

N_2^+ 分子离子 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 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) (北京大学应用物理与技术研究中心, 北京 100871)

(2022年4月18日收到; 2022年5月18日收到修改稿)

本文采用考虑了 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用 (icMRCI) 方法, 计算了 N_2^+ 体系的 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 电子态的势能曲线、光谱常数和偶极跃迁矩阵元. 根据计算的分子结构数据, 给出了配分函数, 并模拟了压强在 100 atm (1 atm=1×10⁵ Pa) 的条件下, 温度分别为 295, 500, 1000, 2000, 2500, 5000 和 10000 K 的不透明度. 结果表明, 由于激发态的布居数随着温度的升高逐渐增多, 不透明度分布的波长范围逐渐增大, 并且不同谱带的分界线也逐渐变得模糊. 本工作中计算的 N_2^+ 分子离子不透明度, 还在相同压强和温度条件下与其中性分子不透明度进行了对比, 发现无论是波长分布范围还是峰值结构都存在显著差异. 本工作系统分析了温度效应对氮气分子离子不透明度的影响, 可以为天体物理领域提供理论和数据支持.

关键词: 氮气分子离子, 光谱常数, 不透明度**PACS:** 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj**DOI:** 10.7498/aps.71.20220734

1 引言

N_2^+ 分子离子广泛存在于土卫六、海卫一、冥王星、极光、空气辉光、星际云和彗尾中^[1-5], 比如对潘斯塔尔彗星的光谱观测中发现存在 N_2^+ 的发射谱^[6], 甚至在流星雨中也探测到了 N_2^+ 的光谱^[7,8]. N_2^+ 不仅存在广泛, 其光谱在各种天体物理现象、实验室等离子体以及含氮放电等现象中都起着重要作用^[9]. 首先, N_2^+ 可作为大气和彗尾的探针^[10], 例如: 大气吸收太阳紫外线的辐射会产生离子、原子和电子, 这些粒子通常会与彼此以及周围大气发生进一步的反应, 了解众多的反应过程十分重要. 因

此, 有必要了解入射到上层大气的太阳辐射通量、大气成分的数密度、总吸收截面以及特定产物的截面^[11], 而为了获得准确的 N_2^+ 与大气中各种物质碰撞的反应截面, 又需要准确的光谱参数、垂直电离能和弗兰克-康登因子. 其次, 要理解航天器重返大气层时隔热罩的物理特性, 需要对大气中含氮元素等离子体进行可靠的光谱测量, 这需要大量谱线位置的详细信息, 反过来又需要高精度的光谱参数, 通过可靠的函数分析可再现实验室光谱^[12]. 最后, N_2^+ 还是精密光谱研究、基础物理测试、实现量子计算以及实现中红外频率标准和时钟的理想试验台^[13].

对于 N_2^+ 的光谱观测起始于 1924 年, Fasbender^[14] 观测了 N_2^+ 的吸收谱线, 范围从可见光到近紫外波

* 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: yying_qi@zjxu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: wu_yong@iapcm.ac.cn

段,但是并未对测得的光谱进行详细的标识,从那时起, N_2^+ 的光谱逐渐成为光谱学家重要的研究对象; 1932年, Childs^[15] 预测存在一个能量较低电子态引起了 N_2^+ 的 $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ 带系的扰动,后来证实这个扰动态为 $A^2\Pi_u$ 态;直到1950年, Meinel^[16] 第一次在极光发射谱的近红外区域中观测到了一个新的光谱带 $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$, 后来这个带系被称为 Meinel 带系;次年 Dalby 和 Douglas^[17] 第一次在实验室中获得了 Meinel 带系光谱; Lofthus 和 Krupenie^[18] 在综述中总结了1977年之前分子氮及其离子的光谱数据(包括实验观测和理论模拟);1978年, Dick 等^[19] 采用空心阴极摄谱仪测量了 N_2^+ 第一负带系的转动光谱和基态的分子常数;由于中性分子的光谱强度可能比离子的光谱强度大几个数量级,所以较难观测到离子的光谱,直到1983年, Gudeman 和 Saykally^[20] 首次报道了速度调制激光光谱法,可以有效记录分子离子高分辨率光谱,使得 N_2^+ 光谱的测量扩展到了可见光和紫外波段,此后,这种离子选择光谱方法被广泛用于光谱研究;1984年, Miller 等^[21] 采用激光诱导荧光光谱技术对 Meinel 带系进行详细的光谱分析,并得到了分子常数;2001年,吴升海等^[22] 采用一种改进的速度调制光谱技术在可见光波段对 N_2^+ 吸收谱进行了详细的测量与分析;2009年, Moon 和 Choe^[23] 给出了不同温度下大气等离子体中的 OH, O_2 和 N_2^+ 的发射谱;2015年,张艳平等^[24] 利用光外差速度调制光谱法研究了 N_2^+ 的 Meinel 带系的吸收谱;2021年, Nishiyama 等^[25] 观测了 N_2^+ 的 Meinel 带系的发射谱.

