

# Ab Initio 方法研究 NO 分子红外光谱参数

杨全顺<sup>1,2</sup>, 江涛<sup>1\*</sup>, 李辉<sup>3</sup>, 高铁锁<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国空气动力研究与发展中心计算空气动力研究所, 四川 绵阳 621000;

<sup>2</sup>中国空气动力研究与发展中心超高速空气动力研究所, 四川 绵阳 621000;

<sup>3</sup>坦普尔大学物理学院, 美国 宾夕法尼亚州 费城 19122

**摘要** 分子光谱参数是红外辐射计算的基础数据, 目前国内还没有类似 HITRAN 数据库的气体光谱数据库, 在国家数值风洞工程的支持下, 本文开发了高温空气光谱参数计算代码, 目的是为目标红外辐射计算提供支持。NO 是高超声速飞行器高温空气流场中的主要化学反应产物之一, 其振转能级跃迁产生的辐射处于红外探测器的典型波段。本文基于 *ab initio* 计算的 NO 分子分裂后的分子势和永久偶极矩, 计算了 NO 分子的线强度 (温度达到了 8000 K); 在 300 K 和 3000 K 温度下, 目前的理论计算结果与 HITRAN 数据库中的数据符合得非常好; 本文还采用窄带模型计算了 296 K 和 2000 K 温度下 NO 分子  $X^2\Pi_{1/2}$  态的吸收系数。目前所用方法可以不借助实验光谱常数, 使低振动态和高振动态都得到比 HITRAN 数据库更多的线位置, 可为国家数值风洞目标辐射特性计算提供 NO 分子高温光谱数据。

**关键词** 光谱学; 国家数值风洞; 红外辐射; 光谱参数; 势能曲线; 自旋轨道耦合

中图分类号 O56

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0230001

## Study on IR Spectral Parameters of NO by *Ab Initio* Method

Yang Quanshun<sup>1,2</sup>, Jiang Tao<sup>1,\*</sup>, Li Hui<sup>3</sup>, Gao Tiesuo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Computation Aerodynamics Institute of China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang, Sichuan 621000, China;

<sup>2</sup>Hypervelocity Aerodynamics Institute of China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang, Sichuan 621000, China;

<sup>3</sup>Department of Physics, Temple University, Philadelphia, Pennsylvania 19122, USA

**Abstract** Molecular spectral parameters are fundamental data for IR radiation calculation. Currently, there is no such gas spectral database as the high resolution transmission molecular absorption database (HITRAN database) in China. In this paper, supported by the National Numerical Windtunnel (NNW) project, we developed the calculation codes of high-temperature air spectral parameters to support the calculation of target IR radiation. To be specific, NO is one of the products of chemical reactions in the high-temperature air flow field of hypersonic vehicles, and the radiation generated by its vibration-rotation levels is in the typical band of infrared detectors. Based on the molecular potential and permanent dipole moment of split NO calculated by the *ab initio* method, we calculated the line intensity of NO at 8000 K, and the theoretical calculation results were in a good agreement with the values from the HITRAN database at 300 K and 3000 K. Moreover, we calculated the absorption coefficient of NO at the  $X^2\Pi_{1/2}$  state at 296 K and 2000 K by employing the narrow-band model. It turns out that without the help of experimental spectral constants, the proposed method can obtain more line positions than the HITRAN database in both low and high vibration levels, which can provide the high-temperature spectral data of NO for the calculation of target radiation characteristics in the NNW project.

