长、谱线的线积分强度、吸收系数、发射系数、在给定温度下给出跃迁带系相关的各相关电子态的振动能级与转动能级的配分函数Q(T)；

(4) 结合前面给出相关跃迁波长、吸收系数与发射系数，考虑谱线相应展宽线型，编程计算给出各个谱峰的线型；连接中心波长，带内谱峰，形成给定温度给定带系的分子光谱分布。

计算方案路线图如下：

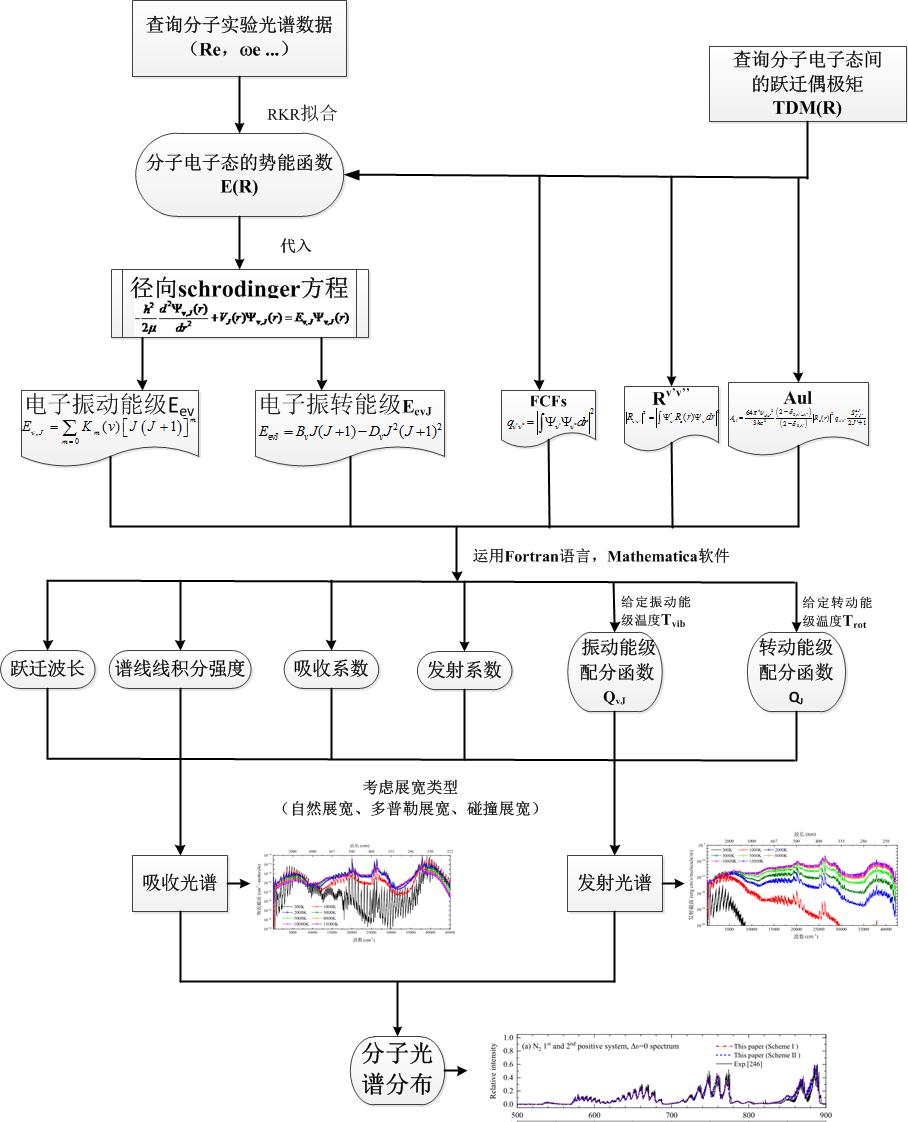


图1. 计算方案路线图

主要成果：到目前为止，

1）已经完成了大气元素相关的N2、NO、CO、O2、CN、N2+、NO+等七个分子的基础数据电子状态、对应的分子平衡键长、电子激发能、分子离解能、谐性振动频率、刚性因子、各阶非谐性参数和非刚性因子，以及相关电子态之间的间距-跃迁偶极函数(the electronic transition moment function)的收集；