对于 N_2^+ 的电子结构和光谱特性,人们也进行了广泛的理论研究. 2002年, Chauveau 等^[26] 给出了空气中双原子分子 (N_2 , N_2^+ , NO, O_2) 的相关光谱数据;2010年, Yan 和 Feng^[27] 计算了 N_2^+ 的 $A^2\Pi_u$ 态的辐射寿命,并给出了势能曲线和光谱常数等结果;2011年,施德恒等^[10] 计算了 N_2^+ 及其同位素分子离子 $^{15}N_2^+$ 和 $^{14}N^{15}N^+$ 的光谱常数和分子性质;2012年, Peyrou 等^[28] 模拟了高压高温下大气等离子体的吸收光谱;2014年,刘慧等^[29] 给出了考虑自旋轨道耦合效应的 N_2^+ 的 $25\Lambda - S$ 态和 66Ω 态的光谱参数计算;2017年,秦智等^[30] 计算了大气等离子体中主要双原子分子 (N_2 , N_2^+ , NO, O_2 , CO, CO^+ , CN, C_2 和 H_2) 的辐射跃迁几率;2021年,梁

日辉等^[31-33] 给出了 N_2^+ 的跃迁几率,配分函数和吸收系数等理论模拟结果.

鉴于不透明度在天体物理领域的重要应用^[34-39],例如:天体环境中元素的丰度和种类以及星体的形成和演化过程可以通过观测和模拟原子分子的不透明度来分析和研究.并且对于 N_2^+ 的光谱,人们最关注的是以下两个带系^[10]:第一负带系 ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) 和 Meinel 带系 ($A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$). 第一负带系是 N_2^+ 最显著的带系,首先在暮色中被观察到^[40],随后在白天的空气辉光中观察到^[41],是气象学和热空气辐射特性中重要的光谱之一^[42]; Meinel 带系是极光和其他大气辉光发射光谱的红外和近红外成分^[43].因此,本工作将选取典型的冷星大气的压强 (100 atm)^[44] 系统地研究不同温度 (295~10000 K) 条件下 N_2^+ 的 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 态的不透明度,探明温度效应的影响,为天体物理领域提供理论和数据支持.本工作中的计算结果还将与 N_2 不透明度结果^[45] 进行对比,分析 N_2^+ 分子离子与其中性分子之间不透明度结果的差异及原因.本文如果不特别提及将采用原子单位.

2 计算方法

准确描述体系的电子结构对于预测分子性质十分重要,这需要可行的方法来求解电子的 Schrödinger 方程.对于 N_2^+ 体系能量最低的三个电子态 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 的电子结构计算采用了 aug-cc-pCV5Z-DK 基组^[46],首先利用 Hartree-Fock 方法得到体系的基态波函数,再利用态平均的 CASSCF 方法^[47] 对上一步得到的基态波函数进行优化,进而得到参考波函数,最后利用考虑了 Davidson 修正^[48] 的 icMRCI 方法^[49] 得到本征波函数和本征能量.计算基于 MOLPRO^[50] 程序包,计算中使用了 $D_{\infty h}$ 点群的 Abelian 子群 D_{2h} ,在 CASSCF 的计算过程中,将 N 原子的 1s 壳层对应的两个分子轨道 (1个 A_g 和 1个 B_{1u}) 设置为了冻结轨道,2s2p 壳层对应的八个分子轨道 (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,同时为了对电子态之间的跃迁性质做出较好的描述,将 $2\pi_u$ 分子轨道 (1个 B_{3u} 和 1个 B_{2u}) 也放入活性空间.

在玻恩-奥本海默近似条件下,双原子分子的哈密顿量 \hat{H} 和体系总波函数 $\Psi(r, R)$ 可以写成如下

形式:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N, \quad (1)$$

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \chi(R). \quad (2)$$

\hat{H}_e 和 \hat{T}_N 分别为电子的哈密顿量和核的哈密顿量; $\Psi_e(r, R)$ 和 $\chi(R)$ 分别为电子的波函数和原子核的波函数, 由电子的 Schrödinger 方程和核的 Schrödinger 方程确定:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R), \quad (3)$$

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

其中 $E_e(R)$ 是由分子核间距确定的各个电子态的势能; μ 是分子的约化质量; J 是转动量子数; $E_{\nu J}$ 是振转能级. 振转态波函数 $\chi_{\nu J}(R)$ 和能量本征值 $E_{\nu J}$ 均采用 Numerov 方法数值求解. 通过求解电

