

# N<sub>2</sub> 第二正带系发射光谱的理论计算及实验研究\*

翟晓东 丁艳军<sup>†</sup> 彭志敏 罗锐

(清华大学热能系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

(2011年8月22日收到; 2011年11月8日收到修改稿)

本文利用分子光谱理论系统的计算和分析 N<sub>2</sub> 第二正带系 ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) 的发射光谱, 以研究光谱强度的分布规律与不同温度条件和气体条件的关系. 基于 N<sub>2</sub> 的三重态能级结构特性, 重点计算和讨论了发射光谱的几个重要参数: 通过求解高、低电子态的哈密顿矩阵得到了振转能级特性; 利用  $r$  质心近似法求取了能级间跃迁的电偶极矩函数和爱因斯坦跃迁概率; 进而计算了不同振动和转动温度条件下谱线的强度分布. 进行了 N<sub>2</sub> 和 Ar 的混合放电实验, 利用实验光谱数据同理论结果进行拟合分析, 确定了 N<sub>2</sub> 分子的振动温度和转动温度分别约为 4300 K 和 800 K. 另外由于潘宁离子化效应, N<sub>2</sub> 浓度减小时谱线强度呈现先增强后减弱的趋势. 实验结果很好的验证了 N<sub>2</sub> 第二正带系光谱理论计算的正确性.

**关键词:** 第二正带系, 发射光谱, 跃迁概率, 电晕放电

**PACS:** 33.70.-w, 33.20.Vq, 52.25.Os

## 1 引言

N<sub>2</sub> 几个激发态能级, 包括  $C^3\Pi_u$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  都是重要的亚稳态基团 (记为 N<sub>2</sub><sup>\*</sup>), 研究其各能级间跃迁产生的发射光谱的特性, 在航天领域的高温环境测量、燃烧及等离子体助燃、烟气污染物排放控制、以及材料表面处理等领域都具有重要意义. N<sub>2</sub><sup>\*</sup> 的辐射寿命相对于其参与的化学反应过程要长得多, 它们在特定的反应动力学过程中 (高温、燃烧等) 扮演重要的角色, 不仅作为重要的基团参加能量转换, 而且能够左右反应进行的方向, 以及决定反应产物的状态. 例如, N<sub>2</sub> 的激发态 ( $B^3\Pi_g$  为 7.3 eV,  $C^3\Pi_u$  为 10.9 eV) 能够轻易将 O<sub>2</sub> 分子 (5.1 eV) 离解为 O 原子, 进而与 N 原子结合生成 NO<sup>[1]</sup>.

N<sub>2</sub> 第二正带系 ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) 跃迁发生在紫外波段 (约 280—480 nm). 图 1 为 N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 部分能级的势能曲线图, 可以看出, 相对于 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 自由基而言, N<sub>2</sub><sup>\*</sup> 的激发所需的激发能更小, 因此其跃迁在放

电过程中能够比较容易的观测到. 利用电晕放电产生的 N<sub>2</sub> 发射光谱以研究其各能级间跃迁辐射, 具有测量方法简单、实现非接触测量等显著的优点, 是研究高温、燃烧、等离子体等辐射现象最直接有效的方法之一<sup>[2]</sup>. 但要仅仅通过 N<sub>2</sub> 的实验光谱定量的分析温度、组分等信息还存在很大困难, 其一在于多种粒子、多种跃迁的光谱重叠; 其二在于温度场、测量光路、仪器性能等多种因素的综合影响. 因此 N<sub>2</sub> 分子光谱的理论分析显得尤为重要.

分子发射光谱的理论计算一直是发射光谱理论研究的重点和难点. N<sub>2</sub> 的  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  跃迁和其他大部分双原子分子和自由基的跃迁相比又具有其特殊性, 其高、低能级都属于三重电子态  $^3\Pi$ , 能级结构比较复杂. 常用的分析方法是利用高精度实验拟合求取光谱常数<sup>[3-5]</sup>, 再利用这些常数计算光谱强度. 法国学者<sup>[6,7]</sup> 计算了 N<sub>2</sub><sup>\*</sup> 三重态高低能级的势能面, 并对部分分子常数进行了修正, 美国等学者<sup>[8-11]</sup> 通过不同的实验环境和数据分析方法研究了 N<sub>2</sub> 等分子的光谱特性, 然而他们在分子光谱的完整计算方法、程序及数据方面没有过

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51176085) 资助的课题.