2）完成计算给出上述分子的N2、NO、CO、O2、CN、N2+、NO+等七个分子势能函数E(R)与势能曲线拟合；利用这些势能函数文件，求解径向Schrodinger方程，用量子力学方法计算给出了相应的分子电子-振动能级，电子-振动-转动能级数据EevJ、分子弗兰克康登(FCF, Frank-Condon Factor)因子、电子-振动跃迁矩阵元(the electronic-vibrational transition moment)，爱因斯坦自发辐射系数；

3）完成了相关FORTRAN语言、mathematica程序的编制，利用这些程序可以正确计算给出偶极跃迁许可的电子-振动-转动能级间辐射跃迁跳迁波长、谱线的线积分强度受激吸收系数、受激发射系数、在给定温度线给出跃迁带系相关的各相关电子态的振动能级与转动能级的配分函数Q(T)；考虑谱线相应展宽线型，编程计算给出各个谱峰的线型数据。

二、分子跃迁机制分析

本次研究考虑的N2、NO、CO、O2、CN、N2+、NO+等七个分子的辐射跃迁情况，查阅到的电子跃迁谱带系和我们计算出的最大振动能级量子数如下表。

表1.分子跃迁机制

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分子 | 系统 | 跃迁 | 计算谱带  （0:v’max; 0:v’’max） |
| N2 | First-Positive | B3Πg – A3Σu+ | (0:30; 0:30) |
|  | Second-Positive | C3Πu – B3Πg | (0:14; 0:14) |
|  | Birge-Hopfield 1 | b1Πu – X1Σg+ | (0:29; 0:29) |
|  | Birge-Hopfield 2 | b’1Σu+ – X1Σg+ | (0:34; 0:34) |
| N2+ | Meinel | A2Πu – X2Σg+ | (0:39; 0:39) |
|  | First-Negative | B2Σu+ – X2Σg+ | (0:29; 0:29) |
| NO | γ | A2Σ+ – X2Π | (0:30; 0:30) |
|  | β | B2Π – X2Π | (0:4; 0:4) |
|  | δ | C2Π – X2Π | (0:7; 0:7) |
| NO+ |  | A1Π – Х1Σ+ | (0:18; 0:18) |
| CN | Red | A2Π− X2Σ+ | (0:39; 0:39) |
|  | Violet | B2Σ+− X2Σ+ | (0:24; 0:24) |
| CO | Fourth Positive | A1Π – Х1Σ+ | (0:16; 0:16) |
|  | Hopfield-Birge | B1Σ+ – Х1Σ+ | (0:39; 0:39) |
|  |  | B1Σ+ – A1Π | (0:16; 0:16) |

表中列举了C、N、O原子所组成的双原子分子或离子的跃迁，因对角上的振动能级跃迁为占主要部分，非对角上的跃迁强度很小，因此对于分子的振动能级跃迁我们考虑的是Δ*v*=0的跃迁，并在表中给出了其最大的振动量子数。

对于不同的跃迁，因其能级差导致其波长也在不同的范围。以N2分子为例，First-Positive为B3Πg – A3Σu+跃迁。B3Πg在v=30，J最大为73，其能级能量为40965.2426 cm-1. A3Σu+态在v=30，J最大为46，其能量为30142.0296 cm-1。波长为,其波长为461 nm，在可见光区域。对于其他的跃迁皆可按此方法计算得到。

三、分子辐射光谱谱线位置分布与积分线强度计算模型

气体分子辐射所产生的光谱分布主要由分子能级包括电子能级、振动能级、转动能级之间的许可跃迁在一定波长范围内分布构成，由此可知，构建所需要的分子光谱数据库，需要一些关键的基础数据：首先是在给定分子电子能级即给定电子状态下，分子组成核的振动、转动能级结构，可据此给出辐射跃迁的谱线中心波长和谱带及其支项光谱系列波长（谱的分布位置）；其次是爱因斯坦自发辐射系数计算模型，这确定了参与跃迁的分子能级之间的跳迁几率；第三分子光谱谱线的强度，它决定于能级的数密度（布居数密度）和谱线积分强度；以及由此计算给出的吸收系数和发射系数。下面我们分别就这三个方面所涉及到的计算模型做一个简述。

