

## 专题: 原子分子和材料物性数据

CO<sup>+</sup>分子离子 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π 和 B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>态的不透明度\*安斯腰力吐 王佟 肖利丹 刘迪 张夏<sup>†</sup> 闫冰<sup>‡</sup>

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2025 年 3 月 24 日收到; 2025 年 5 月 12 日收到修改稿)

一氧化碳分子离子 (CO<sup>+</sup>) 在大气及天体物理环境中起着关键作用, 其不透明度的理论研究对辐射输运建模具有重要意义. 本文基于实验观测数据, 采用 Modified-Morse (MMorse) 势函数改进并构建了 CO<sup>+</sup>分子离子 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π 和 B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>电子态的势能曲线, 进一步提取了振动能级和光谱常数. 同时, 利用考虑 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+Q) 方法计算了势能曲线和电偶极跃迁矩. 改进获得的 MMorse 势与计算得到的势能曲线非常吻合, 且光谱常数和振动能级与其他理论和实验数据符合较好. 结合 MMorse 势函数和从头计算获得的电偶极跃迁矩, 计算了 CO<sup>+</sup>分子离子在 100 atm (1 atm=1.01×10<sup>5</sup> Pa) 压强下, 298—15000 K 温度范围内的不透明度, 并探究了不同温度对高温谱的影响. 研究表明, 高温环境 ( $T > 5000$  K) 会导致不同能带系统的谱线展宽与边界模糊, 这种混合效应在  $T > 10000$  K 时尤为突出, 揭示了高温下分子离子光谱退化的微观机制. 本研究可以为天体物理领域提供一些理论依据和数据支持. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00136> 中访问获取.

**关键词:** 一氧化碳分子离子, 光谱常数, 不透明度**PACS:** 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj**DOI:** 10.7498/aps.74.20250380**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250380

## 1 引言

天体物理学中, 辐射不透明度是一种描述物质对辐射吸收能力强弱的量, 通常用来描述光在物质中的传播特性, 其数值主要依靠理论计算得到<sup>[1-5]</sup>. 一氧化碳阳离子 (CO<sup>+</sup>) 在双原子分子光谱学研究领域中具有重要的科学意义, 其光谱特征为揭示彗星尾部、星际分子云、恒星大气、太阳外层以及行星空间环境中的光化学过程、分子动力学机制及能量传递规律提供了关键的理论和实验依据<sup>[6-8]</sup>. 此外, CO<sup>+</sup>分子离子在环境监测和燃烧化学动力学研究中的应用, 进一步突显了其在科学研究中的广泛意义<sup>[9]</sup>. 为此, 研究者们通过实验与理论相结合的方法, 对该阳离子的结构、光谱特征及动力学行为

进行了系统性研究, 从而为其提供了更为精确和全面的分子数据.

大量的研究成果表明, CO<sup>+</sup>分子离子的光谱特征已被深入探讨<sup>[10]</sup>. CO<sup>+</sup>分子离子拥有 4 个重要的带系, 这些带系分别对应于 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π<sub>i</sub> 和 C<sup>2</sup>Δ<sub>r</sub> 电子态之间的跃迁. 具体而言, 研究者们已经观测到并分析了多个跃迁带系, 如彗尾带系 (A<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)、第一负带系 (B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)、Baldet-Johnson 带系 (B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-A<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>) 以及 Marchand-D'Incan-Janin 带系 (C<sup>2</sup>Δ<sub>r</sub>-A<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>) 等, 这些为研究 CO<sup>+</sup>分子离子在宇宙中的辐射行为和物理特性提供了宝贵数据<sup>[9]</sup>. 1990 年, 通过微波光谱学等技术, Huebner<sup>[11]</sup> 已对 CO<sup>+</sup>的彗尾带系进行了详细的分析. CO<sup>+</sup>的彗尾带系出现在光谱区域 11765—32468 cm<sup>-1</sup> 中, 可用于研究超音速宇宙飞船以逃逸速度飞行时的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12274178, 12374230) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [xiazhang@jlu.edu.cn](mailto:xiazhang@jlu.edu.cn)<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: [yanbing@jlu.edu.cn](mailto:yanbing@jlu.edu.cn)

辐射光谱及热量传输和金星的大气边缘的气体状态, 其中含有大量  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}^+$  为其中物理和化学过程的产物之一. Haridass 等回顾了早期对  $\text{CO}^+$  的 4 个电子跃迁谱带及其红外和微波光谱的研究工作<sup>[12]</sup>, 并于 2000 年重新研究了  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  的彗尾带系 ( $\text{A}^2\Pi_i\text{-X}^2\Sigma^+$ )<sup>[9]</sup>.

在这些研究中, 使用了各种实验技术, 如红外激光光谱<sup>[7]</sup>、发射光谱<sup>[13]</sup>、光外差探测<sup>[14]</sup>, 速度调制光谱技术<sup>[14,15]</sup> 和光电子能谱<sup>[16]</sup>. 1966 年, Krupenie<sup>[10]</sup> 回顾了当时的实验工作. 1979 年, Huber 和 Herzberg<sup>[17]</sup> 编评了  $\text{CO}^+$  实验光谱参数和分子常数. 1990 年, Reddy 和 Viswanath<sup>[18]</sup> 通过改进 RKR 势能重构算法, 计算了  $\text{CO}^+$  分子离子  $\text{X}^2\Sigma^+$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  电子态的高精度势能曲线和基态解离能  $D_0$ . 1994 年, Bembenek 等<sup>[13]</sup> 识别和记录了 0-2, 1-3 和 2-1 波段并分析了  $\text{B}^2\Sigma^+\text{-A}^2\Pi_i$  跃迁的 1-2 和 2-0 波段. 2003 年, Кепа 等<sup>[19]</sup> 总结了  $\text{B}^2\Sigma^+\text{-X}^2\Sigma^+$  跃迁. Wu 等<sup>[20]</sup> 在 2008 年和 Coxon 等<sup>[21]</sup> 在 2010 年总结了当时  $\text{CO}^+$  阳离子的各种同位素异构体的  $\text{A}^2\Pi_i\text{-X}^2\Sigma^+$  和  $\text{B}^2\Sigma^+\text{-X}^2\Sigma^+$  跃迁.