**Key words** spectroscopy; National Numerical Windtunnel; IR radiation; spectral parameters; potential energy

收稿日期: 2020-06-18; 修回日期: 2020-07-21; 录用日期: 2020-08-12

\* E-mail: fengqiaoren999@163.com

curve; spin orbit coupling

OCIS codes 300.1030; 300.6170; 300.6340; 300.6390

## 1 引言

空间目标的红外特征,如目标发出的红外辐射强度、规律等红外信号特征,是红外预警、跟踪和识别的信号,再入弹头、临近空间飞行器的高温流场、尾迹以及导弹和飞机发动机高温燃气喷流的气体组分是重要的红外辐射源。气体光谱参数是红外辐射计算的基础数据<sup>[1-3]</sup>。目前,国内外计算高温气体辐射大多采用美国国家标准与技术研究院(NIST)的 HITRAN、HITEMP 数据库,或 20 世纪 70 年代美国空军的燃气数据表。HITRAN 数据库建立于 1973 年,最初被用于大气传输计算,其中包含大气中主要组分和微量组分的相关数据,数据量巨大(目前 HITRAN/HITEMP 数据文件一共超过了 30 GB)。经过几十年的不断积累,最新版 HITRAN2016(49 个分子,一个氧原子)只提供在线查询。HITRAN 数据库提供标准状态下气体组分的数据,适用温度为 70~3000 K,而 HITEMP 只有 7 个组分,并不完全适用于高温气体辐射特征的计算。在目标红外辐射特征计算方面,美国国家航空航天局(NASA)不仅发展了标准红外辐射模型(SIRRM),还采用多种平衡/非平衡气体数据库计算气体光谱参数,发展了多款 In-house 代码。虽然国内也有学者开展过个别气体组分的光谱参数研究,但尚未形成较全组分和较广使用条件的计算能力。对于涉及国家安全的重要基础建设,按照自主可控的发展道路,我国近些年也加大了对自主开发软件、代码的投入,国家数值风洞(NNW)就是在这一背景下立项开展的国家重大工程。目标辐射特性计算是 NNW 软件系统的众多功能之一。本研究团队在 NNW 项目的支持下系统地开展了用于计算辐射特征的高温气体光谱参数计算代码的开发,填补我国在这一方面的空白。

飞行器高温空气化学反应流场中的 NO 分子处于振动-转动激发状态,是一个重要的辐射组分,其

光谱处于典型的红外波段。HITRAN 数据库除了温度限制外,其耦合量子数  $J$  的最大值只能取到 46.5。鉴于此,本文基于从头计算方法(*ab initio*)方法对 NO 分子的高温线强度进行预测,获得了更大的  $J$  值数据和更多的谱线位置,并以此为基础进行了 NO 分子光谱参数的计算。

## 2 计算方法

### 2.1 势能曲线

*Ab initio* 是基于量子力学基本原理直接求解薛定谔方程的量子化学计算方法,包括 Hatree-Fock 方法(HF)、完全活性空间自洽场(CASSCF)方法<sup>[4-5]</sup>以及多参考组态相互作用方法(MRCI)<sup>[6-7]</sup>。计算 NO 分子势能数据的步骤如下:首先,采用 HF 方法对轨道进行初步预测;然后,采用 CASSCF 方法进行态平均计算;最后,基于 CASSCF 方法获得的参考波函数,使用 MRCI 和 Davidson 修正<sup>[8]</sup>(MRCI+Q)得到 NO 分子基态的能量。根据上述过程,本文使用 MOLPRO 软件计算获得了 NO 分子基态  $X^2\Pi$  以及分裂后的  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  态的势能曲线和永久偶极矩。

在 CASSCF 方法中,将 N 的 1s2s、O 的 1s 放置在闭壳层轨道,不进行优化,将 N 的 3s、O 的 3s3p 与活性电子轨道作为总轨道(9,3,3,0),详细的轨道设置说明可参考 MOLPRO 说明书;在 MRCI 方法中,使用相同的闭壳层轨道和总轨道。对于 N 和 O,使用相关一致极化价四重(cc-PVQZ)全电子基组<sup>[9]</sup>。另外,使用相同的轨道和基组,在 MRCI 级别计算得到了  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  态的势能曲线和永久偶极矩。

### 2.2 线强度

对于双原子分子,忽略其超精细结构且不考虑转动对分子能量的影响<sup>[10]</sup>,则其从一个态到另一个态跃迁的绝对线强度公式可以用末态到初态自发辐射的爱因斯坦系数表示,即

$$I_{ul} = \frac{(2J' + 1) \exp\left(-\frac{hcE_{ul}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{ul}}{kT}\right)\right]}{8\pi c \nu_{ul}^2 Q} \times A_{ul}, \quad (1)$$

式中: $u$  和  $l$  分别表示末态和初态; $J'$  为跃迁末态的转动量子数; $Q$  为配分函数; $E_{ul}$  为低态的能量; $A_{ul}$

为末态能级到初态能级自发辐射的爱因斯坦系数; $h$  为普朗克常量; $c$  为光速; $k$  为玻尔兹曼常数; $T$  为系统的温度; $\nu_{ul}$  为初态到末态的跃迁波数。