(1)分子的振动转动能级结构

对于双原子分子，在给定电子状态下，通过拟合光谱数据，可以给出相应于该电子态的势能函数E(R),将该势能函数代入径向核运动Schrodinger方程：

(1)

其中µ是体系的有效质量或约化质量，J是转动量子数，r是核间距，有效一维势 VJ(r) 是无转动的（电子）势函数V(r)加上一个离心项。约化质量μ定义为Watson 的“电荷修正约化质量”表达如下所示

(2)

MA和MB是两个原子的原子量，me是电子质量，Q是分子（离子）的正负整数净电荷。



图2.能级计算框图

计算给出相应的分子电子-振动能级Eev、电子-振动-转动能级数据EevJ、分子跃迁过程的弗兰克康登因子(FCF, Franck-Condon Factor)，表示的是从一个振动能级向另一个振动能级跳迁的相对跃迁概率。

电子-振动跃迁矩阵元(the electronic-vibrational transition moment)，实际上是参与跃迁的电子状态之间跃迁偶极矩M(R)在振动波函数中的平均值[1]

(3)

其中分别是上能级振动、下能级波函数、上能级、下能级电子波函数、跃迁电偶极矩、垂直跃迁能量、两个振动态间跃迁矩。在此处我们给出跃迁矩阵元，弗兰克康登因子以及爱因斯坦自发辐射系数的框架图。

图示

描述已自动生成

图3.跃迁参数计算框图

(2)爱因斯坦自发辐射系数计算模型[39]

对于一个热力学系统，根据玻尔兹曼分布，系统中从激发态辐射一个光子，其辐射率为：

(4)

对于一个上态(v’,J’)自发辐射到下态(v’’,J’’),其自发辐射率为：

(5)

因此对于一个原子，上式变为：

(6)

其中u为跃迁偶极矩，定义原子线强度*SJ’J’’*为[2]：

(7)

因此，对于转动的自发辐射系数为：

(8)

对于双原子分子，转动能级线强度*SJ’J’’*为[1]:

(9)

上式中为honl-london因子，对于不同的跃迁，其也不同，下表列举了不同跃迁的honl-london因子，

表2.不同跃迁的honl-london因子

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Λ’-Λ’’* | *J’*-*J’’*=+1(P支) | *J’*-*J’’*=0(Q支) | *J’*-*J’’*=-1(R支) |
| +1 |  |  |  |
| 0 |  |  |  |
| -1 |  |  |  |

因此对于转动能级的爱因斯坦自发辐射系数为[1]：

(10)

而对于两振动能级之间的跃迁需包括所有转动跃迁，需对转动跃迁的自发辐射系数进行求和,得到：

(11)

高温气体的辐射主要来源于自发辐射和诱导辐射。其中自发辐射与上一分子态的态密度成正比，后者与辐射强度成正比。爱因斯坦自发辐射系数与自发辐射系数之间存在线性关系[2]：

(12)

（3）谱线积分强度计算模型

对于给定温度T下，每一条电子振动转动跃迁光谱线的积分强度为[3]：

(13)

其中相应分子下转动态中原子的核自旋简并度，分别是对应跃迁的上能级u和下能级l转动态的能级数值（cm-1），，为上下能级u、l之间的光子吸收或者发射的波数，*Q(T)*是给定总的内部配分函数，对应跃迁的上下转动态之间跃迁几率(原子单位)，*h*和*k*分别是普朗克常数和波尔兹曼常数，c是光速。的单位应该是

跃迁概率表示为两项的乘积[3]：

(14)

在这里，() 表示较低能态的振动量子数和转动量子数，()表示上能态的量子数。表示电子振动跃迁矩的平方，是Honl-London因子。这些量是按照参考文献10的约定定义的，对于Honl-London因子有如下的通用加和规则限制[3],

(15)

（4）吸收系数和发射系数

依据上述谱线积分强度计算模型每一条电子振动转动跃迁光谱线的积分强度关系，可以给出相应吸收波长和发射波长下的吸收系数和发射系数分别为[2]，

(16)

(17)

其中，、分别为爱因斯坦自发辐射系数、受激发辐射系数、受激吸收系数。分别是下和上能级的数密度。

受激吸收和受激发射的爱因斯坦B系数与A系数的关系如下[2]：

(18)