在以前的理论工作中, 已经对  $\text{CO}^+$  分子离子进行了许多电子结构光谱计算, 已经确定了许多电子态的势能曲线 (PECs)<sup>[22,23]</sup>. 初步研究始于 1960 年, 当时 Tobias 等<sup>[24]</sup> 使用 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 方法推导出了  $\text{CO}$  分子的  $\text{X}^1\Sigma^+$ ,  $\text{a}^3\Pi$ ,  $\text{a}^3\Sigma^+$ ,  $\text{d}^3\Delta$ ,  $\text{e}^3\Sigma^-$ ,  $\text{A}^1\Pi$  和  $\text{B}^1\Sigma^+$  电子态的势能曲线. 1965 年, Krupenie 和 Weissman<sup>[25]</sup> 使用类似的方法, 除了 Tobias 等<sup>[24]</sup> 计算的曲线外, 还确定了  $\text{CO}^+$  双原子阳离子 ( $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  态) 的势能曲线. Singh 和 Rai<sup>[26]</sup> 对  $\text{CO}^+$  阳离子的相关研究中, 结合 RKR 方法和原子分子轨道线性组合自洽场 (LCAO-MO-SCF) 方法获得了比 Krupenie 和 Weissman<sup>[25]</sup> 之前的研究更准确的势能曲线. Lochter<sup>[27]</sup> 在 1977 年计算了其他电子态, 如  $\text{C}^2\Sigma^+$ ,  $\text{E}^2\Sigma^+$ ,  $\text{F}^2\Sigma^+$  和  $\text{D}^2\Pi$  态. 1979 年, Honjou 和 Sasaki<sup>[28]</sup> 使用 MO-SCF-CI 方法确定了  $\text{CO}^+$  分子离子的 5 条解离限. Rosmus 和 Werner<sup>[29]</sup> 在 1982 年使用多组态自洽场方法 (multiconfiguration self-consistent field, MCSCF) 计算了  $\text{X}^2\Sigma^+$  和  $\text{A}^2\Pi$  电子态之间的电偶极跃迁矩. 2000 年, Okada 和 Iwata<sup>[30]</sup> 使用 MRCI 方法与 AVQZ 基组计算了  $\text{CO}^+$  的基态和低能级的几个二重态和四重态的势能曲线和电偶极跃迁矩. 2015 年, Mezei 等<sup>[31]</sup> 研究了  $\text{CO}^+$  振动激发的解离复合.

尽管  $\text{CO}^+$  分子离子的光谱特性已在大量实验中被广泛观测, 现有理论研究仍主要集中在  $\text{CO}^+$  分子离子的光谱常数和分子结构计算上. 值得注意的是, 关于大气光谱诊断中至关重要的辐射特性, 目前仍缺乏系统性的研究. 本研究选定典型的冷星大气参考压强 100 atm ( $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ )<sup>[32]</sup>, 系统地研究了 298—15000 K 温度范围内  $\text{CO}^+$  分子离子的不透明度. 通过这一研究, 我们期望能够为未来的天文观测和空间探测任务提供更加可靠的分子数据, 进一步推动天体物理学和分子光谱学的交叉发展.

## 2 计算方法

### 2.1 电子结构和跃迁性质

本文的计算中使用 Hartree-Fock 方法计算了  $\text{CO}^+$  分子离子的分子轨道, 然后采用态平均完全活性空间自洽场 (CASSCF) 和考虑 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+ $Q$ ) 方法, 在 aug-cc-pV6Z 基组<sup>[33]</sup> 下计算了  $\text{CO}^+$  分子离子的  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  电子态的电子结构. 在相同的理论方法下, 分别使用软件包 MOLPRO 2012<sup>[34]</sup> 和 LEVEL 程序<sup>[35]</sup> 计算了  $\text{CO}^+$  离子的电子结构和光谱常数.

$\text{CO}^+$  分子离子的对称点群是  $C_{\infty v}$ , 但在 Molpro 2012 程序包中使用的是阿贝尔点群, 所以计算中采用了  $C_{2v}$  点群对称性.  $C_{2v}$  点群包含 4 个不可约表示 ( $\text{A}_1, \text{B}_1, \text{B}_2, \text{A}_2$ ), 与分子轨道的对应为:  $\Sigma^+ = \text{A}_1$ ,  $\Pi = \text{B}_1 + \text{B}_2$ ,  $\Sigma^- = \text{A}_2$ . 在 CASSCF 计算中, 选取最外层的 8 个分子轨道作为活性空间, 包括 4 个  $\text{A}_1$ 、2 个  $\text{B}_1$  和 2 个  $\text{B}_2$  分子轨道. 因此, C 原子在 2s2p 轨道上的 3 个电子, O 原子 2s2p 轨道上的 6 个电子被放在活性空间, 即这 9 个电子分布在 8 个分子轨道上. 这些态的从头算核间距都选择在 0.8—6 Å 的范围之间.

在 Born-Oppenheimer 近似条件下, 双原子分子离子的电子 Schrödinger 方程可以写成:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R), \quad (1)$$

其中  $\hat{H}_e$  是双原子分子  $N$  个电子的哈密顿量,  $\Psi_e(r, R)$  和  $E_e(R)$  分别是特征函数和特征能量.

