物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

氮气分子$X^1\Sigma_g^+$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$和$b^1\Pi_u$电子态的不透明度*

陈晨[1)] 赵国鹏[2)†] 祁月盈[2)] 吴勇[3)4)‡] 王建国[3)1)]

1) (复旦大学, 现代物理研究所, 上海 200433)

2) (嘉兴学院数据科学学院, 嘉兴 314001)

3) (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理重点实验室, 北京 100088)

4) (北京大学工学院, 应用物理与技术研究中心, 北京 100871)

(2022 年 1 月 7 日收到; 2022 年 3 月 17 日收到修改稿)

采用考虑 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+Q) 方法, 计算了氮气分子 $X^1\Sigma_g^+$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ 和 $b^1\Pi_u$ 电子态的势能曲线、偶极跃迁矩阵元、光谱常数和振动能级, 计算结果与其他实验和理论数据符合较好. 基于分子结构数据, 研究了氮气分子在 100 atm (1 atm = 1.01×10^5 Pa) 压强下, 295—20000 K 温度范围内的不透明度. 结果表明, 在波长分布范围内, 不透明度随着温度的升高而变大; 当温度小于 5000 K 时, 不透明度主要分布在紫外区域, 当温度大于 10000 K 时, 激发态的贡献使得不透明度在红外区域也开始有明显的布居. 本文探明了温度效应对氮气分子不透明度的影响, 可以为天体物理和核武器领域提供理论和数据支持.

关键词: 氮气分子, 光谱常数, 不透明度

PACS: 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj **DOI:** 10.7498/aps.71.20220043

1 引 言

辐射不透明度在天体物理、等离子体物理、原子核物理等领域都有重要应用[1−5], 对大气分子不透明度的研究有助于了解大气的辐射输运过程[6]. 氮气分子广泛存在于地球、土卫六和海卫一等天体中[7], 在天体物理的研究中有重要的作用. 目前, 人们对富含氮气分子的大气发射光谱进行了广泛观测[8−10], 为了分析观测到的大气光谱数据并建立数学模型, 必须探究清楚氮气分子的光谱性质[11−13]. 例如, 高层大气辉光观测中用到的掩日法和辐射转移模型都需要氮气分子的光谱数据[14]. 并且由于氮气分子广泛存在于地球大气中, 通过计算其不透明度有助于研究空气对核武器爆炸后产生的辐射的吸收能力, 从而判断核武器的破坏能力. 数据库 HITRAN (high-resolution transmission molecular absorption database)[15−19] 广泛应用于分子不透明度的研究, 它不仅提供可靠的光谱参数, 而且通过光谱参数可模拟不同温度范围的吸收和发射光谱.

早在 20 世纪, 人们已经对氮气分子的光谱进行了大量实验观测. 1977 年, Lofthus 和 Krupenie[20] 对观测到的光谱数据进行了综述. 1992 年, Stark 等[21] 测量了在 295 K 的温度条件下氮气分子的吸收截面. 2005 年, 该实验组在相同温度条件下测量了 $b^1\Pi_u(5) - X^1\Sigma_g^+(0)$)跃迁过程的吸收截面[14]. 同年, Haverd 等[22] 在室温条件下对 $b^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+(3,0)$跃迁过程的极紫外吸收谱进行了实验测量和理论分析. 2006 年, Robert 等[23] 测量了 295, 535 和 600 K 的温度条件下的振转分辨的振子强度. 2015 年, Niu 等[24] 观测了温度达到 900 K 时氮气分子 $b^1\Pi_u$–$X^1\Sigma_g^+$ 跃迁过程的吸收谱的谱线线移和展宽.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0403200) 和国家自然科学基金 (批准号: 12105119) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guopengzhao@zjxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wu_yong@iapcm.ac.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

2019 年, Heays 等[25] 观测了 $^{14}N^{15}N$ 的吸收谱.

对于氮气分子, 人们还开展了大量的理论研究工作. Spelsberg 和 Meyer[26] 在 2001 年采用耦合簇方法和 MRCI 方法研究了电子态 $^1\Sigma_u^+$ 的势能曲线、光谱常数和偶极跃迁矩阵元. San-Fabián和 Pastor-Abia[27] 在 2003 年采用完全活性空间自洽场方法 (CASSCF) 并结合密度泛函理论 (DFT) 给出了 9 个低激发态的势能曲线. Hochlaf 等 [28] 在 2010 年采用 MRCI 方法计算了解离极限分别为 $N(^4S_u)+N(^4S_u)$, $(^4S_u)+N(^2D_u)$, $(^4S_u)+N(^2P_u)$ 和 $N(^2D_u)+N(^2D_u)$ 的电子态的势能曲线. 2012 年 Shi 等 [29] 通过 MRCI 方法给出了 N_2 体系三重态的光谱常数. Xin 和 Ding[30] 在 2014 年采用 CASSCF 方法计算了基态和低激发态的势能曲线和偶极跃迁矩阵元. Lavín 和 Velasco[31,32] 在 2010 和 2011 年研究了室温条件下 $c_4{}^1\Sigma_u^+(1)-X^1\Sigma_g^+(0,1,2)$和 $c_4{}^1\Sigma_u^+(3)-X^1\Sigma_g^+(0)$ 跃迁的吸收谱, 并且从 2016 年到 2021 年研究了氮气分子不同跃迁过程振转分辨的跃迁能和振子强度[33–36]. Qin 等[37] 和 Liang 等[38] 分别在 2019 年和 2021 年计算了氮气分子的辐射跃迁几率.