(19)

如果辐射气体在温度T下处于平衡状态，则数密度由玻尔兹曼分布确定，即[1]

(20)

为上下能级的g简并因子。

(21)

分别是温度T时辐射分子的内部配分函数，总粒子数和能级数值[2]。

四、分子辐射跃迁光谱参数计算（以N2分子为例）

（1）分子势能函数计算

采用广泛查阅文献查出相关分子的实验数据，如双原子分子电子基态和相关跃迁电子激发态的电子状态、对应的分子平衡键长、电子激发能、分子离解能、谐性振动频率、刚性因子、各阶非谐性参数和非刚性因子，由这些数据拟合五参量的Murrell-Sorbie势能函数给出分子相应势能函数V(R)与势能曲线：

(22)

其中R为键长，Re为平衡键长，即势函数最低点对应的键长。解离能De可由D0经零点能校正得到：

(23)

ωe和ωeχe分别为分子电子态的谐性振动常数和非谐性振动常数。

势能函数中参数a1，a2和a3可由力常量f2，f3和f4决定

(24)

(25)

(26)

式中三个力常量f2，f3和f4与光谱常数关系密切[4]

(27)

(28)

(29)

式中αe为转动常数修正项，c为光速常数，Be为转动常数，µ为折合质量。

通过实验上测得的各种光谱常数，运用MS函数形式，对双原子分子势能函数进行拟合，得到分子电子态势能曲线。

N2分子势能曲线：

****

图4. N2分子的势能曲线

表3. N2分子光谱数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 电子状态 | De(eV) | Te（cm-1） | ωe（cm-1） | ωeχe | Be（cm-1） | αe（cm-1） | Re（Å） |
| 1 | Χ1Σg+ | 9.905 | 0 | 2358.57 | 14.324[5, 6] | 1.99824[5, 6] | 0.017318[5, 6] | 1.09768 |
| 2 | A3Σu+ | 3.680 | 50203.6 | 1460.64 | 13.87[5, 7, 8] | 1.4546[7, 9-11] | 0.0180[5] | 1.2866 |
| 3 | B3Πg | 4.896 | 59619.3[7] | 1733.39 | 14.122[5, 7, 8] | 1.6374[12-15] | 0.0179[5, 7] | 1.2126 |
| 4 | W3Δu | 4.873 | 59808 | 1501.4 | 11.6 | 1.47042 | 0.01696 | 1.2796 |
| 5 | B'3Σu- | 5.264 | 66272.4 | 1516.88 | 12.18[5] | 1.473[16] | 0.0166[5] | 1.278 |
| 6 | a'1Σu- | 6.222 | 68152.66 | 1530.25 | 12.0747[5, 17] | 1.4799 | 0.01657 | 1.2755 |
| 7 | a1Πg | 6.082 | 69283.06 | 1694.20 | 13.949[5, 18] | 1.6169[19, 20] | 0.01793 | 1.2203 |
| 8 | w1Δu | 5.733 | 72097.4 | 1559.26[21, 22] | 11.63 | 1.498[5] | 0.0166 | 1.268 |
| 9 | C3Πu | 1.236 | 89136.88[23] | 2047.17 | 28.445 | 1.8247[24-29] | 0.01868 | 1.1486 |
| 10 | b'1Σu+ | 2.998 | 104498[30-36] | 760.08[30-36] | 4.418[30-36] | 1.1549[30-37] | 0.007387[30-36] | 1.4439 |

将分子电子态的振转能级运用软件进行拟合，得到最大振动量子数和转动量子数。目前实验上有一些振动能级能量，列举出几个使计算值与实验值进行对比。通过观察图2和附表数值，将计算的振动能级能量与实验已有的振动能量对比发现，我们的计算数据与实验数据[38]吻合的非常好。例如基态Χ1Σg+的振动能级，当振动能级*v*=0时，计算能量为1175.9007cm-1，与实验值1175.5cm-1非常接近，误差仅有0.04cm-1。当振动能级*v*=21时，我们计算所得到的振动能级能量为43782.8932cm-1，实验值为44014.1 cm-1，其误差仅为0.5%。通过与实验数据比较发现，我们的计算误差皆在1%以下。从图中可以直观形象的看出，我们采用求解径向Schrodinger方程给出的振动能级数值和实验振动能级数值符合的相当好。