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = & \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left( -\frac{Z_a}{r_{ai}} - \frac{Z_b}{r_{bi}} \right) \\ & + \sum_{i < j=1}^N \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) + \frac{Z_a Z_b}{R}, \end{aligned} \quad (2)$$

(2) 式用  $a, b$  和  $i, j$  分别对原子核和电子进行标识;  $R$  和  $r$  分别代表原子核和电子之间的距离;  $Z_a$  和  $Z_b$  是原子核  $a$  和  $b$  的电荷数;  $r_{ai}$  和  $r_{bi}$  分别是原子核  $a$  和第  $i$  个电子之间的距离、原子核  $b$  和第  $i$  个电子之间的距离,  $r_{ij}$  则是第  $i$  个电子和第  $j$  个电子之间的距离.

根据计算的电子态能量, 可以通过求解核的 Schrödinger 方程来获得振转态的特征值和波函数:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_e(R) \right] \chi_{vJ}(R) = E_{vJ} \chi_{vJ}(R), \quad (3)$$

其中  $\mu$  是约化质量,  $E_{vJ}(R)$  是振转能级,  $\chi_{vJ}$  是核的波函数.

结合势能曲线 (PECs) 和电偶极跃迁矩 (TDM), 可以获得分子电子态的跃迁性质. Franck-Condon 因子和爱因斯坦系数的描述如下:

$$f_{v'v''} = \left| \int \Psi_{v'J'} \Psi_{v''J''} dr \right|^2, \quad (4)$$

$$A_{v'v''} = 3.136189110^{-7} \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} \times \nu^3 \langle \Psi_{v'J'} | M(r) | \Psi_{v''J''} \rangle, \quad (5)$$

其中  $v'J'$  和  $v''J''$  代表上能级和下能级,  $\Psi_{v'J'}$  和  $\Psi_{v''J''}$  分别是上能级和下能级的波函数,  $\nu$  是以  $\text{cm}^{-1}$  为单位的发射频率,  $M(r)$  为电偶极跃迁矩,  $S(J', J'')$  是能级的 Hönl-London 因子.

## 2.2 改进的势能曲线

基于实验观测的振动能级数据, 采用最小二乘法拟合<sup>[36]</sup> 结合部分实验振动能级数据改进 (refined) 分子势能曲线. 随后, 基于分子势能曲线确定了光谱参数和振动能级. 我们所使用的 Modified-Morse 势函数的解析表达式如下:

$$V(r) = T_e + (A_e - T_e) \frac{\left[ 1 - \exp\left(-\sum_{i=0} a_i \xi^{i+1}\right) \right]^2}{\left[ 1 - \exp\left(-\sum_{i=0} a_i\right) \right]^2}, \quad (6)$$

其中,  $\xi = (r - r_e)/(r + r_e)$ ,  $r_e$  是平衡核间距,  $a_i$  是系数.  $A_e$  是指势函数  $V(r)$  在  $r$  趋于无穷大时的渐近线, 与电子最低能态 ( $T_e$ ) 有关. 渐近线  $A_e$  可以用来推算出给定电子态的解离能  $D_e = A_e - T_e$ .

## 2.3 配分函数和不透明度

结合改进的势能曲线和计算的电偶极跃迁矩,

通过分子光吸收截面计算获得了  $\text{CO}^+$  分子离子的配分函数和不透明度<sup>[37]</sup>. 用于跃迁  $\lambda_f \leftarrow \lambda_i$  的吸收线强度 (单位:  $\text{cm}/\text{molecule}$ ) 计算公式为

$$I(f \leftarrow i) = \frac{g_{ns}(2J_f + 1) A_{fi} e^{-c_2 \tilde{E}_i/T} (1 - e^{-c_2 \tilde{\nu}_{fi}/T})}{8\pi c \tilde{\nu}_{fi}^2 Q(T)}, \quad (7)$$

其中,  $A_{fi}$  是爱因斯坦系数 (单位:  $\text{s}^{-1}$ ),  $g_{ns}$  是核统计权重因子,  $J_f$  是  $f$  电子态的转动量子数,  $c_2 = hc/k_B$  是二阶辐射常数,  $\tilde{E}_i = E_i/hc$  是项值,  $\tilde{\nu}_{fi}$  是跃迁  $f \leftarrow i$  的波数,  $T$  是环境的温度 (单位:  $\text{K}$ ). 对于异核分子,  $g_{ns}$  是核自旋组合的总数, 计算公式为  $g_{ns} = (2I_a + 1)(2I_b + 1)$ , 其中  $I_a$  和  $I_b$  分别是相应的核自旋.  $Q(T)$  是配分函数, 其表达式是

$$Q(T) = g_{ns} \sum_i (2J_i + 1) e^{-c_2 \tilde{E}_i/T}. \quad (8)$$

跃迁的吸收截面  $\sigma_{fi}(\tilde{\nu})$  与相应的积分吸收系数  $I_{fi}$  之间的关系为

$$I_{fi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{fi}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (9)$$

式中  $\tilde{\nu}$  是波数. 引入线型谱函数  $f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu})$  后, 吸收截面 (单位:  $\text{cm}^2/\text{molecule}$ ) 定义为

$$\sigma_{fi}(\tilde{\nu}) = \alpha_{fi} f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu}), \quad (10)$$

其中  $f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu})$  是面积归一化为 1 的可积函数,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1. \quad (11)$$

## 3 计算结果与分析

### 3.1 势能曲线、振动能级、光谱常数和电偶极跃迁矩

我们使用上述理论方法计算了两组  $\text{CO}^+$  的 3 个电子态  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  的势能曲线, 一组为使用 Modified-Morse 势函数结合实验光谱数据拟合的改进的势能曲线, 另一组为使用 MRCI+Q 结合 aug-cc-pV6Z 基组计算的从头计算势能曲线, 如图 1 所示 (从头计算数据在图 1 中用点代表, 改进的数据是以实线表示). 结果表明, 改进后的势能曲线在整体形态上呈现良好的物理光滑性, 并与理论计算值展现出高度一致性. 图 1 中显示,  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  三个电子态都是典型的束缚态, 并且  $\text{CO}^+$  分子离子的第一和第二解离限分别为  $\text{C}^+ (^2P_u) + \text{O} (^3P_g)$  和  $\text{C}^+ (^2P_u) + \text{O} (^1D_g)$ . 这两条解离限的能量差值为  $16015.52 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[38]</sup> 仅有

147.66  $\text{cm}^{-1}$  的偏差 (0.92%). 这为后续光谱分析和分子常数研究提供了理论基础.