子的 Schrödinger 方程, 可得到分子的偶极跃迁矩阵元 $D(R)$:

$$D(R) = \int \Psi'_e(r, R) \sum_i e r_i \Psi''_e(r, R) dr. \quad (5)$$

上式中 $\Psi'_e(r, R)$ 和 $\Psi''_e(r, R)$ 分别是高能态和低能态的波函数, 跃迁过程中的自发辐射的跃迁几率用 Einstein 系数表示, 表达式如下:

$$A_{\nu' J', \nu'' J''} = \frac{4\alpha^3 \omega_{\nu' J', \nu'' J''}^3 |\langle \chi_{\nu' J'} | D(R) | \chi_{\nu'' J''} \rangle|^2 \varphi_{J' J''}}{3(2J'' + 1)}. \quad (6)$$

上式中 $\chi_{\nu'' J''}$ 和 $\chi_{\nu' J'}$ 分别是低能态和高能态的波函数, 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, $\varphi_{J' J''}$ 是 Hönl-London 因子, 可以表示为

$$\varphi_{J', J''} = \begin{cases} \Delta\Lambda = 0, & \frac{(J'' + \Lambda'')(J'' - \Lambda'')}{J''}, \\ \Delta\Lambda = +1, & \frac{(J'' - 1 - \Lambda'')(J'' - \Lambda'')}{4J''}, \quad (P\text{-branch}), \\ \Delta\Lambda = -1, & \frac{(J'' - 1 + \Lambda'')(J'' + \Lambda'')}{4J''}, \end{cases} \quad (7)$$

$$\varphi_{J', J''} = \begin{cases} \Delta\Lambda = 0, & \frac{(2J'' + 1)^2 \Lambda''^2}{J''(J'' + 1)}, \\ \Delta\Lambda = +1, & \frac{(J'' + 1 + \Lambda'')(J'' - \Lambda'')(2J'' + 1)}{4J''(J'' + 1)}, \quad (Q\text{-branch}), \\ \Delta\Lambda = -1, & \frac{(J'' + 1 - \Lambda'')(J'' + \Lambda'')(2J'' + 1)}{4J''(J'' + 1)}, \end{cases} \quad (8)$$

$$\varphi_{J', J''} = \begin{cases} \Delta\Lambda = 0, & \frac{(J'' + 1 + \Lambda'')(J'' + 1 - \Lambda'')}{J'' + 1}, \\ \Delta\Lambda = +1, & \frac{(J'' + 2 + \Lambda'')(J'' + 1 + \Lambda'')}{4(J'' + 1)}, \quad (R\text{-branch}), \\ \Delta\Lambda = -1, & \frac{(J'' + 2 - \Lambda'')(J'' + 1 - \Lambda'')}{4(J'' + 1)}, \end{cases} \quad (9)$$

分子不透明度的公式可表示为

$$\sigma = \frac{A(2J' + 1) \exp(-E''hc/kT) [1 - \exp(-\Delta E_{\nu' J', 00}/kT)]}{8\pi(E''/hc)^2 Q}. \quad (10)$$

上式中 E'' 是两个态间的能级差, $\Delta E_{\nu' J', 00}$ 是振转激发能, h 是 Planck 常数, k 是 Boltzmann 常数, c 是光速, T 是热力学温度, Q 为体系的总配分函数, 可以表示为电子配分函数、振动配分函数和转

动配分函数乘积的形式:

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_{ei} Q_{vi} Q_{ri} \exp\left(-\frac{T_i hc}{kT}\right), \quad (11)$$

其中 T_i 是激发能.

3 计算结果与分析

3.1 势能曲线、振动能级、光谱常数和跃迁矩阵元

通过上述的理论方法,得到了 N_2^+ 的 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 三个电子态的势能曲线(每个电子态都计算了85个点).其中 $X^2\Sigma_g^+$ 电子态在平衡核间距处对应的主要参考组态为 $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$; $A^2\Pi_u$ 电子态在平衡核间距处对应的主要参考组态为 $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 3\sigma_g^2$,可看成是由基态的 $1\pi_u \rightarrow 3\sigma_g$ 的电子激发产生的; $B^2\Sigma_u^+$ 电子态在平衡核间距处对应的主要参考组态为 $2\sigma_g^2 2\sigma_u^1 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$,可看成是由基态的 $2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g$ 的电子激发产生的.图1给出了 N_2^+ 体系的 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 电子态的势能曲线,对应的解离限为 $N(^4S_u) + N(^3P_g)$,由图可知,基态 $X^2\Sigma_g^+$ 的势阱最深,解离能最大,激发态的势阱较浅,解离能明显小于基态,这是因为激发态的电子云分布较为弥散.此外,表1给出了 N_2^+ 分子离子 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 态的振动能级间隔,与实验结

果^[18]相比,最大误差分别为2.33%, 0.74%和3.19%.