### 2.2.1 配分函数

考虑了 NO 分子基态分裂的配分函数可以表示为<sup>[11]</sup>

$$Q(T) = 3[1 + t_h f(T)] Q_r(T) Q_v(T) \sum_{i=0}^2 g_e(i) \exp\left[-\frac{c_2 E_e(i)}{T}\right], \quad (2)$$

其中,

$$Q_r(T) = \frac{1}{\sigma} \left[ \frac{T}{c_2 B} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{c_2 B}{T} + \frac{4}{315} \left(\frac{c_2 B}{T}\right)^2 + \frac{1}{315} \left(\frac{c_2 B}{T}\right)^3 \right], \quad (3)$$

$$Q_v(T) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{c_2 \nu}{T}\right)}, \quad (4)$$

式中: $t_h$  为跃阶函数,当  $T < 3000$  K 时, $t_h = 0$ ,当  $T \geq 3000$  K 时, $t_h = 1$ ; $f(T)$  为修正的二次多项式; $g_e(i)$  为统计权重; $E_e(i)$  为基态的分裂能; $c_2$  为第二辐射系

数; $Q_r(T)$  和  $Q_v(T)$  分别为转动、振动配分函数; $B$  为转动常数,NO 分子的  $B$  值为 1.682; $\sigma$  为对称数,对于同核分子  $\sigma$  取 2,异核分子取 1; $\nu$  为辐射频率。

### 2.2.2 爱因斯坦系数

从末态能级到初态能级自发辐射的爱因斯坦系数可以表示为<sup>[12-13]</sup>

$$A_{ul} = 3.1361891 \times 10^{-7} \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} \nu^3 |\langle \psi_{v', J'} | M(r) | \psi_{v'', J''} \rangle|^2, \quad (5)$$

式中: $A_{ul}$  的单位是  $s^{-1}$ ; $M(r)$  为偶极矩或跃迁偶极矩,单位为 D(Debye); $S(J', J'')$  为亨尔-伦敦因子; $\psi_{v', J'}$  和  $\psi_{v'', J''}$  分别为初态和末态的径向波函数。

## 3 计算结果

### 3.1 势能曲线和永久偶极矩

图 1 为 NO 分子基态  $X^2\Pi$  以及分裂态  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  的能量随键长( $R$ )变化的曲线,表 1 给出了计算用到的光谱常数和实验数据。可以看出,不管是分裂态还是未分裂态,光谱常数都非常接近实验值。

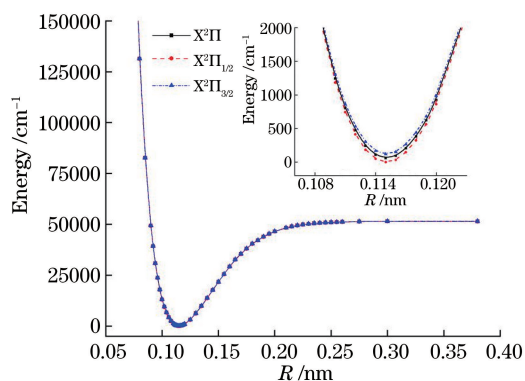


图 1 NO 分子基态和分裂态的势能曲线

Fig. 1 Potential energy curve of NO at ground state and split states

表 1 NO 基态  $X^2\Pi$  以及分裂态  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  的光谱常数

Table 1 Spectroscopic constant of NO at ground state  $X^2\Pi$  and split states  $X^2\Pi_{1/2}$  and  $X^2\Pi_{3/2}$

State		$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
$X^2\Pi$	Present	0	0.11509	1904.78	13.947	1.7058	6.39
	Ref. [10]	0	0.11508	1904.03	13.970	1.7037	
$X^2\Pi_{1/2}$	Present	0	0.11500	1889.99	13.991	1.7060	6.61
	Ref. [10]		0.11508	1904.03	13.970	1.7046	
$X^2\Pi_{3/2}$	Present	120.2	0.11500	1889.84	13.999	1.7060	6.60
	Ref. [10]	121.1	0.11508	1903.68	13.970	1.7043	

图 2 给出了基态  $X^2\Pi$  和分裂态  $X^2\Pi_{1/2}$ 、 $X^2\Pi_{3/2}$  的永久偶极矩(PDM),  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  态在平衡键长处永久偶极矩分别为 0.048305 a. u. 和