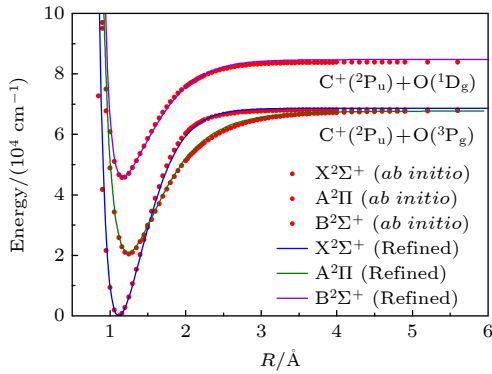


图 1  $\text{CO}^+$  的  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves for the  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  and  $\text{B}^2\Sigma^+$  states of  $\text{CO}^+$ .

本文给出了  $\text{CO}^+$  分子离子改进的结果与实验的  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  电子态的振动能级之间误差的绝对值, 如图 2 所示. 由图 2 可知, 与实验结果<sup>[23]</sup> 相比, 最大误差仅有 0.15  $\text{cm}^{-1}$ . 此外,  $\text{CO}^+$  分子离子的  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  三个电子态的振动能级间隔数据列于表 1, 与实验结果<sup>[21,39]</sup> 相比, 最大误差分别为 0.81%, 0.05% 和 0.15%.  $\text{CO}^+$  离子分子的 3 个电子态的振动能级间隔随振动量子数增大而逐渐减小, 这是由于势能曲线的非谐性而导致的.

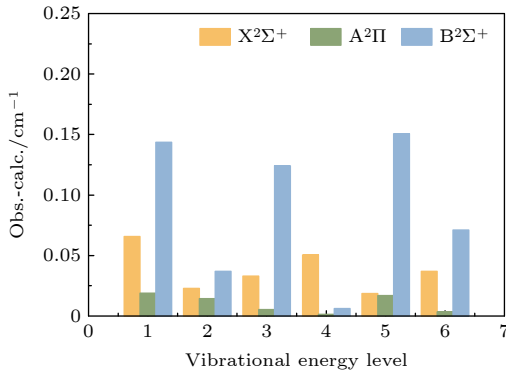


图 2  $\text{CO}^+$  分子离子  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  态的改进与实验的振动能级之间误差的绝对值

Fig. 2. Absolute value of errors of the vibrational energy levels between our refined results and those given by experiment for the  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  and  $\text{B}^2\Sigma^+$  electronic states.

$\text{CO}^+$  分子离子的  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  态相应的光谱常数是通过对一维核薛定谔方程进行数值求解而获得<sup>[34]</sup>. 如表 2 所列, 计算值涵盖了绝热激发能  $T_e$ 、平衡核间距  $R_e$ 、振动常数  $\omega_e$  和  $\omega_e x_e$ 、转动常数  $B_e$  和解离能  $D_e$  等关键参数, 并与实验值及

理论结果进行系统性对比. 对于  $\text{X}^2\Sigma^+$  电子态,  $R_e$  的值为 1.1152 Å, 与其他理论值<sup>[40]</sup> 和实验<sup>[30]</sup> 符合得很好,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  和  $B_e$  与最新的实验值<sup>[39]</sup> 相比仅有微小差异, 偏差分别为 0.12%, 0.53% 和 0.01%, 显著优于采用 aug-cc-pV6Z 基组的近期理论<sup>[39]</sup>. 激发态  $\text{A}^2\Pi$  的  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  和  $D_e$  与实验值<sup>[30]</sup> 的偏差分别为 0.05%, 1.55% 和 2.04%, 其中  $T_e$  和  $R_e$  值相同, 揭示芯-价电子关联效应的高精度描述能力. 激发态  $\text{B}^2\Sigma^+$  的  $\omega_e x_e$  与实验值<sup>[39]</sup> 存在显著差异 ( $\Delta = 7.2485 \text{ cm}^{-1}$ ), 但其与 aug-cc-pV6Z 理论预测值仅偏离 2.7120  $\text{cm}^{-1}$ ; 其余参数  $T_e$ ,  $\omega_e$ ,  $B_e$  和  $D_e$  与实验值的相对偏差均低于 1%, 这验证了我们改进的势能曲线模型的可靠性.