本文所计算的三个电子态都是典型的束缚态,可以通过光谱常数验证势能曲线的精度.表2给出了 N_2^+ 的光谱常数,包括平衡核间距 R_e 、跃迁能 T_e 、谐振频率 ω_e 、转动常数 B_e 和解离能 D_e .对于 $X^2\Sigma_g^+$ 电子态, R_e , ω_e , B_e 和 D_e 与实验值^[18]的偏差分别为0.28%, 0.49%, 0.48%和0.02%;对于 $A^2\Pi_u$ 电子

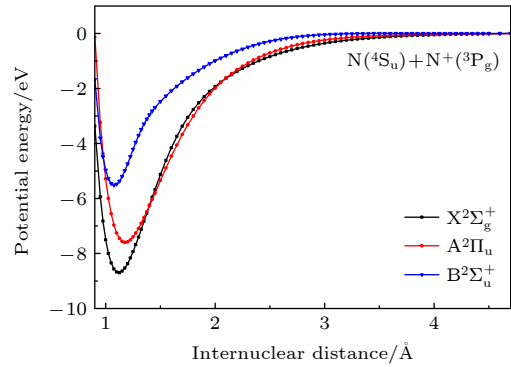


图1 N_2^+ 的 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 态的势能曲线
Fig. 1. Potential energy curves for the $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ states of N_2^+ .

表1 N_2^+ 分子离子 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 的振动能级间隔(单位: cm^{-1}).

Table 1. Vibration energy level intervals for $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ (in cm^{-1}).

ν	$X^2\Sigma_g^+$		$A^2\Pi_u$		$B^2\Sigma_u^+$	
	This work	Experiment ^[18]	This work	Experiment ^[18]	This work	Experiment ^[18]
1	2160.20	2186.3	1860.80	1873.1	2350.81	2371.5
2	2127.69	2131.8	1830.13	1843.2	2296.85	2318.8
3	2095.20	2118.8	1800.42	1813.3	2236.54	2260.4
4	2062.18	2054.0	1770.50	1783.7	2169.60	2196.4
5	2028.65	2057.7	1740.20		2095.35	2122.8
6	1994.38	2003.6	1710.16		2008.01	2041.0
7	1960.15	1977.9	1680.47		1904.72	1951.1
8	1926.84	1940.7	1650.76		1790.50	1838.2
9	1893.06	1903.8	1621.04		1671.73	1726.9
10	1856.93	1870.9	1591.27		1553.84	1596.7
11	1818.04	1835.8	1561.57		1441.30	1479.9
12	1776.20	1800.6	1531.56		1339.77	1371.4
13	1733.59	1764.7	1501.57		1251.04	1276.3
14	1693.16	1733.5	1471.76		1175.43	1196.3
15	1657.08	1684.3	1442.16		1111.18	1126.6
16	1625.93	1655.8	1412.80		1053.80	1067.1
17	1597.90	1616.3	1383.51		1002.49	1015.5
18	1570.43	1576.8	1354.06		955.83	966.0
19	1541.51	1537.3	1324.26		913.25	922.0
20	1510.09	1497.8	1294.02		873.37	882.0

表 2 N_2^+ 的光谱常数.
Table 2. Spectroscopic constants of N_2^+ .

State	Source	$R_e/\text{\AA}$	T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	D_e/eV
$X^2\Sigma_g^+$	This work	1.1191	0	2196.2324	1.9227	8.7145
	Expt. ^[18]	1.116	0	2207.00	1.9319	8.7128
	Theory ^[51]	1.17	0	2075		8.4
	Theory ^[52]	1.106	0		1.97	
	Theory ^[53]	1.1201		2193.4	1.919	
	Theory ^[54]	1.1203		2195	1.917	
	Theory ^[55]	1.1189		2204.5	1.924	
	Theory ^[56]	1.1261	0	2140		
	Theory ^[57]	1.12		2185		
$A^2\Pi_u$	This work	1.1777	8911.1935	1890.3412	1.7358	7.6096
	Expt. ^[18]	1.177	9016.4	1903.53	1.748	7.5948
	Theory ^[51]	1.26	14517.97	1693		6.7
	Theory ^[52]	1.165	9016		1.773	
	Theory ^[53]	1.1781		1898.0	1.735	
	Theory ^[54]	1.1762		1918	1.739	
	Theory ^[55]	1.1772		1900.1	1.737	
	Theory ^[56]	1.1875	8872.10	1850		
	Theory ^[57]	1.177		1911		
$B^2\Sigma_u^+$	This work	1.0772	25861.741	2398.8591	2.0752	5.5273
	Expt. ^[18]	1.077	25566.0	2419.84	2.073	5.5428
	Theory ^[51]	1.16	30649.06	1805		4.6
	Theory ^[52]	1.075	25566		2.084	
	Theory ^[55]	1.0832	25823	2441.8		
	Theory ^[54]	1.0776		2425	2.072	
	Theory ^[56]	1.0838	25325.80	2370		

态, R_e , T_e , ω_e , B_e 和 D_e 与实验值^[18] 的偏差分别为 0.06%, 1.17%, 0.69%, 0.70% 和 0.19%; 对于 $B^2\Sigma_u^+$ 电子态, R_e , T_e , ω_e , B_e 和 D_e 与实验值^[18] 的偏差分别为 0.02%, 1.16%, 0.87%, 0.11% 和 0.28%, 三个电子态的光谱常数与其它理论结果也符合较好, 综上所述, 本文所计算的光谱常数精度较高, 验证了势能曲线理论计算的精确性.