如下图为N2分子几个电子态的振动能级及其与实验值的比较（数据见附表）：



图5. N2分子基态与部分激发态的计算振动能级与实验振动能级

一个振动能级拥有多个转动能级，下面我们以基态Χ1Σg+为例，列举了转动能级的分布情况。



图6. N2分子基态0-5振动能级的转动能级排布

这里的计算电子-振动-转动能级到目前为止尚未见实验数值，但从电子-振动能级计算来看，这个结果应该是可信的。

（2）爱因斯坦系数计算（自发辐射、吸收、诱导）[39]

采用第3.2节的计算模型我们可以计算出相应振动跃迁的爱因斯坦自发辐射系数Aul。

以N2分子B3Πg -A3Σu+电子态跃迁为例，我们给出了下表数据：

表4. N2分子B3Πg -A3Σu+跃迁的振动爱因斯坦自发辐射系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 振动能级*v* | Aul | 振动能级*v* | Aul |
| 0 | 4100 | 16 | 4.94 |
| 1 | 0.202 | 17 | 0.027 |
| 2 | 143 | 18 | 0.162 |
| 3 | 731 | 19 | 6.15 |
| 4 | 762 | 20 | 29.9 |
| 5 | 318 | 21 | 69.4 |
| 6 | 45.9 | 22 | 104 |
| 7 | 0.353 | 23 | 112 |
| 8 | 0.914 | 24 | 90.6 |
| 9 | 36 | 25 | 54.5 |
| 10 | 153 | 26 | 23.4 |
| 11 | 288 | 27 | 6.23 |
| 12 | 330 | 28 | 0.689 |
| 13 | 254 | 29 | 0.00391 |
| 14 | 131 |  |  |
| 15 | 40.1 |  |  |



图7. N2分子B3Πg -A3Σu+跃迁的振动爱因斯坦自发辐射分布图

表5. N2分子的B3Πg -A3Σu+跃迁（v=0）转动跃迁的爱因斯坦自发辐射系数：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 振动能级v | 转动能级J | Aul | 振动能级v | 转动能级J | Aul |
| 0 | 1 | 4100 | 0 | 50 | 11500 |
| 0 | 2 | 5860 | 0 | 51 | 11600 |
| 0 | 3 | 6850 | 0 | 52 | 11600 |
| 0 | 4 | 7480 | 0 | 53 | 11700 |
| 0 | 5 | 7930 | 0 | 54 | 11700 |
| 0 | 6 | 8260 | 0 | 55 | 11800 |
| 0 | 7 | 8520 | 0 | 56 | 11800 |
| 0 | 8 | 8730 | 0 | 57 | 11900 |
| 0 | 9 | 8900 | 0 | 58 | 12000 |
| 0 | 10 | 9050 | 0 | 59 | 12000 |
| 0 | 11 | 9180 | 0 | 60 | 12100 |
| 0 | 12 | 9290 | 0 | 61 | 12100 |
| 0 | 13 | 9390 | 0 | 62 | 12200 |
| 0 | 14 | 9490 | 0 | 63 | 12200 |
| 0 | 15 | 9570 | 0 | 64 | 12300 |
| 0 | 16 | 9650 | 0 | 65 | 12400 |
| 0 | 17 | 9720 | 0 | 66 | 12400 |
| 0 | 18 | 9790 | 0 | 67 | 12500 |
| 0 | 19 | 9860 | 0 | 68 | 12500 |
| 0 | 20 | 9920 | 0 | 69 | 12600 |
| 0 | 21 | 9980 | 0 | 70 | 12700 |
| 0 | 22 | 10000 | 0 | 71 | 12700 |
| 0 | 23 | 10100 | 0 | 72 | 12800 |
| 0 | 24 | 10200 | 0 | 73 | 12900 |
| 0 | 25 | 10200 | 0 | 74 | 12900 |
| 0 | 26 | 10300 | 0 | 75 | 13000 |
| 0 | 27 | 10300 | 0 | 76 | 13000 |
| 0 | 28 | 10400 | 0 | 77 | 13100 |
| 0 | 29 | 10400 | 0 | 78 | 13200 |
| 0 | 30 | 10500 | 0 | 79 | 13200 |
| 0 | 31 | 10500 | 0 | 80 | 13300 |
| 0 | 32 | 10600 | 0 | 81 | 13400 |
| 0 | 33 | 10600 | 0 | 82 | 13400 |
| 0 | 34 | 10700 | 0 | 83 | 13500 |
| 0 | 35 | 10700 | 0 | 84 | 13600 |
| 0 | 36 | 10800 | 0 | 85 | 13600 |
| 0 | 37 | 10800 | 0 | 86 | 13700 |
| 0 | 38 | 10900 | 0 | 87 | 13700 |
| 0 | 39 | 10900 | 0 | 88 | 13800 |
| 0 | 40 | 11000 | 0 | 89 | 13900 |
| 0 | 41 | 11000 | 0 | 90 | 13900 |
| 0 | 42 | 11100 | 0 | 91 | 14000 |
| 0 | 43 | 11100 | 0 | 92 | 14100 |
| 0 | 44 | 11200 | 0 | 93 | 14100 |
| 0 | 45 | 11200 | 0 | 94 | 14200 |
| 0 | 46 | 11300 | 0 | 95 | 14300 |
| 0 | 47 | 11300 | 0 | 96 | 14300 |
| 0 | 48 | 11400 | 0 | 97 | 14400 |
| 0 | 49 | 11500 | 0 | 98 | 14400 |