表 1  $\text{CO}^+$  分子离子  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  态的振动能级间隔 (单位  $\text{cm}^{-1}$ )

Table 1. Vibrational energy level intervals for  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  and  $\text{B}^2\Sigma^+$  state of  $\text{CO}^+$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

| $v$ | $\text{X}^2\Sigma^+$ |                     | $\text{A}^2\Pi$ |                     | $\text{B}^2\Sigma^+$ |                     |
|-----|----------------------|---------------------|-----------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|     | Refined              | Exp <sup>[21]</sup> | Refined         | Exp <sup>[21]</sup> | Refined              | Exp <sup>[39]</sup> |
| 1   | 2183.96              | 2183.89             | 1535.08         | 1535.05             | 1679.49              | 1679.55             |
| 2   | 2153.53              | 2153.56             | 1508.02         | 1508.03             | 1626.18              | 1626.61             |
| 3   | 2123.18              | 2123.24             | 1481.08         | 1481.11             | 1575.66              | 1575.77             |
| 4   | 2092.87              | 2092.92             | 1454.26         | 1454.29             | 1527.62              | 1527.02             |
| 5   | 2062.56              | 2062.58             | 1427.55         | 1427.56             | 1481.78              | 1480.36             |
| 6   | 2032.21              | 2032.20             | 1400.93         | 1400.92             | 1437.90              | 1435.78             |
| 7   | 2001.79              | 2001.79             | 1374.40         | 1374.40             | 1395.74              |                     |
| 8   | 1971.26              | 1971.33             | 1347.94         | 1347.95             | 1355.11              |                     |
| 9   | 1940.61              | 1940.82             | 1321.56         | 1321.32             | 1315.81              |                     |
| 10  | 1909.80              | 1910.26             | 1295.25         | 1295.09             | 1277.70              |                     |
| 11  | 1878.80              | 1879.68             | 1269.00         | 1268.82             | 1240.61              |                     |
| 12  | 1847.60              | 1849.06             | 1242.80         | 1242.60             | 1204.42              |                     |
| 13  | 1816.18              | 1818.42             | 1216.65         | 1217.00             | 1169.02              |                     |
| 14  | 1784.50              | 1787.79             | 1190.54         | 1190.00             | 1134.28              |                     |
| 15  | 1752.56              | 1757.19             | 1164.47         |                     | 1100.11              |                     |
| 16  | 1720.33              | 1726.60             | 1138.43         |                     | 1066.44              |                     |
| 17  | 1687.79              | 1695.30             | 1112.43         |                     | 1033.17              |                     |
| 18  | 1654.93              | 1666.00             | 1086.45         |                     | 1000.24              |                     |
| 19  | 1621.72              | 1632.00             | 1060.50         |                     | 967.57               |                     |
| 20  | 1588.14              | 1601.00             | 1034.56         |                     | 935.11               |                     |

作为本工作的一部分, 计算了  $\text{CO}^+$  分子离子  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  三个电子态之间的电偶极跃迁矩 ( $\text{B}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{B}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{A}^2\Pi$  和  $\text{A}^2\Pi \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$ ), 如图 3 所示. 由图 3 可知, 各电偶极跃迁矩在平衡核间距附近 (1.05—1.30 Å) 呈现显著极值特征, 其中尤为明显的是  $\text{B}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$  跃迁在  $r = 1.15 \text{ Å}$  处达到

表 2 CO<sup>+</sup>分子离子的光谱常数  
Table 2. Spectroscopic constants of the doublet  $\Lambda$ -S states for CO<sup>+</sup>.

| $\Lambda$ -S states |                        | $T_e/\text{cm}^{-1}$ | $R_e/\text{\AA}$ | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | $B_e/\text{cm}^{-1}$ | $D_e/\text{cm}^{-1}$ |
|---------------------|------------------------|----------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| $X^2\Sigma^+$       | Refined                | 0                    | 1.1152           | 2214.72                   | 15.2312                       | 1.9767               | 67533.4167           |
|                     | Theory <sup>[30]</sup> | 0                    | 1.119            | 2214.6                    | 14.75                         |                      | 66731                |
|                     | Theory <sup>[39]</sup> |                      |                  | 2212.05                   | 17.74                         | 1.980561             | 67813.483            |
|                     | Theory <sup>[40]</sup> | 0                    | 1.1153           | 2214.15                   | 15.15                         | 1.9769               |                      |
|                     | Exp <sup>[30]</sup>    | 0                    | 1.1151           | 2215.1                    | 15.27                         |                      | 67535                |
|                     | Exp <sup>[39]</sup>    |                      |                  | 2214.3904(10)             | 15.1304(31)                   | 1.976964(12)         |                      |
|                     | Exp <sup>[41]</sup>    |                      |                  | 2214.2219(79)             | 15.1509(31)                   | 1.976949(26)         |                      |
| $A^2\Pi$            | Refined                | 20733.0015           | 1.2437           | 1561.17                   | 13.3236                       | 1.5895               | 46186.90             |
|                     | Theory <sup>[30]</sup> | 20594                | 1.246            | 1570.0                    | 12.86                         |                      | 46473                |
|                     | Theory <sup>[40]</sup> | 19628.2              | 1.2438           | 1562.79                   | 13.93                         | 1.5894               |                      |
|                     | Exp <sup>[30]</sup>    | 20733.3              | 1.2437           | 1562.0                    | 13.53                         |                      | 47128                |
| $B^2\Sigma^+$       | Refined                | 45876.6989           | 1.1689           | 1712.84                   | 22.3220                       | 1.7989               | 37988.4876           |
|                     | Theory <sup>[30]</sup> | 45979                | 1.170            | 1742.7                    | 25.99                         |                      | 37123                |
|                     | Theory <sup>[39]</sup> | 45868.20             |                  | 1742.94                   | 19.61                         | 1.805184             | 37854.825            |
|                     | Exp <sup>[30]</sup>    | 45876.7              | 1.1687           | 1734.1                    | 27.92                         |                      | 37692                |
|                     | Exp <sup>[39]</sup>    | 45878.204(95)        |                  | 1734.480(98)              | 28.033(90)                    | 1.799491(21)         |                      |
|                     | Exp <sup>[41]</sup>    | 45876.724(48)        |                  | 1734.626(86)              | 28.272(38)                    | 1.799526(20)         |                      |

峰值 0.31 a.u. 当核间距  $r > 3 \text{ \AA}$  时, 所有电偶极跃迁矩均趋近于零, 这与解离产物  $C^+(^3P) + O(^3P)$  的自旋-轨道对称性约束严格相符, 并与过去的理论结果符合较好<sup>[30]</sup>. 这 3 个电偶极跃迁矩中  $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$  跃迁对总吸收截面的贡献更大.