为了准确的描述 N_2^+ 的跃迁性质, 计算了 N_2^+ 的 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 电子态的偶极跃迁矩阵元, 根据跃迁选择定则, 存在基态分别与两个激发态间的跃迁 ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ 和 $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$). 图 2 为 N_2^+ 的偶极跃迁矩阵元, 由图可知, $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ 跃迁对总截面的贡献更大.

3.2 配分函数和不透明度

为了模拟不透明度, 根据 (11) 式, 给出了在局

域热力学平衡 (LTE) 近似时, N_2^+ 的配分函数. 在考虑 LTE 近似时, 配分函数与简并度、振动能级和温度有关. 由图 3 可知, 配分函数随温度的升高而增大, 这表明高温时 N_2^+ 激发态布居增加.

本文采用 Lorentzian 线形函数^[59] 考虑光谱展宽, 给出了在 100 atm 的压强条件下, N_2^+ 分别在温度为 295, 500, 1000, 2000, 2500, 5000 和 10000 K 的不透明度, 如图 4 和图 5 中黑线所示. 在这两幅图中还对比了相同压强和温度条件下, N_2^+ 分子与 N_2 分子^[45] (图中红线) 的不透明结果对比. 由图 4 和图 5 可知, N_2^+ 不透明度分布在紫外波段到红外波段, 随着温度的升高, N_2^+ 不透明度红外波段逐渐增强, 光谱的波长范围逐渐扩大, 当温度为 2000 K 时, 不透明度的波长范围已经扩展到 10^4 量级, 这主要是因为随着温度的增高, 激发态的布居数逐渐增多, 因此 N_2^+ 的光谱范围才发生了如此明显的变化.

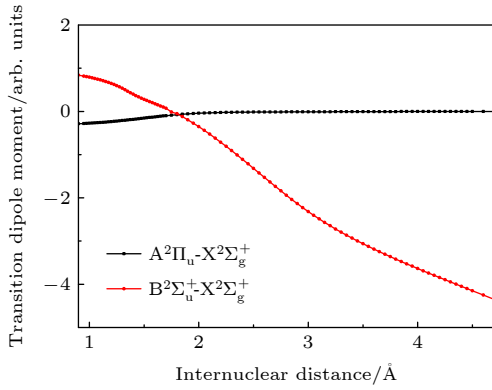


图 2 N_2^+ 的偶极跃迁矩阵元随核间距的变化关系
Fig. 2. Transition dipole moments of N_2^+ as a function of internuclear distance R .

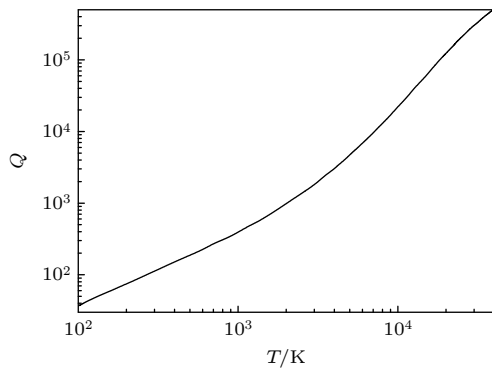


图 3 N_2^+ 的配分函数
Fig. 3. The partition functions of N_2^+ .

在不透明度中可以看到两个明显的主峰, 波长从大到小, 分别对应 $A^2\Pi_u-X^2\Sigma_g^+$ 和 $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$ 跃迁的贡献. 在图 4 和图 5 中还可以发现, 随着环境温度的升高, 不同电子谱带和振转谱带的分界线变得模糊, 不同谱带相互融合. 温度达到 10000 K 时, 两个主峰的界限也不再清晰. 这些现象也是由于电子激发态和振转激发态的布居随着温度增加而增强导致的.

对比图 4 和图 5 中黑线和红线对应的结果, 可以发现 N_2^+ 分子离子和 N_2 中性分子在相同压强和温度条件下的不透明度结果存在非常显著的差异. 温度小于 5000 K 时, 与 N_2^+ 分子离子的结果相比, N_2 分子不透明度分布的波长范围较小, 且主要分布在紫外波段, 只能看到一个主峰. 这是由于, N_2^+ 和 N_2 基态的电子组态分别为 $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$ 和 $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$, 对于 $3\sigma_g$ 态, N_2^+ 是非满壳层的, 而 N_2 是满壳层的, 因此与 N_2^+ 相比, N_2 从基态到激发态的跃迁能相对更大, 这导致了 N_2 分子不透明度分布波长范围较小. 本工作中 N_2^+ 分子离子不透明度包含的电子态都在同一个解离限, $A^2\Pi_u-X^2\Sigma_g^+$ 和 $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$ 的跃迁能较小, 而 N_2 分子不透明^[45]中所考虑的对其有重要贡献的电子态 $X^1\Sigma_g^+$, $a^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ 和 $b^1\Pi_u$ 中的基态 $X^1\Sigma_g^+$ 与其它三个激发态处