如上所述, 虽然已经有大量的实验工作观测了不同温度条件下的氮气分子光谱, 但是针对氮气分子的理论工作主要关注的是光谱常数和分子结构的计算. 而氮气分子光谱在天体物理和核武器中都有非常重要的应用, 本工作选取典型的冷星大气的压强参考值 100 atm (1 atm = 1.01×10^5 Pa) [39], 系统地研究不同温度条件下氮气分子的不透明度, 为天体物理和核武器领域提供理论和数据支持. 本文第 2 节将给出采用的计算方法, 第 3 节给出计算结果与理论分析, 第 4 节给出研究结论. 除特别提及, 本文均采用原子单位.

2 计算方法

分别利用 MOLPRO[40] 和 LEVEL[41] 程序计算氮气分子的电子结构和光谱常数. 计算中首先使用 Hartree-Fock 方法并采用 aug-cc-pCV5Z-DK 基组 [42], 在核间距 0.8—6.0 Å范围内计算了氮气的分子轨道, 再利用 CASSCF 方法 [43] 得到参考波函数, 最后用包含 Davidson 修正[44] 的 MRCI方法[45,46] 计算得到电子结构. 由于 MOLPRO 程序中使用的是阿贝尔点群, 因此氮气分子所属的 $D_{\infty h}$ 点群需要替换为 D_{2h} 子群, 其不可约表示转换关系为: $\Sigma_g^+\to A_g$, $\Sigma_u^+\to B_{1u}$, $\Sigma_g^-\to B_{1g}$, $\Sigma_u^-\to A_u$, $\Pi_g\to B_{2g}+B_{3g}$ 和 $\Pi_u\to B_{2u}+B_{3u}$. 在 CASSCF的计算过程中选取氮原子 2s2p壳层的 8 个分子轨道 (2 个 A_g, 1 个 B_{3u}, 1 个 B_{2u}, 2 个B_{1u}, 1 个 B_{2g} 和 1 个B_{3g}) 作为活性空间.

在 Born-Oppenheimer 近似条件下, 双原子分子的哈密顿量可以写为电子和核的哈密顿量之和, 即

$$\hat{H}=\hat{H}_{\rm e}+\hat{T}_{\rm N}. \tag{1}$$

体系总波函数$\Psi(r,R)$可以表示为电子和核的波函数乘积的形式:

$$\Psi(r,R)=\Psi_{\rm e}(r,R)\,\chi(R), \tag{2}$$

$\Psi_{\rm e}(r,R)$ 和$\chi(R)$ 分别由下面的电子和核的薛定谔方程确定:

$$\hat{H}_{\rm e}\Psi_{\rm e}(r,R)=E_{\rm e}(R)\,\Psi_{\rm e}(r,R), \tag{3}$$

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\frac{{\rm d}}{{\rm d}R^2}+E_{\rm e}(R)+\frac{J(J+1)}{2\mu R^2}\right)\chi_{\nu J}(R) = E_{\nu J}\chi_{\nu J}(R), \tag{4}$$

其中 $E_{\rm e}(R)$是由分子核间距确定的势能, μ是分子的约化质量, J 是转动量子数, E_{vJ} 是振转能级.

分子不透明度的表达式为

$$\sigma=\frac{A(2J'+1)\exp(-E''hc/(kT))\{1-\exp[-\Delta E_{\nu'J',00}/(kT)]\}}{8\pi[E''/(hc)]^2Q}, \tag{5}$$

式中 E''是两个态间的能级差, $\Delta E_{\nu'J',00}$是振转激发能, h是普朗克常数, k是玻尔兹曼常数, c是光速, T 是热力学温度.

$$Q=\sum_{i=1}^{n}Q_{{\rm e}i}Q_{{\rm v}i}Q_{{\rm r}i}\exp\left(-\frac{T_{\rm i}hc}{kT}\right) \tag{6}$$

是分子总的配分函数, 可以表示为电子、振动和转动配分函数乘积的形式, 其中$T_{\rm i}$是激发能.

$$A_{\nu'J',\nu''J'',}=\frac{4\alpha^3\omega^3_{\nu'J',\nu''J''}S_{J'J''}}{3(2J''+1)} \tag{7}$$

是自发辐射爱因斯坦系数, α是精细结构常数,

$\omega_{\nu'J',\nu''J''}$是两个振转态间的跃迁频率, J'和J''分别是高能态和低能态的转动量子数, $S_{J'J''}$是谱线强度, 定义为

$$S_{J'J''} = |\langle \chi_{\nu'J'} | D(R) | \chi_{\nu''J''} \rangle|^2 \varphi_{J'J''}, \quad (8)$$