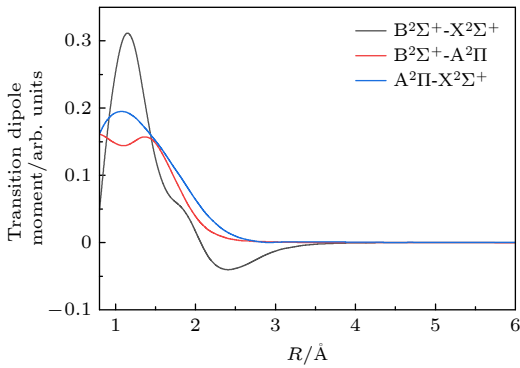


图 3 一氧化碳阳离子的电偶极跃迁矩随核间距  $R$  的变化  
Fig. 3. Transition dipole moments for different states of CO<sup>+</sup> cation as a function of internuclear distance  $R$ .

### 3.2 配分函数和不透明度

基于 CO<sup>+</sup>分子离子的势能曲线和所有振-转参数, 本研究精确确定了其配分函数和不透明度. 通过拟合实验数据获得的势能曲线和 MRCI+ $Q$  方法计算的电偶极跃迁矩, 在局域热力学平衡 (LTE) 条件下, 依据 (8) 式系统计算了 15—15000 K 温度

范围内 CO<sup>+</sup>分子离子的配分函数  $Q(T)$  随温度的变化, 如图 4 所示. 作为光谱分析的重要参数, 配分函数由振转能级、简并度和温度共同决定, 并直接关联吸收或发射截面的计算精度. 计算结果表明:  $Q(T)$  随温度的升高呈单调递增趋势, 在  $T = 15$ —15000 K 范围内增长跨越 4 个数量级, 其物理本质源于高温环境下激发态的布居数增长.

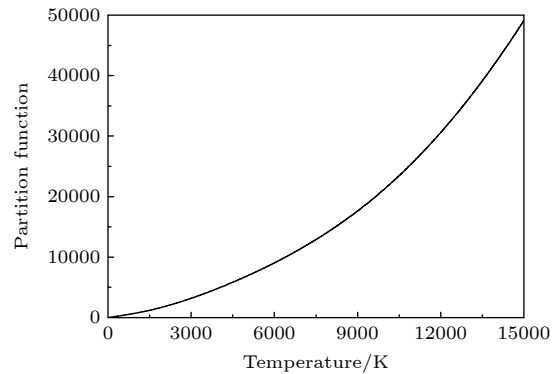


图 4 CO<sup>+</sup>分子离子的配分函数  
Fig. 4. Partition functions of CO<sup>+</sup>.

为了证明 CO<sup>+</sup>分子离子的光谱模拟的准确性, 与实验测量结果进行对比. 图 5 给出了 CO<sup>+</sup>分子离子在 100 atm 压强下, 温度为 298 K 和 2000 K 时, 各个电子态之间的跃迁对整体不透明度的贡献.  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  是该体系中最强的电子谱带, 也是实验上观测到的最多、最容易探测的谱带. 此外,

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 带系的贡献整体强于  $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$ , 但根据我们的模型, 后者仍在  $15000-22000\text{ cm}^{-1}$  区域可探测到, 这与实验<sup>[42]</sup>对这些振动带的观测结果一致. 此外, 在  $40000\text{ cm}^{-1}$  以上的区域,  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 带占主导地位, 这也与 Szajna 等<sup>[43]</sup>在这个区域观测的振动带相符.

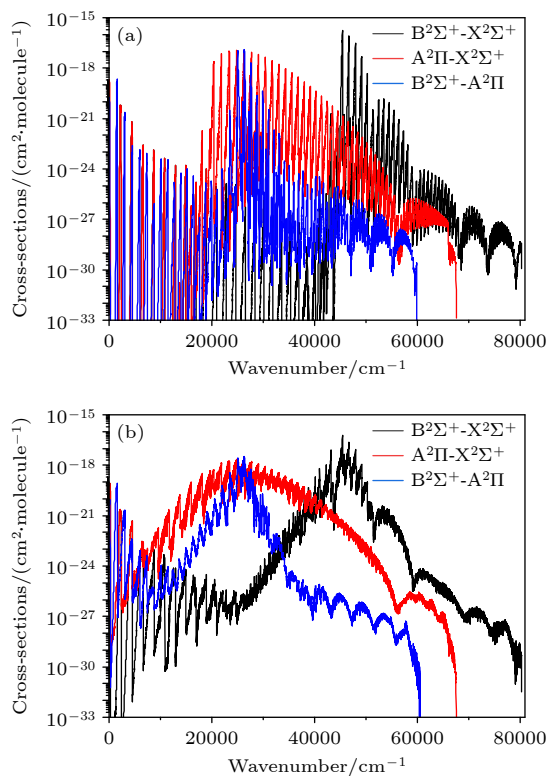


图 5 在 100 atm 压强时,  $\text{CO}^+$  分子离子在不同温度下, 各个电子态之间的跃迁对整体不透明度的贡献 (a) 298 K; (b) 2000 K

Fig. 5. Contributions of electronic state transitions to the total opacity of  $\text{CO}^+$  cation at different temperatures under pressure of 100 atm: (a) 298 K; (b) 2000 K.