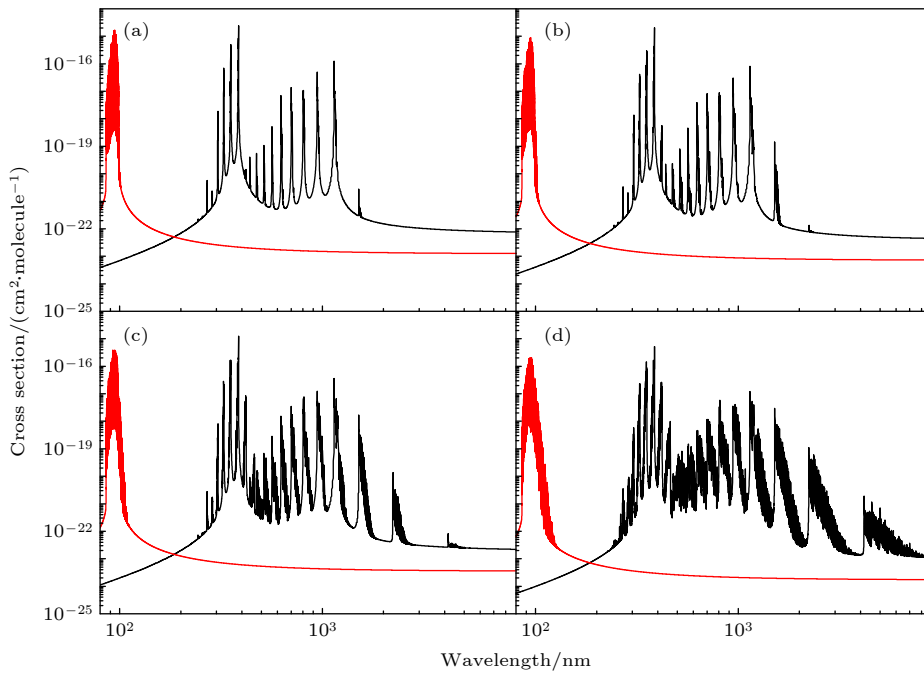


图 4 压强为 100 atm 时, N_2^+ (黑线) 和 N_2 (红线)^[45] 在不同温度下的不透明度 (a) 295 K, (b) 500 K, (c) 1000 K, (d) 2000 K.
Fig. 4. Opacities of N_2^+ (black line) and N_2 (red line)^[45] at different temperatures under pressure of 100 atm, (a) 295 K, (b) 500 K, (c) 1000 K, (d) 2000 K.

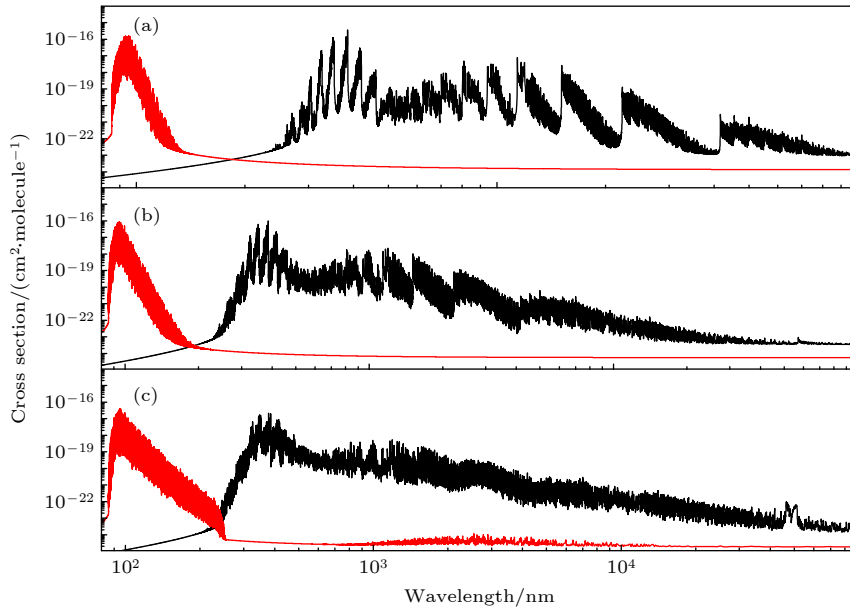


图 5 压强为 100 atm 时, N_2^+ (黑线) 和 N_2 (红线)^[45] 在不同温度下的不透明度 (a) 2500 K, (b) 5000 K, (c) 10000 K.