其中$\chi_{\nu'J'}$和$\chi_{\nu''J''}$分别是高能态和低能态的波函数, $D(R)$是偶极矩阵元, 表达式为

$$D(R) = \int \Psi'_{\rm e}(r,R) \sum_i er_i \Psi''_{\rm e}(r,R)\, {\rm d}r, \quad (9)$$

其中$\Psi'_{\rm e}(r,R)$和$\Psi''_{\rm e}(r,R)$分别是高能态和低能态的波函数, 可通过 MRCI 方法求解电子运动的 Schrödinger 方程得到, $\varphi_{J'J''}$是 Hönl-London 因子, 表达式为

$$\varphi_{J'J''} = \begin{cases} J''-1, & \text{P-branch}, \\ J'', & \text{Q-branch}, \\ J''+1, & \text{R-branch}. \end{cases} \quad (10)$$

3 计算结果与分析

3.1 势能曲线、光谱常数和振动能级

首先计算势能曲线、光谱常数和振动能级间隔, 进而研究氮气分子的不透明度, 并将相关数据与可得的其他理论和实验结果进行对比.

采用上述理论方法给出氮气分子基态$X^1\Sigma_{\rm g}^+$和 3 个低激发态 ($a'^1\Sigma_{\rm u}^-$, $a^1\Pi_{\rm g}$和$b^1\Pi_{\rm u}$) 的势能曲线, 如图 1 所示. 势能曲线显示, $X^1\Sigma_{\rm g}^+$, $a'^1\Sigma_{\rm u}^-$, $a^1\Pi_{\rm g}$和$b^1\Pi_{\rm u}$电子态都是典型的束缚态, 基态对应的解离限是 $N(^4S_u)+N(^4S_u)$, 激发态对应的解离限是 $N(^2D_u)+N(^2D_u)$, 两解离极限间能量差值为 38743.557 cm^{-1}, 与实验值[47] 仅有 277.22 cm^{-1} 的偏差, 在误差允许范围内.

基于势能曲线计算氮气分子的光谱常数. 表 1 列出了跃迁能 $T_{\rm e}$、振动常数 $\omega_{\rm e}$ 和 $\omega_{\rm e}x_{\rm e}$、转动常数 $B_{\rm e}$、平衡核间距 $R_{\rm e}$ 和解离能 $D_{\rm e}$, 同时还给出了对应的实验值以及过去的理论结果, 其中文献 [43, 45] 的对比数据采用的基组均为 cc-pVQZ. 与其他理论结果相比, 本工作中基态的 $B_{\rm e}$, $R_{\rm e}$ 和 $D_{\rm e}$ 与实验结果符合得较好, $\omega_{\rm e}$ 和 $\omega_{\rm e}x_{\rm e}$ 的值 2357.1168 cm^{-1} 和 14.3883 cm^{-1} 与实验结果的偏差也仅为 0.06% 和 0.45%. 激发态 $a'^1\Sigma_{\rm u}^-$ 的 $T_{\rm e}$, $\omega_{\rm e}$, $B_{\rm e}$, $R_{\rm e}$ 和 $D_{\rm e}$ 与实验结果符合得较好, $\omega_{\rm e}x_{\rm e}$ 的值 11.4479 cm^{-1} 与采用 MRCI[28] 方法计算的结果 11.91 cm^{-1} 以及实验结果[20] 12.1 cm^{-1} 基本一致. 激发态 $a^1\Pi_{\rm g}$ 的 $\omega_{\rm e}$, $B_{\rm e}$, $R_{\rm e}$ 和 $D_{\rm e}$ 与实验结果符合得较好, $T_{\rm e}$ 和 $\omega_{\rm e}x_{\rm e}$ 的值 69486.425 cm^{-1} 和 13.6099 cm^{-1} 与实验结果的偏差分别为 0.77% 和 2.13%. 激发态 $b^1\Pi_{\rm u}$ 的 $T_{\rm e}$ 和 $R_{\rm e}$ 与实验值[51] 分别相差 0.67% 和 2.73%, 解离能 $D_{\rm e}$ 与实验结果[20] 相差 3.40%, 并且与采用 MR-AQCC 方法计算的理论结果[43] 符合得较好, 仅相差 0.72%.

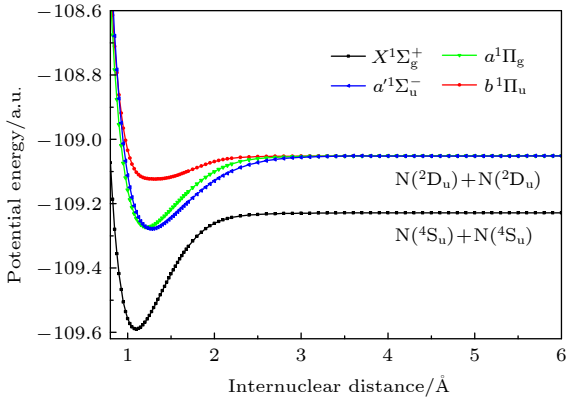

图 1 氮气分子 $X^1\Sigma_{\rm g}^+$, $a'^1\Sigma_{\rm u}^-$, $a^1\Pi_{\rm g}$ 和 $b^1\Pi_{\rm u}$ 电子态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves for the $X^1\Sigma_{\rm g}^+$, $a'^1\Sigma_{\rm u}^-$, $a^1\Pi_{\rm g}$ and $b^1\Pi_{\rm u}$ states of nitrogen molecular.