† E-mail: dyj@tsinghua.edu.cn

多论述. 就国内的研究现状<sup>[12-15]</sup>来讲, 在分子结构和理论光谱计算等方面的系统研究还相对滞后, 还并未形成成熟的理论与应用体系.

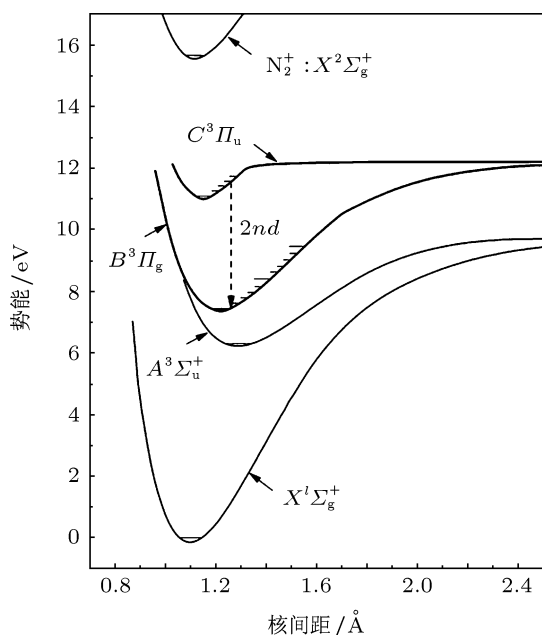


图1 N<sub>2</sub> 的 RKR 势能曲线

我们曾论述了基于自由基发射光谱的测温技术<sup>[16,17]</sup>, 本文继续探讨 N<sub>2</sub> 分子光谱计算理论及在不同实验条件下的光谱特性. 从分子结构及能级特性出发, 通过计算发射光谱的几个重要参数, 求取了不同振动、转动温度下的发射光谱. 通过 N<sub>2</sub> 和 Ar 混合气体的电晕放电发射光谱实验, 获得 N<sub>2</sub> 第二正带系的光谱强度分布, 利用理论计算光谱和实验结果的对比分析, 确定了放电环境中 N<sub>2</sub> 等离子体的转动温度和振动温度, 以及光谱强度随浓度配比变化的规律.

## 2 N<sub>2</sub> 发射光谱的理论计算

分子发射光谱的谱线强度定义为辐射源每秒所发射出的能量, 其计算公式为

$$I_{v'J', v''J''} = N_{v'J'} A_{v''J''}^{v'J'} hc \nu_{v''J''}^{v'J'} \quad (1)$$

式中,  $N_{v'J'}$  为高能级粒子布居数;  $A_{v''J''}^{v'J'}$  为不同振、转能级间的爱因斯坦跃迁概率;  $\nu_{v''J''}^{v'J'}$  为能级间的跃迁波数; 上下标中  $v$  代表振动量子数,  $J$  代表转动量子数; 量子数上标中的单、双撇分别代表高、低能级. 计算的难点在于计算 N<sub>2</sub> 第二正带系

的高、低能级特性; 以及求取对应的爱因斯坦跃迁概率.

### 2.1 能级分布

N<sub>2</sub> 的  $C^3\Pi_u$ ,  $B^3\Pi_g$  态都属于三重电子态, 与其他大部分双原子分子和自由基的单重态或双重态相比, 具有更复杂的能级结构<sup>[2,6]</sup>. 由跃迁能级图 2 所示, 由于  $\rho$  型双重分裂的作用, 两电子态都形成对应于量子数  $\Omega = 0, 1, 2$  的  $F_1-F_3$  共 3 个转动能级; 两态都属于由洪德情形  $a$  到洪德情形  $b$  的过渡情形, 由于  $\Lambda$  形双重分裂的作用, 每个转动能级都分裂为 2 个能级. 由于  $\Delta\Lambda = 0$ ,  $Q$  支是很弱的; 由能级的对称性,  $P$  支和  $R$  支各形成 1 条强支和 1 条弱支, 在图中分别以实线和虚线表示. 这样在光谱中将出现  $P_1, R_1, P_2, R_2, P_3, R_3$  共六条强支. 本文也主要针对这 6 条强支进行计算.