$\text{CO}^+$  分子离子不透明度是在上述分子结构数据, 以及电偶极跃迁矩和配分函数的基础上进行计算的. 图 6 显示了在 100 atm 的压强条件下, 不同温度 (298 K, 2000 K, 5000 K, 10000 K 和 15000 K) 对  $\text{CO}^+$  分子离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  电子态的不透明度的影响. 其中最大的截面出现在  $T = 298\text{ K}$  且波数 ( $\tilde{\nu}$ ) 为  $45440\text{ cm}^{-1}$  的范围, 随着温度的升高, 不透明度的最大峰值逐渐减小.  $\text{CO}^+$  分子离子的不透明度分布在红外波段到紫外波段, 随着温度的升高, 激发态  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  上的布居数增大, 从而使长波截面增大. 这主要来自于激发态之间的跃迁, 即  $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$ . 在不透明度中可以看到 3 个明

显的主峰, 波长从大到小, 分别对应  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$  和  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  跃迁的贡献. 由图 6 还可以发现, 随着温度的升高, 不同的谱带相互融合. 温度达到 10000 K 时, 3 个主峰对的界限也不再清晰. 这些现象也是由于电子激发态和振转激发态的布局随着温度升高而加强导致的. 正如预期, 光谱在较高温度下变得更加明显和更宽. 该模型成功复现了极端天体物理环境中分子光谱的退分辨特征, 为系外行星大气及恒星风相互作用的辐射传输模拟提供了关键参数集.

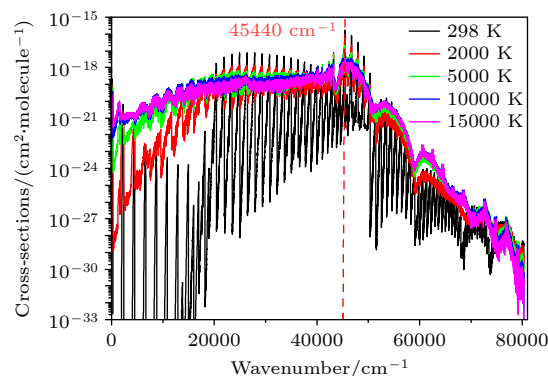


图 6 在 100 atm 压强下,  $\text{CO}^+$  分子离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的不透明度随温度的变化 ( $T = 298, 2000, 5000, 10000, 15000\text{ K}$ )

Fig. 6. Opacities of  $\text{CO}^+$  cation for temperatures of 298 K, 2000 K, 5000 K, 10000 K and 15000 K at a pressure of 100 atm including transitions of  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$  and  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ .

## 4 结 论

本文基于实验数据使用 MMorse 解析式改进了  $\text{CO}^+$  分子离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  电子态的势能曲线, 并给出了振动能级、光谱常数、配分函数和不透明度. 振动能级间隔和光谱常数计算结果与理论结果和现有的实验值符合得很好, 可以保证振转能级的准确性; 所计算的配分函数与不透明度包含了文中所提到的  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  三个电子态振动能级的贡献; 根据改进的势能曲线和理论计算的电偶极跃迁矩, 给出了 100 atm 压强条件下, 温度为 298 K, 2000 K, 5000 K, 10000 K 和 15000 K 时的不透明度. 结果表明,  $\text{CO}^+$  分子离子的不透明度分布在红外波段到紫外波段; 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. 当温度大于 10000 K 时, 导致不同能带系统的

谱线展宽与边界模糊化, 揭示了高温中分子离子光谱退化的微观机制. 本文所得数据可应用于大气混合物的不透明度及辐射输运过程研究, 为天体物理学领域提供一些理论依据和数据支持.