氮气分子基态 $X^1\Sigma_{\rm g}^+$ 和 3 个激发态 ($a'^1\Sigma_{\rm u}^-$, $a^1\Pi_{\rm g}$ 和 $b^1\Pi_{\rm u}$)的振动能级间隔数据分别列于表 2 和表 3. 表 2 的数据表明, 基态的振动能级间隔与可查阅的其他理论和实验结果具有高度的一致性, 特别是与近期实验结果[53] 之间的偏差最大仅为 0.18%, 与文献 [55] 中的实验结果的最大偏差为 0.32%, 与其余理论值的最大偏差为 0.42%; 由表 3 的数据可知, 激发态 $a'^1\Sigma_{\rm u}^-$, $a^1\Pi_{\rm g}$ 和 $b^1\Pi_{\rm u}$ 的振动能级间隔与实验数据相比, 最大偏差分别为 0.25%, 0.13% 和 2.32%. 表 2 和表 3 中 $X^1\Sigma_{\rm g}^+$, $a'^1\Sigma_{\rm u}^-$ 和 $a^1\Pi_{\rm g}$ 电子态的振动能级间隔随振动量子数增大而逐渐减小, 只有 $b^1\Pi_{\rm u}$ 态的振动能级间隔先增大后减小. 这是由于当相互作用势能是谐振子势时, 振动能级间隔不变, 一般束缚态的势能函数小于谐振子的势能, 使得振动能级间隔呈现减小的趋势. 而对于 $b^1\Pi_{\rm u}$ 态, 从参考文献 [22] 中的图 1可以看到该束缚态与 $c^1\Pi_{\rm u}$ 态之间存在交叉点, 有较强的相互作用, 导致其势能变大, 从而其振动能级间隔出现先增大后减小的变化趋势.

表 1 氮气分子的光谱常数

Table 1. Spectral constants of nitrogen molecular.

State	Method	T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e$/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	R_e/Å	D_e/eV
$X^1\Sigma_g^+$	Present	0	2357.1168	14.3883	1.9968	1.0985	9.8396
	MR-AQCC[48]	0	2337			1.1019	9.6426
	MR-CISD[48]	0	2342			1.1016	9.6468
	MR-CISD+Q[48]	0	2335			1.1019	9.6489
	DFT(et-QZ3P-2D)[49]	0	2356	14.3	1.986	1.1012	
	DFT(ATZP) [49]	0	2346	13.3	1.974	1.1045	
	CCSD(T)[50]	0	2342.8	14.091	1.983	1.1014	
	CCSD[50]	0	2356.1	13.972	1.987	1.1003	
	CASSCF[30]	0	2358			1.092	9.82
	Expt. [20]	0	2358.57	14.324	1.99824	1.09768	9.7593
$a'^1\Sigma_u^-$	Present	68344.098	1528.4544	11.4479	1.4794	1.2755	6.1725
	MR-AQCC[48]	67762	1514			1.2807	6.1230
	MR-CISD[48]	68480	1517			1.2804	6.0915
	MR-CISD+Q[48]	67531	1513			1.2808	6.1254
	DFT(et-QZ3P-2D) [49]	64968.9	1468	9.71	1.450	1.2887	
	DFT(ATZP) [49]	64578.2	1471	11.1	1.446	1.2906	
	MRCI[28]	69032	1523.6	11.91	1.4725	1.278	
	CASSCF[30]		1572			1.277	5.81
	Expt. [20]	67739	1530.27	12.1	1.4801	1.2754	6.1278
$a^1\Pi_g$	Present	69486.425	1691.4017	13.6099	1.6135	1.2215	6.04016
	MR-AQCC[48]	69086	1676			1.2266	5.9587
	MR-CISD[48]	69566	1691			1.2261	5.9568
	MR-CISD+Q[48]	68951	1670			1.2268	5.9617
	DFT(et-QZ3P-2D) [49]	69078.0	1684	12.4	1.609	1.2236	
	DFT(ATZP) [49]	68910.6	1647	14.0	1.601	1.2264	
	MRCI[28]	69971	1687.5	13.91	1.6034	1.225	
	CASSCF[30]		1676			1.230	6.30
	Expt. [20]	68951.2	1694.2	13.9	1.6170	1.2203	5.9775
$b^1\Pi_u$	Present	102357.2	682.0947	–5.9531	1.3929	1.319	1.9599
	MR-AQCC[48]	101244	607			1.3456	1.9742
	MR-CISD[48]	102333	632			1.3482	1.8942
	MR-CISD+Q[48]	101018	600			1.3489	1.9859
	MRCI[26]	101703.8	681.1	–8.8	1.437		
	Expt.[20]	100817.5					2.0265
	Expt.[51]	101675	634.8		1.448	1.284	

3.2 跃迁矩阵元和配分函数

为了考虑温度效应对氮气分子不透明度的影响, 下面在计算跃迁矩阵元的同时, 还给出了配分函数随温度的变化关系. 图 2 给出了采用 MRCI 方法给出的核间距 0.8—6.0 Å内氮气分子的偶极跃迁矩阵元. 图中曲线显示, 跃迁矩阵元在核间距大于 3 Å时都趋于零, 说明氮气分子解离为两个中性的氮原子. 氮气分子的配分函数是在上述势能曲线、跃迁矩阵元和振动能级的基础上进行计算的, 其随温度的变化关系如图 3 所示. 配分函数随温度的升高而快速增大, 这表明激发态的布居数随着温度的升高而增大.