Fig. 5. Opacities of N_2^+ (black line) and N_2 (red line)^[45] at different temperatures under pressure of 100 atm, (a) 2500 K, (b) 5000 K, (c) 10000 K.

于不同的解离限, $b^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ 的跃迁能较大. 温度达到 10000 K 时, 由于高激发态的贡献增大, N_2 分子不透明度在红外波段出现明显的峰值 (对应 $b^1\Pi_u - a^1\Pi_g$ 和 $a^1\Pi_g - a^1\Sigma_u^-$ 的贡献), 其波长分布范围开始在红外区域与 N_2^+ 分子离子不透明度发生重叠.

4 结 论

本文采用 icMRCI 方法给出了 N_2^+ 的 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ 和 $B^2\Sigma_u^+$ 电子态的势能曲线、光谱常数和偶极跃迁矩阵元. 其中光谱常数与现有的实验和理论数据符合较好. 基于计算得到的结构信息和振转波函数, 我们对温度范围在 100—40000 K 的配分函数进行了计算, 并且在 100 atm 压强下模拟了温度分别为 295, 500, 1000, 2000, 2500, 5000 和 10000 K 的 N_2^+ 的不透明度. 结果表明, 随着温度的升高, 激发态的布居数逐渐增多, 使得不透明度分布的波长范围也逐渐增大, 不同电子谱带和振转谱带的分界线逐渐变得模糊, 直到温度达到 10000 K 时, $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ 和 $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ 跃迁贡献的两个主峰的界限也不再清晰.

本工作中计算的 N_2^+ 分子离子不透明度还与其中性分子不透明度^[45] 进行了对比, 发现在相同压强和温度条件下存在显著差异. 温度小于 5000 K 时, 不同于 N_2^+ 分子离子 (主要分布在红外区域, 存

在两个主峰), N_2 分子不透明度分布的波长范围较小, 主要分布在紫外波段, 并且只能看到一个主峰. 温度达到 10000 K 时, 由于高激发态的贡献增加, N_2 分子不透明度的分布范围开始在红外波段与 N_2^+ 分子离子不透明度发生重叠. 本文所计算结构信息和不透明度模拟可以为天体物理领域提供重要的理论和参数支持.

参考文献

- [1] Cravens T E, Robertson I P, Waite J H, Yelle R V, Kasprzak W T, Keller C N, Ledvina S A, Niemann H B, Luhmann J G, McNutt R L, Ip W H, Haya V D L, Wodarg M, Wahlund J E, Anicich V G, Vuitton V 2006 *Geophys. Res. Lett.* **33** L07105
- [2] Dutuit O, Carrasco N, Thissen R, Vuitton V, Alcaraz C, Pernot P, Lavvas P 2013 *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **204** 20
- [3] Scherf M, Lammer H, Erkaev N V, Mandt K E, Thaller S E, Marty B 2020 *Space Sci. Rev.* **216** 1
- [4] Bruna P J, Grein F 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **250** 75
- [5] Erkaev N V, Scherf M, Thaller S E, Lammer H, Mezentssev A V, Ivanov V A, Mandt K E 2021 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **500** 2020
- [6] Opitom C, Hutsemékers D, Jehin E, Rousselot P, Pozuelos F J, Manfroid J, Moulane Y, Gillon M, Benkhaldoun Z 2019 *Astron. Astrophys.* **624** A64
- [7] Jenniskens P, Laux C O, Schaller E L 2004 *Astrobiology* **4** 109
- [8] Abe S, Ebizuka N, Yano H, Watanabe J I, Borovička J 2005 *Astrophys. J.* **618** L141
- [9] Ho W C, Jäger W, Cramb D C, Ozier I, Gerry M C L 1992 *J. Mol. Spectrosc.* **153** 692