计算  $C^3\Pi_u$ ,  $B^3\Pi_g$  的能级分布, 主要利用对角化高、低能级对应的三重态的哈密顿矩阵, 求解其特征值<sup>[6,7]</sup>. 哈密顿矩阵为对称矩阵, 是电子动能和势能的总能量的算符.  $^3\Pi$  态的 3 个矩阵特征值对应  $\rho$  分裂的三个项值, 而由于  $\Lambda$  分裂, 每个矩阵组元分裂为两个项值, 使得每个特征值也分解为 2 个值. 高、低能级对应的哈密顿矩阵都可写为

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (2)$$

矩阵中各组元由下列公式求出<sup>[7]</sup>:

$$M_{11} = T_v - A_v + (B_v - A_v)(x + 2) + \frac{2\lambda_v}{3} - 2\gamma_v - D_v(x^2 + 6x + 4) \mp (o_v + p_v + q_v), \quad (3)$$

$$M_{22} = T_v - \frac{4\lambda_v}{3} + B_v(x + 2) - 2\gamma_v - D_v(x^2 + 8x) \mp \frac{1}{2}q_v x, \quad (4)$$

$$M_{33} = T_v + A_v + (B_v + A_v)(x - 2) + \frac{2\lambda_v}{3} - D_v(x^2 - 2x), \quad (5)$$

$$M_{12} = M_{21} = -\sqrt{2x} \left[ B_v - \frac{\gamma_v}{2} - \frac{A_v}{2} \mp \frac{1}{2}(p_v + 2q_v) - 2D_v(x + 2) \right], \quad (6)$$

$$M_{13} = M_{31} = -\sqrt{x(x - 2)} \left[ 2D_v \pm \frac{q_v}{2} \right], \quad (7)$$

$$M_{23} = M_{32} = -\sqrt{2(x-2)} \times \left[ B_v - \frac{\gamma_v}{2} + \frac{A_v}{2} - 2D_v x \right]. \quad (8)$$

上述各式中,  $T_v$  为振动态势能,  $A_v$ ,  $B_v$ ,  $D_v$  为振动态分子常数, 可以由各态的分子常

数<sup>[18-20]</sup> 和振动量子数  $v$  计算得到; 参数  $\lambda$ ,  $\gamma$  描述  $\rho$  双重分裂的影响; 参数  $o, p, q$  以及符号  $\pm$  描述  $\Lambda$  双重分裂的影响. 通过各振、转能级分布进而可以求得各振、转能级间的跃迁频率.

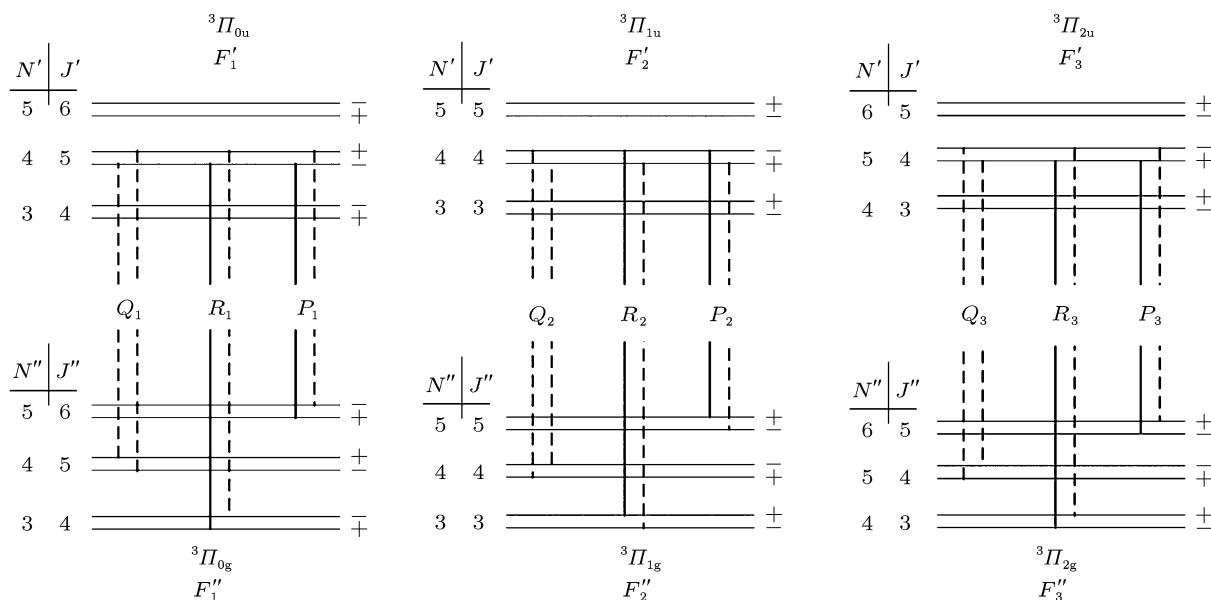


图2  $N_2$  的  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  跃迁能级图

## 2.2 跃迁概率

自发发射爱因斯坦跃迁概率  $A_{v''J''}^{v'J'}$  的表达式为

$$A_{v''J''}^{v'J'} = \frac{g'_e}{g''_e} \frac{64\pi^4}{3h} \frac{S_{J''}^{J'}}{2J''+1} p_{v''J''}^{v'J'} (v_{v''J''}^{v'J'})^3, \quad (9)$$