表 2 氮气分子 $X^1\Sigma_g^+$ 态的振动能级间隔 (E_v–E_{v-1})(单位: cm^{-1})

Table 2. Vibrational level spaceings (E_v–E_{v-1}) (in cm^{-1}) for $X^1\Sigma_g^+$ state of nitrogen molecular.

v	Present	8R RMR CCSD[52]	MR-AQCC[52]	MR-ACPF[53]	Expt.[54]	Expt.[55]
1	2327.5	2336.5	2330.41	2328.54	2329.9	2329.9
2	2299.4	2308.4	2301.81	2299.89	2301.3	2301.2
3	2270.5	2279.8	2273.14	2271.18	2272.5	2272.6
4	2242.0	2251.4	2244.47	2242.45	2243.8	2243.8
5	2213.1	2222.5	2215.74	2213.69	2215.1	2215.0
6	2184.4	2193.7	2186.98	2184.87	2186.2	2186.2
7	2155.6	2164.7	2158.17	2156.01	2157.4	2157.4
8	2126.6	2135.3	2129.31	2127.10	2128.4	2128.4
9	2097.6	2106.0	2100.40	2098.13	2099.5	2099.5
10	2068.7	2076.4	2071.43	2069.09	2070.4	2070.4
11	2039.6	2046.7	2042.39	2040.02	2041.4	2041.4
12	2010.3	2016.8	2013.29	2010.84	2012.1	2012.1
13	1981.1	1987.0	1984.10	1981.58	1982.9	1983.0
14	1951.7	1956.9	1954.83	1952.26	1953.6	1953.5
15	1922.2	1927.0	1925.43	1922.79	1924.1	1924.2
16	1892.7	1896.9	1895.96	1893.25	1894.6	1894.7
17	1863.1	1866.7	1866.31	1863.53	1864.9	1865.1
18	1833.6	1836.6	1836.55	1833.69	1835.0	1835.4
19	1803.8	1806.3	1806.60	1803.68	1805.0	1805.6
20	1773.6	1775.9			1774.6	1775.6
21	1743.3	1745.5			1744.1	1745.7
22	1712.7	1714.8			1713.3	1715.5
23	1681.8	1684.0			1682.1	1685.0
24	1650.5	1652.8			1650.5	1655.0
25	1618.8	1621.6			1618.4	1624.0
26	1586.5				1585.9	
27	1553.8				1552.8	
28	1520.8				1519.0	
29	1487.3				1484.7	
30	1453.2					

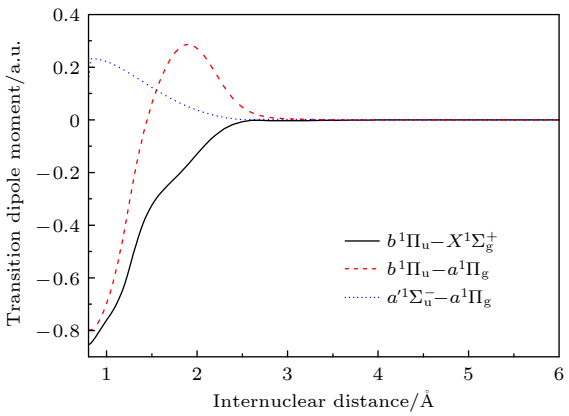

图 2 氮气分子的偶极跃迁矩阵元随核间距的变化

Fig. 2. Transition dipole moments for different states of nitrogen molecular as a function of internuclear distance R.

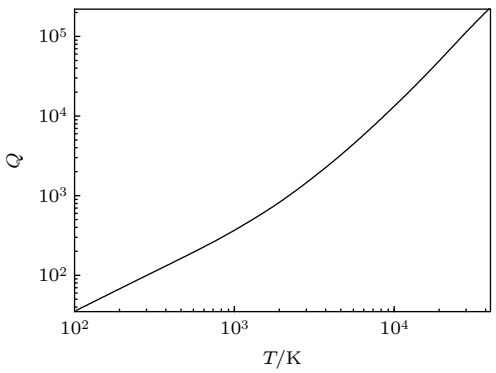

图 3 氮气分子的配分函数

Fig. 3. The partition functions of nitrogen molecular.