图8. N2分子的B3Πg -A3Σu+跃迁（v=0）转动跃迁的爱因斯坦自发辐射系数分布图

五、分子配分函数计算模型

将在第3.1节计算得到的电子振动-转动能级的能量带入统计力学的基本关系式，分子粒子在转动状态下的配分函数由下式给出[1]：

(30)

注意与振动态弱耦合。振动状态下无旋转粒子的配分函数为[1]

(31)

振动转动态态粒子配分函数如下所示[1]：

(32)

最后，态粒子的配分函数为[1]：

(33)

这个态的数量密度可由下式决定[1]：

(34)

在这里[1]

(35)

这里需要对所有考虑的电子态能级、及所有振动态与转动态能级求和。其中  
分别是分子总粒子数、电子态间的垂直激发能（电子态能级）、体系电子温度、转动温度、振动温度、转动能级和振动能级。

此外还需要了解能级的简并度,其定义为[1]：

(36)

其中，S，J，Λ分别为核的自旋多重度，分子电子态自旋，转动能级以及分子电子态角动量，而对于分子的每一个电子态的自旋多重度，其取决于分子核自旋大小以及其能级对称性。双原子分子的核自旋T为两个原子核的自旋矢量I按照角动量矢量叠加规则进行计算得到[40]：

(37)

由于在磁场中，能级分裂为2T+1个不同的能级，因此其核自旋多重度为2T+1。然而对于不同的能级，其对称性的不同也决定了该能级核自旋的不同，对于对称能级，其核自旋为偶数值；对于反对称能级，其核自旋为奇数值。

分子能级的对称性决定于组成分子电子态的电子轨道波函数、振动波函数、电子自旋波函数、转动波函数[41]。

1. 电子轨道波函数：

(38)

其中s对于Σ+以及高Λ电子态为偶数，对于Σ-为奇数

1. 振动波函数：

(39)

1. 电子自旋波函数：

(40)

1. 转动波函数：

(41)

其中Ω=Λ+S，J=Ω，Ω+1，Ω+2，…

基于以上计算得到分子能级简并度，基于一定的温度就能得到分子每一个电子态的配分函数。

这里以N2分子为例，其分子配分函数（温度为15000K）如下所示：

表6.N2分子的配分函数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 电子状态 | gN | gJ | Q\_Partition |
| 1 | Χ1Σg+ | e：6-o：3 |  |  |
| 2 | A3Σu+ | e：3-o：6 |  |  |
| 3 | B3Πg | e：6-o：3 |  |  |
| 4 | W3Δu | e：6-o：3 |  |  |
| 5 | B'3Σu- | e：6-o：3 |  |  |
| 6 | a'1Σu- | e：6-o：3 |  |  |
| 7 | a1Πg | e：3-o：6 |  |  |
| 8 | w1Δu | e：3-o：6 |  |  |
| 9 | C3Πu | e：3-o：6 |  |  |
| 10 | b'1Σu+ | e：3-o：6 |  |  |

参考文献：

[1] K. Fujita, T. Abe, SPRADIAN, 669 (1997) 1-47.