式中,  $g_e$  为电子态简并度,  $g_e = (2 - \delta_{O,\Lambda})(2S+1)$ , 其中  $(2S+1)$  为自旋多重项;  $\delta_{O,\Lambda}$  为张量积, 对于  $\Pi$  态  $\delta_{O,\Lambda} = 0$ .  $p_{v''J''}^{v'J'}$  为振转跃迁概率, 其公式为

$$p_{v''J''}^{v'J'} = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'J'}(r) R_e(r) \Psi_{v''J''}(r) dr \right]^2, \quad (10)$$

其中  $r$  为核间距,  $\Psi_{vJ}(r)$  分别为高、低振动能级对应的径向振-转波函数,  $R_e(r)$  为电偶极矩函数 (ETMF). 在  $r$ -质心近似法 ( $r$ -Centroid Approximation)<sup>[4,6]</sup> 中, 电偶极矩  $R_e(r)$  可以表示成

$$p_{v''J''}^{v'J'} = R_e(\bar{r}_{v'v''}) \cdot q_{v'v''}, \quad (11)$$

其中

$$q_{v'v''} = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'J'}(r) \cdot \Psi_{v''J''}(r) dr \right]^2, \quad (12)$$

$q_{v'v''}$  为弗兰克-康登因子 (F-C);  $\bar{r}_{v'v''}$  为  $r$  质心. 结合光谱测量数据可以得到跃迁矩的基频和 1, 2 次泛频 (或者更高阶), 各阶跃迁矩采用相同的  $r$  变量, 将电偶极矩  $R_e(r)$  展开为多项式的形式

$$R_e(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2, \quad (13)$$

上式中系数  $a_0, a_1, a_2$  的值由不同振动能级相对强度分布的精确实验数据和弗兰克-康登因子求取, 并利用最小二乘拟合算法来确定. 之后可以利用该函数求取其他的带系的跃迁. 下式给出了  $N_2$  第二正带系的对应于振动能级  $v' = 1-4$  的电偶极矩表达式<sup>[4]</sup> ( $r = 1.03-1.3 \text{ \AA}$ ) 为

$$R_e(r) = -1 + 2.1047r - 0.9357r^2. \quad (14)$$

波函数  $\Psi_{vJ}(r)$  一般通过 RKR (Rydberg-Klein-Rees) 势能曲线求得, 即根据光谱测量数据, 通过 RKR 反演技术<sup>[21]</sup>, 求出各振动能级  $v$  对应的核间距的经典转折点  $R_R$  和  $R_L$ , 得到一系列对应  $v$  的数组, 由这些数组确定势能曲线的数值解 (参见图 1). 表 1 给出  $N_2$  第二正带系跃迁的弗兰克-康登因子 (F-C) 及求得的振动带系带头的跃迁波长  $\lambda$ .

表1 不同振动能级间的夫兰克-康登因子 F-C 和跃迁波长  $\lambda$

$v'' \backslash v'$	F-C				$L/\text{nm}$			
	0	1	2	3	0	1	2	3
0	0.451	0.3943	0.1334	0.0204	337.1	315.9	297.6	281.8
1	0.3276	0.0215	0.3412	0.2538	357.7	333.9	313.4	295.6
2	0.1468	0.2031	0.0242	0.2101	380.6	353.6	330.8	310.7
3	0.0521	0.1981	0.0631	0.0885	406	375.6	349.8	327.6

### 2.3 理论发射光谱

在热平衡的条件下, 高能级粒子的布居数  $N_{v',J'}$  在振动和转动自由度上都满足各自的波尔兹曼分布率 [2]:

$$N_{v',J'} = \frac{N_0(2J'+1)}{Q_v Q_r} \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right) \times \exp\left(-\frac{E_r}{kT_r}\right). \quad (15)$$

由 (1) 式可知, 不同振动、转动能级的跃迁强度同粒子数  $N_{v',J'}$  有简单的正比关系. 在上述分析的基础上即可计算出  $N_2$  谱线强度及其分布情况. 由于谱线展宽 (HWMH) 的作用, 本计算过程采用高斯线型函数计算任意转动温度  $T_r$ , 振动温度  $T_v$ , HWMH 条件下  $N_2$  的  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  带系发射光谱的强度分布. 由于谱线强度为相对值, 做归一化处理, 将强度最大值设定为 1000; 另外由于本实验采用的光谱仪标定 HWMH 为 0.2 nm, 计算过程采用相同值.