表 3 氮气分子 $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ 和 $b^1\Pi_u$ 态的振动能级间隔 ($E_v - E_{v-1}$)(单位: cm^{-1})

Table 3. Vibrational level spaceings ($E_v - E_{v-1}$) (in cm^{-1}) for $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ and $b^1\Pi_u$ states of nitrogen molecular.

v	$a'^1\Sigma_u^-$		$a^1\Pi_g$		$b^1\Pi_u$	
	Present	Expt.[20]	Present	Expt.[20]	Present	Expt.[20]
1	1506.7	1506.24	1664.6	1666.34	645.2	645.4
2	1482.8	1482.45	1637.6	1638.51	710.9	705.3
3	1459.3	1458.90	1609.6	1610.77	745.2	747.6
4	1436.0	1435.57	1581.8	1583.07	763.7	774.8
5	1412.8	1412.47	1554.5	1555.46	772.9	789.6
6	1389.8	1389.58	1527.3	1527.93	776.4	794.4
7	1367.4	1366.88	1500.1	1500.49	774.8	791.4
8	1345.0	1344.41	1473.3	1473.15	770.5	782.8
9	1322.8	1322.10	1446.4	1445.91	762.7	770.2
10	1300.7	1300.00	1419.7	1418.77	752.4	754.8
11	1278.8	1278.06	1393.1	1391.77	740.2	737.9
12	1257.1	1256.31	1366.6	1364.87	725.2	719.8
13	1235.8	1234.70	1340.3	1338.12	708.4	701.0
14	1214.5	1213.27	1314.2	1311.50	689.0	681.4
15	1193.1	1191.98	1288.2	1285.03	667.1	660.5
16	1172.0	1170.84	1262.1		642.1	637.9
17	1151.2	1149.83	1236.4		613.4	612.6
18	1130.4	1128.95	1210.9		580.3	584.0
19	1109.6	1108.19	1185.3		541.8	551.0
20	1088.8		1159.7			
21	1068.1		1134.0			
22	1047.5		1108.4			
23	1026.9		1082.8			
24	1006.2		1057.1			
25	985.4		1031.2			
26	964.5		1005.0			
27	943.4		978.4			
28	922.3		951.4			

3.3 不透明度

基于上述分子结构数据, 以及跃迁矩阵元和配分函数, 系统研究了 100 atm 的压强条件下, 不同温度对氮气分子不透明度的影响. 在 100 atm 的压强条件下, 295—2000 K 和 2500—20000 K 的温度范围内, 氮气分子的不透明度随波长的变化关系如图 4 和图 5 所示. 图 4(a)—(d) 显示, 随着温度的升高, 不透明度的最大峰值逐渐减小. 例如温度 $T = 295$ K 时最大峰值为 1.6×10^{-15} cm^2/molecule, $T = 2000$ K 时最大峰值为 2.1×10^{-16} cm^2/molecule; 并且随着温度的升高, 不透明度的波长布居范围变大, 振动峰值结构变得更加密集. 产生这些现象的原因是随着温度升高, 分子激发态的布居数将增加, 同时更多的氮气分子将解离为氮原子. 考虑更大的温度范围, 对比图 4 和图 5 可以发现, 温度小于 5000 K时, 不透明度主要分布在紫外区域, 来自 $b^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ 的贡献. 这是由于这些环境下氮气分子主要布居在基态. 随着温度的升高, 高激发态布居逐渐增多, 特别是当温度高于 10000 K 时, 不透明度开始在红外区域 (来自 $b^1\Pi_u - a^1\Pi_g$ 和 $a^1\Pi_g - a'^1\Sigma_u^-$ 的贡献) 有了明显的分布, 如图 5(c), (d) 所示.

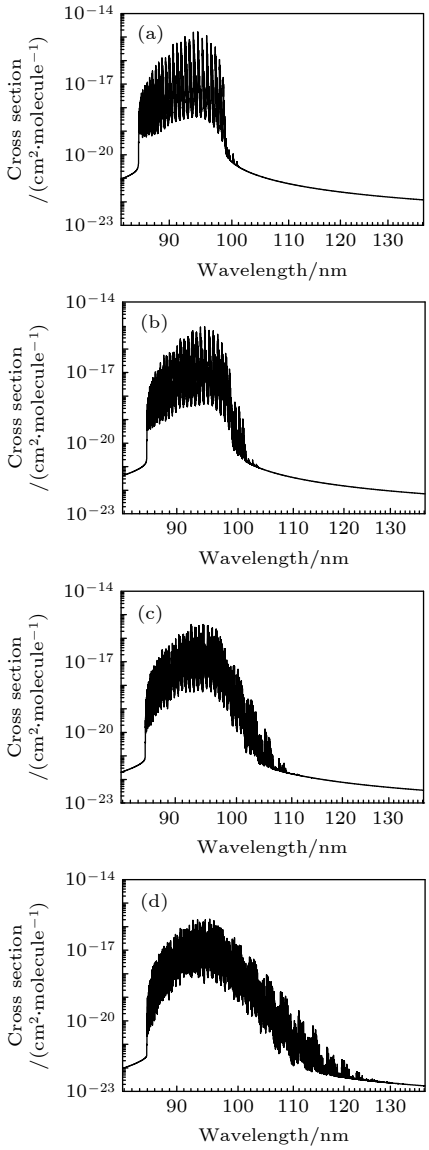

图 4 压强为 100 atm 时, 不同温度下氮气分子的不透明度 (a) 295 K; (b) 500 K; (c) 1000 K; (d) 2000 K

Fig. 4. Opacities of nitrogen molecule at different temperatures under the pressure of 100 atm: (a) 295 K; (b) 500 K; (c) 1000 K; (d) 2000 K.