0.048256 a. u.。可以看出,不管是在平衡键长附近,还是在长程和短程附近,永久偶极矩几乎没有出现分裂。

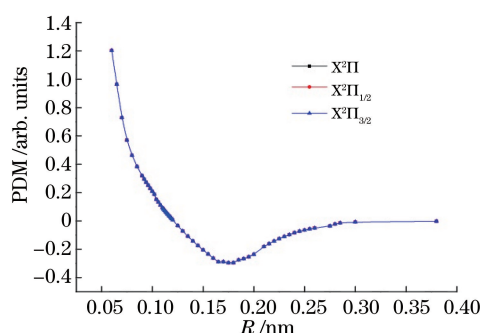


图 2 NO 分子的永久偶极矩曲线

Fig. 2 Permanent dipole moment curve of NO

表 2 计算得到的  $X^2\Pi_{1/2}$  态 1-0 带转动跃迁的爱因斯坦系数与 HITRAN 数据库中数据的比较Table 2 Computational Einstein coefficient of 1-0 band rotational transition at  $X^2\Pi_{1/2}$  state & Einstein coefficient in HITRAN database

Rotational transition	P branch		Rotational transition	R branch	
	Computational	HITRAN		Computational	HITRAN
3/2→1/2	5.84806	6.082	3/2→1/2	3.59004	4.123
3/2→5/2	6.2014	6.452	5/2→3/2	4.58422	4.974
5/2→7/2	6.19222	6.443	7/2→5/2	5.04166	5.360
7/2→9/2	6.12783	6.374	9/2→7/2	5.3088	5.587
9/2→11/2	6.0562	6.299	11/2→9/2	5.48854	5.744
11/2→13/2	5.98711	6.227	13/2→11/2	5.6214	5.861
13/2→15/2	5.92231	6.159	15/2→13/2	5.72634	5.958
15/2→17/2	5.86162	6.098	17/2→15/2	5.81333	6.038
17/2→19/2	5.80445	6.038	19/2→17/2	5.8881	6.106
19/2→21/2	5.75019	5.979	21/2→19/2	5.95418	6.167
21/2→23/2	5.69831	5.924	23/2→21/2	6.01383	6.223
23/2→25/2	5.64839	5.872	25/2→23/2	6.06857	6.274
25/2→27/2	5.60007	5.819	27/2→25/2	6.11947	6.322
27/2→29/2	5.55309	5.77	29/2→27/2	6.16729	6.366
29/2→31/2	5.50722	5.72	31/2→29/2	6.21259	6.407
31/2→33/2	5.46229	5.672	33/2→31/2	6.25579	6.450
33/2→35/2	5.41815	5.624	35/2→33/2	6.29721	6.488
35/2→37/2	5.37469	5.578	37/2→35/2	6.3371	6.525
37/2→39/2	5.3318	5.531	39/2→37/2	6.37565	6.560
39/2→41/2	5.28941	5.483	41/2→39/2	6.41302	6.594
41/2→43/2	5.24746	5.439	43/2→41/2	6.44933	6.628
43/2→45/2	5.20589	5.394	45/2→43/2	6.48469	6.660
45/2→47/2	5.16464	5.347	47/2→45/2	6.51918	6.690
47/2→49/2	5.12369	5.301	49/2→47/2	6.55286	6.720
49/2→51/2	5.08301	5.256	51/2→49/2	6.58579	6.749
51/2→53/2	5.04255	5.211	53/2→51/2	6.61802	6.777
53/2→55/2	5.00231	5.165	55/2→53/2	6.64959	6.805
55/2→57/2	4.96226	5.12	57/2→55/2	6.68052	6.831
57/2→59/2	4.92238	5.077	59/2→57/2	6.71086	6.857
59/2→61/2	4.88266	5.033	61/2→59/2	6.74061	6.881
61/2→63/2	4.84309	4.988	63/2→61/2	6.76981	6.906
63/2→65/2	4.80366	4.944	65/2→63/2	6.79846	6.929
65/2→67/2	4.76436	4.897	67/2→65/2	6.82659	6.953