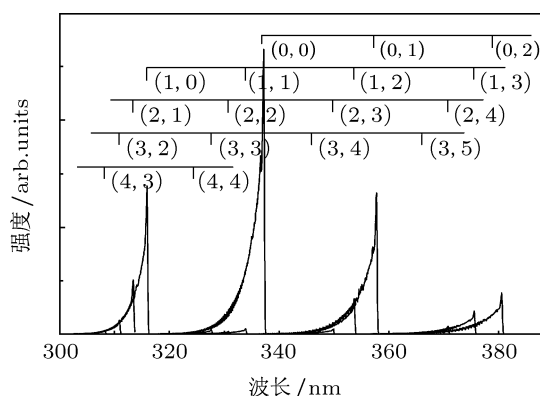


图3 各振动能级间  $N_2$  的振转带系光谱

现设定振、转温度  $T_v = T_r = 3000 \text{ K}$ , 计算得到不同的振动能级间的转动带系强度分布如图 3 所示. 由图可见, 不同振动能级间的跃迁光谱强度

相差较大, 而随着量子数  $J'$  的增加强度降低很快; 另外由于各振动态、转动态各能级的粒子布居数满足波尔兹曼分布率, 高能级电子态 ( $C^3\Pi_u$ ) 的振动量子数  $v'$  越大, 谱线强度越小. 图 4 为不同振-转温度条件下  $N_2$  的  $\Delta v = -1$  带系的理论光谱的强度叠加. 由图中可知, 随着转动温度和振动温度的升高,  $N_2$  的电子带系发射光谱的强度分布发生明显的增强趋势.

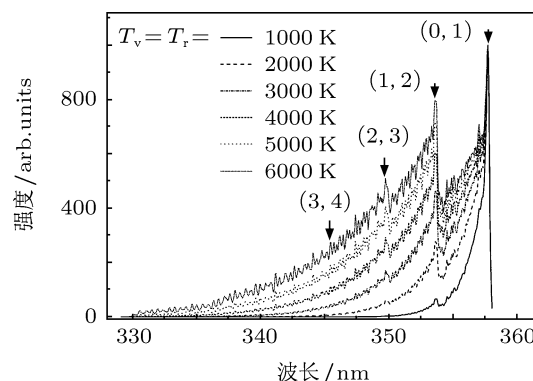


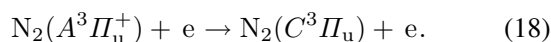
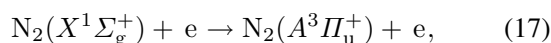
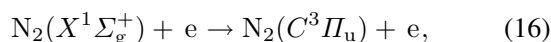
图4 不同振、转温度条件下  $N_2$  的理论叠加光谱

### 3 实验及结果分析

本文通过脉冲电晕放电等离子体实验研究  $N_2$  第二正带系的发射光谱. 系统方案如图 5 所示. 选择  $N_2$  和 Ar 作为实验气体, 其配比利用流量计控制, 并通过混合室充分混合; 气室为直径 22 cm 的圆筒状不锈钢容器, 四周各开一圆孔并固定紫外增强型石英玻璃以便采集光谱; 放电形式为针-板式介质阻挡电晕放电. 高压脉冲电源可以形成 36 kHz 和峰压 15 kV 的脉冲; 光谱通过荷兰 Avantes 多通道光谱仪采集, 光栅分辨率为 1800 L/mm, 通过多次取样平均的方法降低测量噪声.

在放电等离子体环境中,  $N_2$  高能级  $C^3\Pi_u$  主要由基态  $N_2$  分子和低能级  $A^3\Sigma_u^+$  受电子碰撞激

发、关联激发、合并反应等过程产生. 部分反应过程<sup>[10,22]</sup>包括



另外, 当有其他气体分子存在时, 还存在潘宁离化效应 (Penning effect)<sup>[10]</sup>, 即当其他分子的亚稳

态粒子的激发能大于  $\text{N}_2$  分子  $C^3\Pi_u$  态的电离能, 与  $\text{N}_2$  碰撞就会将其激发至  $C^3\Pi_u$  态, 从而增大该态的布居数. 由于  $\text{Ar}^*(^3P_2)$  和  $\text{Ar}^*(^3P_0)$  的激发能分别为 11.55 eV 和 11.72 eV, 大于  $C^3\Pi_u$  态的电离能 (10.9 eV), 因此 Ar 作为配气时反应过程为