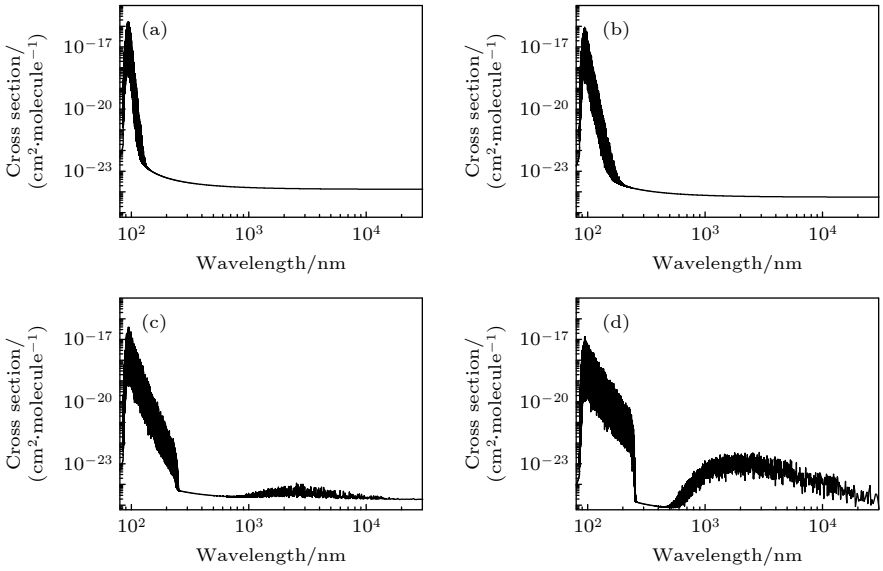

图 5 压强为 100 atm 时, 不同温度下氮气分子的不透明度 (a) 2500 K; (b) 5000 K; (c) 10000 K; (d) 20000 K

Fig. 5. Opacities of nitrogen molecule at different temperatures under the pressure of 100 atm: (a) 2500 K; (b) 5000 K; (c) 10000 K; (d) 20000 K.

另外需要指出的是, 温度高于 10000 K 时, 氮气分子不透明度的谱线强度已经非常小, 说明此时大部分氮气分子已经解离为氮原子, 在大气分子光谱的研究工作中应该重点考虑氮原子不透明度的贡献.

4 结 论

本文采用 MRCI+Q 方法系统计算了氮气分子 $X^1\Sigma_g^+$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ 和 $b^1\Pi_u$ 电子态的势能曲线, 并给出了偶极跃迁矩阵元、光谱常数、振动能级、配分函数和不透明度. 光谱常数和振动能级计算结果与现有的实验和理论数据符合较好; 所计算的配分函数和不透明度包含了文中所列的所有电子态振转能级的贡献; 根据振转波函数和偶极跃迁矩阵元, 给出了 100 atm 压强条件下, 温度为 295, 500, 1000, 2000, 2500, 5000, 10000 和 20000 K 时的不透明度. 结果表明, 随着温度的升高, 激发态的布居数增加, 不透明度的波长分布范围变宽; 当温度小于 5000 K 时, 不透明度主要分布在紫外区域; 当温度大于等于 10000 K 时, 不透明度在红外区域有了显著的分布. 本文所得数据可用于大气混合物的不透明度以及辐射输运过程的研究工作中, 为天体物理和核武器领域提供理论和数据支持.

参考文献

[1] Lin X H, Liang G Y, Wang J G, Peng Y G, Shao B, Li R, Wu Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 053101

[2] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 023101

[3] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 123101

[4] Li R, Liang G Y, Lin X H, Zhu Y H, Zhao S T, Wu Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 043102

[5] Xu X S, Dai A Q, Peng Y G, Wu Y, Wang J G 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **206** 172

[6] Ma W, Jin F T, Yuan J M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5709 (in Chinese) [马文, 靳奉涛, 袁建民 2007 物理学报 **56** 5709]

[7] Liu X M, Donald E S 2006 *Astrophys. J.* **645** 1560

[8] Bishop J, Feldman P D 2003 *J. Geophys. Res.* **108** 1243

[9] Strobel D F, Shemansky D E 1982 *J. Geophys. Res.* **87** 1361

[10] Stevens M H 2001 *J. Geophys. Res.* **106** 3685

[11] Vuitton V, Yelle R V, Anicich V G 2006 *Astrophys. J. Lett.* **647** L175

[12] Liang M C, Heays A N, Lewis B R, Gibson S T, Yung Y L 2007 *Astrophys. J. Lett.* **664** L115

[13] Knauth D C, Andersson B G, McCandliss S R, Moos H W 2004 *Nature* **429** 636

[14] Stark G, Huber K P, Yoshino K, Smith P L, Ito K 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 214303

[15] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96** 139

[16] Rothman L S, Gordon I E, Barbe A, et al. 2009 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110** 533

[17] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203** 3

[18] Rothman L S, Wattson R B, Gamache R, Schroeder J W, McCann A 1995 *Proc. Soc.* **2471** 105