- [10] Shi D H, Xing W, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2011 *Comput. Theor. Chem.* **966** 44
- [11] Huffman R E, Larrabee J C, Tanaka Y 1964 *Disc. Faraday Soc.* **37** 159
- [12] Bruna P J, Grein F 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **227** 67
- [13] Sinhal M 2021 *Ph. D. Dissertation* (Basel: University of Basel)
- [14] Fassbender M 1924 *Z. Phys.* **30** 73
- [15] Childs W H J 1932 *Proc. Roy. Soc.* **137** 641
- [16] Meinel A B 1950 *Astrophys. J.* **112** 562
- [17] Dalby F W, Douglas A E 1951 *Phys. Rev.* **84** 843
- [18] Lofthus A, Krupenie P H 1977 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** 113
- [19] Dick K A, Benesch W, Crosswhite H M, Tilford S G, Gottscho R A, Field R W 1978 *J. Mol. Spectrosc.* **69** 95
- [20] Gudeman C S, Saykally R J 1984 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35** 387
- [21] Miller T A, Suzuki T, Hirota E 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4671
- [22] Wu S H, Chen Y Q, Zhuang H, Yang X H, Bi Z Y, Ma L S, L Y Y 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **209** 133
- [23] Moon S Y, Choe W 2003 *Spectrochim. Acta Part B* **58** 249
- [24] Zhang Y P, Deng L H, Zhang J, Chen Y Q 2015 *Chin. J. Chem. Phys.* **28** 134
- [25] Nishiyama T, Taguchi M, Suzuki H, Dalin P, Ogawa Y, Brandstron U, Sakanoi T 2021 *Earth Planets Space* **73** 30
- [26] Chauveau S, Perrin M Y, Riviere P, Soufiani A 2002 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **72** 503
- [27] Yan B, Feng W 2010 *Chin. Phys. B* **19** 033303
- [28] Peyrou B, Chemartin L, Lalonde P, Chéron B G, Riviere P, Perrin M Y, Soufiani A 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 455203
- [29] Liu H, Shi D H, Wang S, Sun J F, Zhu Z L 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **147** 207
- [30] Qin Z, Zhao J M, Liu L H 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **202** 2
- [31] Liang R H, Liu Y M, Li F Y 2021 *Phys. Scr.* **96** 125402
- [32] Liang R H, Liu Y M, Li F Y 2021 *Contrib. Plasma Phys.* **61** e2021000366
- [33] Liang R H, Liu Y M, Li F Y 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 063303
- [34] 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]
- [35] Lin X H, Liang G Y, Wang J G, Peng Y G, Shao B, Li R, Wu Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 053101
- [36] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 023101
- [37] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 123101
- [38] Li R, Liang G Y, Lin X H, Zhu Y H, Zhao S T, Wu Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 043102
- [39] Xu X S, Dai A Q, Peng Y G, Wu Y, Wang J G 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **206** 172
- [40] Slipher V M 1933 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **93** 657
- [41] Feldman P D 1973 *J. Geophys. Res.* **78** 2010
- [42] Langhoff S R, Bauschlicher C W 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 329
- [43] Langhoff S R, Bauschlicher C W, Partridge H 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 4716
- [44] Weck P F, Schweitzer A, Kirby K, Hauschildt P H, Stancil P C 2004 *Astrophys. J.* **613** 567
- [45] Chen C, Zhao G P, Qi Y Y, Wu Y, Wang J G 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 143102 (in Chinese) [陈晨, 赵国鹏, 祁月盈, 吴勇, 王建国 2022 物理学报 **71** 143102]
- [46] Woon D E, Dunning T H. 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572
- [47] Werner H J and Meyer W 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2342
- [48] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [49] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [50] Werner H J, Knowles P J, Manby F R, Schütz M, Celani P, Knizia G, Korona T, Lindh R, Mitrushenkov A, Rauhut G 2010 MOLPRO: a Package of ab initio Programs
- [51] Thulstrup E W, Andersen A 1975 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **8** 965
- [52] Zhang Y, Hanson D M 1986 *Chem. Phys. Lett.* **127** 33
- [53] Berning A, Werner H J 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 1953
- [54] Li X Z, Paldus J 2000 *Mol. Phys.* **98** 1185
- [55] Spelsberg D, Meyer W 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 6438
- [56] Bruna P J, Grein F 2008 *J. Molecular Spectroscopy* **250** 75
- [57] Li X Z, Paldus J 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 5281
- [58] Langhoff S R, Bauschlicher Jr C W 1988 *J. Chemical Physics* **88** 329
- [59] Bernath P F, Dalgarno A 1996 *Phys. Today* **49** 94

Molecular opacities of $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ states of nitrogen cation*

Chen Chen¹⁾ Zhao Guo-Peng^{2)†} Qi Yue-Ying^{2)‡}
Wu Yong^{3)4)††} Wang Jian-Guo³⁾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) (*HEDPS, Center for Applied Physics and Technology, and College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 18 April 2022; revised manuscript received 18 May 2022)

Abstract

The potential curves, spectroscopic constants and dipole moments for $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ are calculated by the internal contraction multi reference configuration interaction (icMRCI) method, with Davidson correction taken into consideration. According to the results of molecular structures, we present the partition function in a temperature range of 100–40000 K and the opacities at different temperatures (295, 500, 1000, 2000, 2500, 5000 and 10000 K) under a fixed pressure of 100 atm. It is found that the populations of excited states increase with temperature increasing, as a result, the wavelength range of opacity also increases and band boundaries for different transitions gradually become obscure. In comparison with the cases of N_2 with the same pressure and temperature, significant discrepancies are found in the wavelength ranges and structures of opacity of N_2^+ for the present work. The influence of temperature on the opacity of N_2^+ is studied systematically in the present work, which is expected to provide theoretical and data support for astrophysics.

Keywords: nitrogen cation, spectroscopic constants, opacities

PACS: 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj

DOI: 10.7498/aps.71.20220734

* Project supported by the National Key Research and Development 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: yying_qi@zjxu.edu.cn

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

物理学报 Acta Physica Sinica



Chinese Physical Society



Institute of Physics, CAS