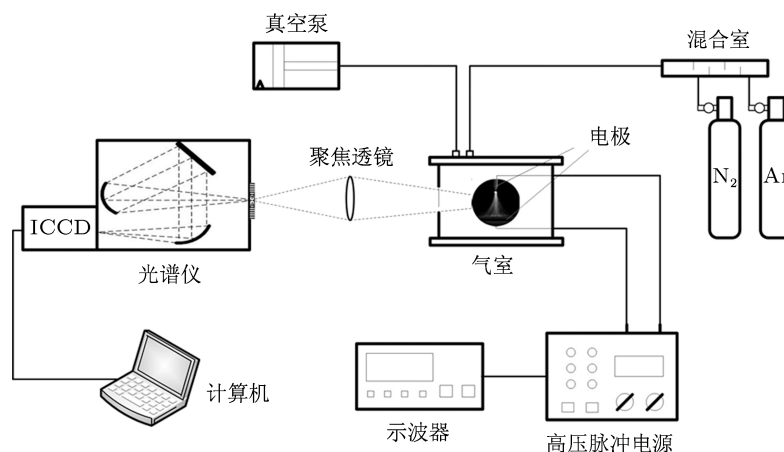
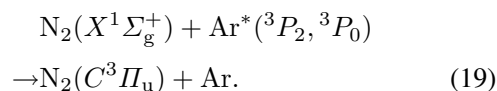


图5 实验系统图

### 3.1 振动、转动温度测量

振动温度和转动温度的测量是光谱分析的主要目的之一, 在高温过程监测与分析、等离子体物理中都有重要意义. 在实验过程中通过充入 Ar 以改变  $\text{N}_2$  的配比, 研究在不同的  $\text{N}_2$  浓度下光谱与温度的关系. 振、转温度通过将实验光谱同理论光谱进行对比分析得到, 我们利用谱支强度比和谱线的拟合算法分别确定振动和转动温度<sup>[9,16]</sup>. 图6为  $\text{N}_2$  浓度为 25% 时实验光谱和理论计算光谱的对比图, 图中谱线强度做了归一化处理. 通过计算光谱和实验光谱数据的拟合, 可确定电晕放电环境中,  $\text{N}_2$  分子的转动温度约为 800 K, 振动温度约为 4300 K. 由于放电过程产生的等离子体为非平衡等离子体, 所以振动温度和转动温度相差很大, 转动温度同平动温度、即宏观气体温度比较接近.

图7为  $\text{N}_2$  浓度在 10%—100% 变化时, 根据谱支强度比和谱线拟合算法分别求得的振动温度  $T_v$  和转动温度  $T_r$  的变化曲线. 由图中发现, 当随着  $\text{N}_2$  浓度的升高, 由谱线计算得到的温度

也随着增高, 振动、转动温度的变化范围分别达到 4300—4800 K 和 800—1100 K.

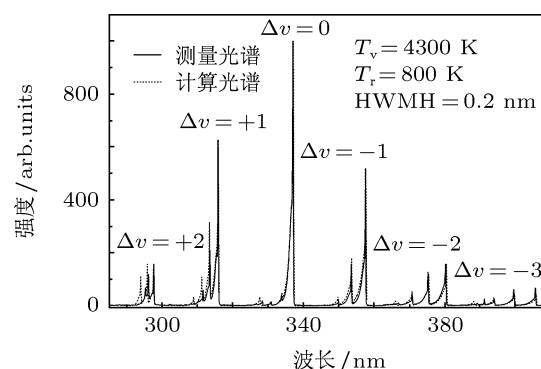


图6  $\text{N}_2$  理论 - 实验光谱对比图

这是由于两方面原因. 首先是  $\text{N}_2$  浓度越高,  $\text{N}_2$  分子直接受高能电子激发的概率越高, 其次是自吸收效应. 放电等离子体中或多或少都会存在自吸收效应<sup>[24]</sup>, 即放电区域周围会形成“暗的”等离子体鞘层, 鞘层内的高能级粒子会对光谱形成一定程度的吸收. 由于对于同一振动态跃迁而言, 吸收能级

的粒子数满足类似于 (15) 式的量子态分布 [25]

$$N_{v'',J''} = \frac{N_0(2J'' + 1)}{Q_r} \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{kT_r}\right). \quad (20)$$

因此, 转动带系中转动量子数  $J''$  越小, 其对应能级的布局分布就越大, 谱支减弱的也越明显. 这样通过求取谱支强度比值而得到的温度值将发生一定规律的变化. 因此可以看出, 在低浓度条件下测得的温度更能反映等离子体中  $N_2$  的真实温度.