[19] Rothman L S, Gordon I E, Barber R J, Dothe H, Gamache R R, Goldman A, Perevalov V I, Tashkun S A and Tennyson J 2010 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **111** 2139

[20] Lofthus A, Krupenie P H 1977 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** 113

[21] Stark G, Smith P L, Huber K P, Yoshino K, Ito K 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 4809

[22] Haverd V E, Lewis B R, Gibson S T, Stark G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 214304
[23] Robert Wu C Y, Judge D L, Matsui T 2006 *J. Geophys. Res.* **111** A5
[24] Niu M L, Heays A N, Jones S, Salumbides E J, van Dishoeck E F, De Oliveira N, Nahon L, Ubachs W 2015 *J. Mol. Spectrosc.* **315** 137
[25] Heays A N, Lewis B R, De Oliveira N, Ubachs W 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 224305
[26] Spelsberg D, Meyer W 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 6438
[27] San-Fabián E, Pastor-Abia L 2003 *Theor. Chem. Acc.* **110** 276
[28] Hochlaf M, Ndome H, Hammoutène D, Vervloet M 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 245101
[29] Shi D H, Xing W, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2012 *Int. J. Quantum Chem.* **112** 1323
[30] Xin Y, Ding H B 2014 *Plasma Sci. Technol.* **16** 104
[31] Lavín C, Velasco A M, Martín I 2010 *Chem. Phys. Lett.* **487** 38
[32] Lavín C, Velasco A M 2011 *Astrophys. J.* **739** 16
[33] Lavín C, Velasco A M 2016 *Astrophys. J.* **816** 58
[34] Lavín C, Velasco A M 2017 *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **229** 19
[35] Velasco A M, Lavín C 2020 *Astrophys. J.* **899** 57
[36] Velasco A M, Alonso J L, Redondo P, Lavín C 2021 *Astrophys. J.* **922** 100
[37] Qin Z, Zhao J, Liu L 2019 *Mol. Phys.* **117** 1
[38] Liang R H, Liu Y M, Li F Y 2021 *Phys. Scr.* **96** 125402
[39] Weck P F, Schweitzer A, Kirby K, Hauschildt P H, Stancil P C 2004 *Astrophys. J.* **613** 567
[40] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2010 *MOLPRO*: *a Package of ab initio Programs*
[41] Le Roy R J 2002 LEVEL 7.5: *a Computer Program for Solving the Radial Schrodinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (University of Waterloo, Chemical Physics Research Report CP-655)
[42] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum. Chem.* **8** 61
[43] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
[44] Woon D E, Dunning T H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572
[45] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
[46] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
[47] Moore C E 1975 *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* (*U.S. Natl. Bur. Stand*) doc. **3** Sect. 5
[48] Müller T, Dallos M, Lischka H, Dubrovay Z, Szalay P G 2001 *Theor. Chem. Acc.* **105** 227
[49] Falzon C T, Chong D P, Wang F 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 163
[50] Li X Z, Paldus J 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 54104
[51] Huber H P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand) p416
[52] Li X Z, Paldus J 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9966
[53] Li H, Le Roy R J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 224301
[54] Le Roy R J, Huang Y, Jary C 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 164310
[55] Edwards S, Roncin J Y, Launay F, Rostas F 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **162** 257

Opacities of $X^1\Sigma_g^+$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ and $b^1\Pi_u$ electronic states for nitrogen molecule*

Chen Chen [1)] Zhao Guo-Peng [2)†] Qi Yue-Ying [2)]

Wu Yong [3)4)‡] Wang Jian-Guo [3)1)]

1) (*Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai* 200433, *China*)

2) (*College of Data Science, Jiaxing University, Jiaxing* 314001, *China*)

3) (*National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing* 100088, *China*)

4) (*Center for Applied Physics and Technology, College of Engineering, Peking University, Beijing* 100871, *China*)

(Received 7 January 2022; revised manuscript received 17 March 2022)

Abstract

Multi-reference configuration interaction (MRCI) approach with Davison size-extensivity correction (+Q) is employed to calculate the potential curves and dipole moments of $X^1\Sigma_g^+$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ and $b^1\Pi_u$ electronic states of N_2. The spectroscopic constants and vibrational level spaceings are calculated and in excellent agreement with the available theoretical results and experimental data. Based on the calculated molecular structure parameters, the opacities of N_2 in a temperature range of 295–20000 K under a pressure of 100 atm (1 atm = 1.01×10^5 Pa) are presented. The results demonstrate that the wavelength range of absorption cross sections are enlarged with the temperature increasing. Moreover, the cross sections are mainly dominated in the range of ultraviolet for the cases with temperature $T < 5000$ K, while the obvious population can be found in the infrared ranges for the cases with temperature $T > 10000$ K due to the contribution of the excited states. The influence of temperature on the opacities of nitrogen molecule are investigated in the present work, which can provide theoretical and data support for researches of astrophysics and nuclear weapons.

Keywords: nitrogen molecule, spectroscopic constants, opacities

PACS: 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj **DOI:** 10.7498/aps.71.20220043

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0403200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12105119).

† Corresponding author. E-mail: guopengzhao@zjxu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wu_yong@iapcm.ac.cn