## 数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00136> 中访问获取.

## 参考文献

- [1] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 23101
- [2] Li R, Sang J Q, Lin X H, Li J J, Liang G Y, Wu Y 2022 *Chin. Phys. B* **31** 103101
- [3] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 123101
- [4] 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]
- [5] Xiao L, An S, Liu D, Minaev B F, Ågren H, Yan B 2025 *Spectrochim. Acta, Part A* **330** 125704
- [6] Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure: I* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) pp240–491
- [7] Davies P B, Rothwell W J 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 5450
- [8] Krishna Swamy K S 1986 *Earth Moon Planets* **34** 281
- [9] Haridass C, Prasad C V V, Reddy S P 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **199** 180
- [10] Krupenie P H 1966 *The Band Spectrum of Carbon Monoxide* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology) pp1–37
- [11] Huebner W F 1990 *Physics and Chemistry of Comets* (Berlin Heidelberg: Springer) pp245–303
- [12] Haridass C, Prasad C V V, Reddy S P 1992 *ApJ* **388** 669
- [13] Bembenek Z, Domin U, Kępa R, Porada K, Rytel M, Zachwieja M, Jakubek Z, Janjic J D 1994 *J. Mol. Spectrosc.* **165** 205
- [14] Zhuang H, Yang X H, Wu S H, Bi Z Y, Ma L S, Liu Y Y, Chen Y Q 2001 *Mol. Phys.* **99** 1447
- [15] Yang X H, Wu Y D, Chen Y Q 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **245** 84
- [16] Baltzer P, Lundqvist M, Wannberg B, Karlsson L, Larsson M, Hayes M A, West J B, Siggel M R F, Parr A C, Dehmer J L 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 4915
- [17] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure 4: Constants of Diatomic Molecules* (New York: van Nostrand Reinhold Comp)
- [18] Reddy R R, Viswanath R 1990 *J. Astrophys. Astron.* **11** 67
- [19] Kępa R, Malak Z, Szajna W, Zachwieja M 2003 *J. Mol. Spectrosc.* **220** 58
- [20] Wu Y D, Yang X H, Guo Y C, Chen Y Q 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **248** 81
- [21] Coxon J A, Kępa R, Piotrowska I 2010 *J. Mol. Spectrosc.* **262** 107
- [22] Hamilton P A, Hughes A N, Sales K D 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 436
- [23] Araújo J P, Ballester M Y, Lugão I G, Silva R P, Martins M P 2024 *J. Mol. Model* **30** 352
- [24] Tobias I, Fallon R J, Vanderslice J T 1960 *J. Chem. Phys.* **33** 1638
- [25] Krupenie P H, Weissman S 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1529
- [26] Singh R B, Rai D K 1966 *J. Mol. Spectrosc.* **19** 424
- [27] Loch R 1977 *Chem. Phys.* **22** 13
- [28] Honjou N, Sasaki F 1979 *Mol. Phys.* **37** 1593
- [29] Rosmus P, Werner H J 1982 *Mol. Phys.* **47** 661
- [30] Okada K, Iwata S 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1804
- [31] Mezei J Z, Backodissa-Kiminou R D, Tudorache D E, Morel V, Chakrabarti K, Motapon O, Dulieu O, Robert J, Tchambrillet W Ü L, Bultel A, Urbain X, Tennyson J, Hassouni K, Schneider I F 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 035005
- [32] Weck P F, Schweitzer A, Kirby K, Hauschildt P H, Stancil P C 2004 *Astrophys. J.* **613** 567
- [33] Mourik T V, Wilson A K, Dunning Jr T H 1999 *Mol. Phys.* **99** 529
- [34] Werner H, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [35] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **186** 167
- [36] Yurchenko S N, Lodi L, Tennyson J, Stolyarov A V 2016 *Comput. Phys. Commun.* **202** 262
- [37] Yurchenko S N, Al-Refaie A F, Tennyson J 2018 *Astron. Astrophys.* **614** A131
- [38] [https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/levels\\_pt.pl](https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/levels_pt.pl) [2025-3-11]
- [39] Ventura L R, Da Silva R S, Ballester M Y, Fellows C E 2020 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **256** 107312
- [40] Reddy R R, Nazeer Ahammed Y, Rama Gopal K, Baba Basha D 2004 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **85** 105
- [41] Szajna W, Kępa R, Zachwieja M 2004 *Eur. Phys. J. D* **30** 49
- [42] Hakalla R, Szajna W, Piotrowska I, Malicka M I, Zachwieja M, Kępa R 2019 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **234** 159
- [43] Szajna W, Kępa R, Field R W, Hakalla R 2024 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **324** 109059

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

**Opacities of  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ , and  $B^2\Sigma^+$  states of  $\text{CO}^+$  molecule ion<sup>\*</sup>**

AN Siyaolitu    WANG Tong    XIAO Lidan    LIU Di

ZHANG Xia<sup>†</sup>    YAN Bing<sup>‡</sup>*(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)*

( Received 24 March 2025; revised manuscript received 12 May 2025 )

**Abstract**

Carbon monoxide cation ( $\text{CO}^+$ ) plays a dominant role in some astrophysical atmosphere environments, and theoretical research on its opacity is crucial for modeling radiative transport. In this work, based on experimentally observed vibrational energy levels of the  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ , and  $B^2\Sigma^+$  electronic states of  $\text{CO}^+$ , the potential energy curves are improved and constructed using a modified Morse (MMorse) potential function, then the vibrational energy levels and spectroscopic constants are extracted. In the meantime, the internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) method with Davison size-extensivity correction (+ $Q$ ) is used to calculate the potential energy curves and transition dipole moments. The refined MMorse potential shows excellent agreement with the computed potential energy curves, while the spectroscopic constants and vibrational levels indicate strong consistency with existing theoretical and experimental data. The opacities of the  $\text{CO}^+$  molecule is computed at different temperatures under the pressure of 100 atm. The result shows that as temperature rises, the opacities of transitions in the long-wavelength range increases because of the larger population on excited electronic states at higher temperatures. All the data presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00136>.

**Keywords:** carbon monoxide cation, spectroscopic constants, opacities**PACS:** 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj**DOI:** [10.7498/aps.74.20250380](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250380)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250380](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250380)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274178, 12374230).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xiazhang@jlu.edu.cn](mailto:xiazhang@jlu.edu.cn)<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [yanbing@jlu.edu.cn](mailto:yanbing@jlu.edu.cn)



$\text{CO}^+$ 分子离子 $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态的不透明度

安斯腰力吐 王佟 肖利丹 刘迪 张夏 闫冰

Opacities of  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ , and  $B^2\Sigma^+$  states of  $\text{CO}^+$  molecule ion

AN Siyaolitu WANG Tong XIAO Lidan LIU Di ZHANG Xia YAN Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 123101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250380

CSTR: 32037.14.aps.74.20250380

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250380>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

分子离子, 和态的不透明度

Molecular opacities of  $A^2\Pi_u$  and states of nitrogen cation

物理学报. 2022, 71(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220734>

氮气分子电子态的不透明度

Opacities of electronic states for nitrogen molecule

物理学报. 2022, 71(14): 143102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220043>

含自旋-轨道耦合的光谱常数计算

Calculation of spectroscopic constants with spin-orbit coupling

物理学报. 2025, 74(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241435>

基于组态相互作用方法对AuB分子低激发态电子结构和光学跃迁性质的研究

Study of electronic structure and optical transition properties of low-lying excited states of AuB molecules based on configuration interaction method

物理学报. 2024, 73(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231347>

SbS电子基态及激发态势能曲线和振动能级的理论研究

Theoretical study of potential energy curves and vibrational levels of low-lying electronic states of SbS

物理学报. 2022, 71(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211441>

局域热平衡Sn等离子体极紫外辐射不透明度和发射谱的理论研究

Theoretical investigation on extreme ultraviolet radiative opacity and emissivity of Sn plasmas at local-thermodynamic equilibrium

物理学报. 2023, 72(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230455>