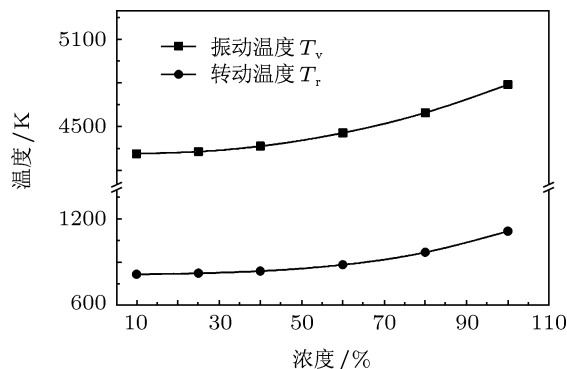


图 7 由不同  $N_2$  浓度求得的振动、转动温度

### 3.2 不同 $N_2$ 浓度的光谱强度

等离子体中的高能级粒子布居数也是等离子体物理的关注问题之一. 布居数同光谱强度有简单的比例关系, 因此我们通过改变 Ar 和  $N_2$  的配比以研究光谱强度随浓度的变化规律. 图 8 为  $N_2$  浓度在 10%—100% 变化时的  $N_2$  第二正带系中  $\Delta v = -2, -3$  带系的谱线强度对比图, 其中套图为强度积分均值及其趋势. 由于自吸收效应的存在, 我们计算整个谱带内的积分强度以消除影响. 由图中看出, 由于潘宁效应的作用, 谱线强度随着  $N_2$  浓度配比 ( $> 25\%$ ) 的降低而发生明显的增强; 文献 [10] 通过  $N_2$  光谱的两个谱支的强度变化获得了类似的规律, 但是没有考虑自吸收带来的误差. 需要指出的是, 实验中当  $N_2$  浓度约小于 25% 时, 由于

初始浓度的减小而使激发态浓度降低, 光谱强度快速减弱. 另外在 390 nm 附近可以清楚的观察到  $N_2^+$  第一负带系  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  的跃迁光谱.

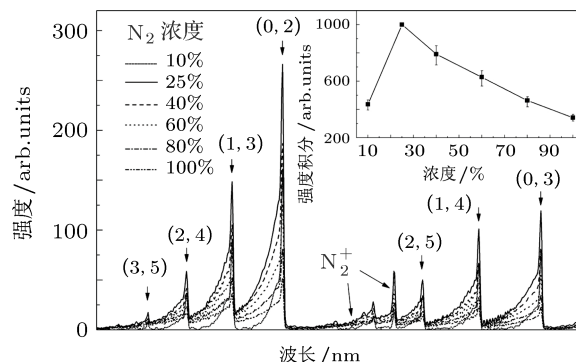


图 8 不同  $N_2$  浓度的光谱强度对比图

## 4 结论

本文以双原子分子光谱理论为基础, 对  $N_2$  三重态间跃迁的光谱特性进行了分析, 通过求解哈密顿算法得到了高低电子能级的振转能级分布; 利用  $r$  质心近似法确定了电偶极矩函数, 并得出爱因斯坦跃迁概率; 最终理论上求取了任意振动、转动温度和谱线展宽条件下的  $N_2$  第二正带系  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  的跃迁发射光谱及变化规律. 进行了  $N_2$  和 Ar 混合气体的电晕放电发射光谱实验, 获取了不同配比条件下的光谱, 通过将理论计算光谱和实验光谱数据进行拟合, 确定了放电环境下的  $N_2$  振动和转动温度分别为 4300 K 和 800 K; 另外发现受潘宁效应的影响,  $N_2$  光谱强度随着其体积比的减少而出现先增大后减小的趋势. 实验结果也验证了光谱理论计算的正确性. 本文以分子光谱理论为依据, 能够用于指导高温、燃烧、等离子体等条件下气体物性参数的测量与分析.