[2] M. Y. Perrin, P. Riviere, A. Soufiani, 8 (2008) 1-162.

[3] S. Chauveau, M. Y. Perrin, P. Riviere, A. Soufiani, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer,72 (2002) 503–530.

[4] J. L. Dunham, Physical Review. 41 (1932) 721-731.

[5] A. Lofthus, P.H. Krupenie, J Phys Chem Ref Data, 6 (1977) 113-307.

[6] J. Bendtsen, J Raman Spectrosc, 2 (1974) 133-145.

[7] L. Bullock, C. Hause, J Mol Spectrosc, 39 (1971) 519-520.

[8] G. Dilecce, S. De Benedictis, Plasma Sources Sci T, 8 (1999) 266.

[9] R. Freund, T. Miller, D. De Santis, A. Lurio, J Chem Phys, 53 (1970) 2290-2303.

[10] D. De Santis, A. Lurio, T.A. Miller, R.S. Freund, J Chem Phys, 58 (1973) 4625-4665.

[11] R.E. Miller, J Chem Phys, 43 (1965) 1695-1701.

[12] A. Van der Ziel, 1 (1934) 353-362.

[13] L. Polak, D. Slovetskii, A. Sokolov, Opt Spectrosc+, 32 (1972) 247-251.

[14] K. Becker, E. Fink, W. Groth, W. Jud, D. Kley, 53 (1972) 35-51.

[15] A.M. Ung, J Chem Phys, 65 (1976) 2987-2990.

[16] S. Tilford, J.T. Vanderslice, P. Wilkinson, The Astrophysical Journal, 141 (1965) 1226.

[17] S. Tilford, P. Wilkinson, J.T. Vanderslice, The Astrophysical Journal, 141 (1965) 427.

[18] J.T. Vanderslice, S. Tilford, P. Wilkinson, The Astrophysical Journal, 141 (1965) 395.

[19] A. Douglas, G. Herzberg, Can J Phys, 29 (1951) 294-300.

[20] R. McFarlane, Physical Review, 146 (1966) 37.

[21] Y. Tanaka, M. Ogawa, A.S. Jursa, J Chem Phys, 40 (1964) 3690-3700.

[22] P. Carroll, K. Subbaram, Can J Phys, 53 (1975) 2198-2209.

[23] A. Budó, Zeitschrift für Physik, 96 (1935) 219-229.

[24] G. Büttenbender, G. Herzberg, Ann Phys-Berlin, 413 (1934) 577-610.

[25] T. HORI, Y. ENDO, 23 (1941) 834-842.

[26] L. Gerö, Zeitschrift für Physik, 96 (1935) 669-676.

[27] D. Coster, F. Brons, Zeitschrift für Physik, 97 (1935) 570-572.

[28] P. Carroll, R. Mulliken, J Chem Phys, 43 (1965) 2170-2179.

[29] D. Coster, F. Brons, A. Van der Ziel, Zeitschrift für Physik, 84 (1933) 304-334.

[30] P. Carroll, C. Collins, Can J Phys, 47 (1969) 563-589.

[31] M. Leoni, Deperturbation of The Worley-Jenkins Rydberg Series of N2, (1972).

[32] K. Dressler, Can J Phys, 47 (1969) 547-561.

[33] R.E. Worley, Physical Review, 64 (1943) 207.

[34] J. Geiger, B. Schröder, J Chem Phys, 50 (1969) 7-11.

[35] J. Hopfield, Phys. Rev, (1930), 36 789-790.

[36] P. Carroll, C. Collins, K. Yoshino, M. Physics, J Phys B-At Mol Opt, 3 (1970) L127.

[37] S. Tilford, P. Wilkinson, Journal of Molecular Spectroscopy, 12 (1964) 347-359.

[38] P.F. Bernath, Spectra of atoms and molecules, (1995) 3-475.

[39] K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular spectroscopy and molecular structure, (1979).

[40] J.M. Brown, J.M. Brown, A. Carrington, Rotational spectroscopy of diatomic molecules, (2003).