[1] Gabi D S, Mario J, Farah K, Deanna A L, Christophe O L 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 201  
 [2] Herzberg G 1983 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Beijing: Science Press) p22 (in Chinese) [G. 赫兹堡 1983 分子光谱与分子结构 (第一卷)(北京: 科学出版社) 第 22 页]  
 [3] Jain D C, Sahni R C 1967 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7**

475  
 [4] Jain D C 1972 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12** 759  
 [5] Lorenzo R, Campos J 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **92** 85  
 [6] Roux F, Michaud F 1989 *Can. J. Phys.* **67** 143  
 [7] Chauveau S, Perrin M Y, Riviere P, Soufiani A 2002 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **72** 503

- [8] Ryo Ono, Tobaru C, Teramoto Y, Oda T 2009 *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 025006
- [9] Mi L, Xu P, Wang P N 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 3885
- [10] Qayyum A, Shaista Zeb, Naveed M A, Rehman N U, Ghauri S A, Zakauallah M 2007 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **107** 361
- [11] Debal F, Bretagne J, Ricard A, Jumet M, Wautelet M, Dauchot J P, Hecq M 1998 *Surface and Coatings Technology* **98** 1387
- [12] Li X C, Yuan N, Jia P Y, Niu D Y 2010 *Spectrosc. Spec. Anal.* **30** 2894 (in Chinese) [李雪辰, 袁宁, 贾鹏英, 牛东莹 2010 光谱学与光谱分析 **30** 2894]
- [13] Wang W C, Liu F, Zhang J L, Ren C S 2004 *Spectrosc. Spec. Anal.* **24** 1288 (in Chinese) [王文春, 刘峰, 张家良, 任春生 2004 光谱学与光谱分析 **24** 1288]
- [14] Yin L Y, Wen X Q, Wang D Z 2008 *Spectrosc. Spec. Anal.* **28** 2745 (in Chinese) [尹利勇, 温小琼, 王德真 2008 光谱学与光谱分析 **28** 2745]
- [15] Liang Z, Luo H Y, Wang X X, Guan Z C, Wang L M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8739 (in Chinese) [梁卓, 罗海云, 王新新, 关志成, 王黎明 2010 物理学报 **59** 8739]
- [16] Peng Z M, Ding Y J, Yang Q S, Jiang Z L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 053302 (in Chinese) [彭志敏, 丁艳军, 杨乾锁, 姜宗林 2011 物理学报 **60** 053302]
- [17] Peng Z M, Ding Y J, Zhai X D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 104702 (in Chinese) [彭志敏, 丁艳军, 翟晓东 2011 物理学报 **60** 104702]
- [18] Lofthus A, Krupenie P H 1977 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** 113
- [19] Roux F, Michaud F 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **158** 270
- [20] Roux F, Michaud F 1983 *J. Mol. Spectrosc.* **97** 253
- [21] Zare R N 1973 *J. Mol. Spectrosc.* **46** 37
- [22] Isola L, Lopez M, Gomez B J 2011 *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** 375204
- [23] Jamroz P, Zyrnicki W 2010 *Vacuum* **84** 940
- [24] Winchester M R, Marcus R K 1996 *Spectrochimica Acta B* **51** 839
- [25] Trad H, Higelin P, Chaumeix N D, Rousselle C M 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **90** 275

# Theoretical and experimental study of emission spectrum of the second positive system of $N_2^*$

Zhai Xiao-Dong Ding Yan-Jun<sup>†</sup> Peng Zhi-Min Luo Rui

(State Key Laboratory of Power Systems, Dept of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 22 August 2011; revised manuscript received 8 November 2011)

## Abstract

The optical emission spectrum of the second positive system of  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$  is analyzed and calculated based on the energy structure of the triplet systems of nitrogen radicals. Some key parameters of the equation for the radiative transition intensity are evaluated theoretically, including the potentials of the upper and lower states obtained from diagonalizing their Hamiltonian matrices, the electronic transition moments calculated by using  $r$ -centroid approximation, and the Einstein coefficients of different vib-rotational levels. For comparing with the theoretical spectra, we achieve the measured results from corona discharge experiments of  $N_2$  and Ar. By fitting the measured spectral intensities and the calculated ones, the vibrational and the rotational temperatures are determined approximately to be 4300 K and 800 K. The results also demonstrate that with the reduction of nitrogen concentration, the intensity of  $N_2$  radiative state first increases and then decreases due to Penning excitation from argon metastable states. The experimental results verify the correctness of the theoretical calculations on the second positive system.

**Keywords:** second positive system, emission spectrum, transition probability, corona discharge

**PACS:** 33.70.-w, 33.20.Vq, 52.25.Os

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51176085).

<sup>†</sup> E-mail: dyj@tsinghua.edu.cn