基于获得的势能曲线和永久偶极矩,本文计算得到了从末态能级到初态能级的自发辐射爱因斯坦系数,其与 HITRAN 数据库的数据符合得很好;此外,本文还计算还得到了 HITRAN 数据库中没的谱线的爱因斯坦系数,并获得了线强度。从获得的转动态之间的爱因斯坦系数可以推断,目前的永久偶极矩分裂的结果是合理的。爱因斯坦系数以及在 HITRAN 数据库中提取的值见表 2 和表 3。此外,本文还计算了永久偶极矩平衡键长处的分裂值,它可以为实验测量提供参考。

Rotational transition	P branch		Rotational transition	R branch	
	Computational	HITRAN		Computational	HITRAN
67/2→69/2	4.72517	4.854	69/2→67/2	6.85419	6.974
69/2→71/2	4.6861	4.809	71/2→69/2	6.8813	6.995
71/2→73/2	4.64714	4.765	73/2→71/2	6.9079	7.015
73/2→75/2	4.60829	4.719	75/2→73/2	6.93401	7.035
75/2→77/2	4.56954	4.676	77/2→75/2	6.95963	7.053
77/2→79/2	4.53088	4.632	79/2→77/2	6.98477	7.073
79/2→81/2	4.49233	4.586	81/2→79/2	7.00943	7.091
81/2→83/2	4.45387	4.543	83/2→81/2	7.03362	7.108
83/2→85/2	4.4155	4.498	85/2→83/2	7.05734	7.127
85/2→87/2	4.37723	4.453	87/2→85/2	7.08058	7.141
87/2→89/2	4.33905	4.408	89/2→87/2	7.10335	7.155
89/2→91/2	4.30097	4.365	91/2→89/2	7.12565	7.170
91/2→93/2	4.26298	4.321	93/2→91/2	7.14748	7.184
93/2→95/2	4.22508		95/2→93/2	7.16884	
95/2→97/2	4.18727		97/2→95/2	7.18974	
97/2→99/2	4.14956		99/2→97/2	7.21015	
99/2→101/2	4.11195		101/2→99/2	7.23010	
101/2→103/2	4.07444		103/2→101/2	7.24957	
103/2→105/2	4.03702		105/2→103/2	7.23269	
105/2→107/2	4.03835		107/2→105/2	7.25206	

表 3 计算的  $X^2\Pi_{3/2}$  态 1-0 带转动跃迁的爱因斯坦系数和 HITRAN 数据库中数据的比较Table 3 Computational Einstein coefficient of 1-0 band rotational transition at  $X^2\Pi_{3/2}$  state & Einstein coefficient in HITRAN database

Rotational transition	P branch		Rotational transition	R branch	
	Computational	HITRAN		Computational	HITRAN
3/2→5/2	5.84833	4.835	5/2→3/2	3.96645	3.317
5/2→7/2	6.20168	5.720	7/2→5/2	4.78659	4.467
7/2→9/2	6.19250	5.969	9/2→7/2	5.15711	5.030
9/2→11/2	6.12810	6.040	11/2→9/2	5.37763	5.363
11/2→13/2	6.05647	6.047	13/2→11/2	5.52985	5.588
13/2→15/2	5.98737	6.025	15/2→13/2	5.64521	5.750
15/2→17/2	5.92257	5.991	17/2→15/2	5.73837	5.871
17/2→19/2	5.86187	5.951	19/2→17/2	5.81708	5.977
19/2→21/2	5.80470	5.907	21/2→19/2	5.88584	6.060
21/2→23/2	5.75044	5.862	23/2→21/2	5.94742	6.134
23/2→25/2	5.69855	5.817	25/2→23/2	6.00364	6.201
25/2→27/2	5.64863	5.771	27/2→25/2	6.05572	6.261
27/2→29/2	5.60031	5.725	29/2→27/2	6.10453	6.315
29/2→31/2	5.55332	5.679	31/2→29/2	6.15069	6.366
31/2→33/2	5.50745	5.634	33/2→31/2	6.19466	6.411
33/2→35/2	5.46252	5.587	35/2→33/2	6.23679	6.457
35/2→37/2	5.41838	5.541	37/2→35/2	6.27735	6.497
37/2→39/2	5.37491	5.495	39/2→37/2	6.31654	6.536
39/2→41/2	5.33202	5.452	41/2→39/2	6.35454	6.574
41/2→43/2	5.28963	5.405	43/2→41/2	6.39146	6.608
43/2→45/2	5.24767	5.36	45/2→43/2	6.42743	6.645
45/2→47/2	5.20609	5.315	47/2→45/2	6.46252	6.678

Rotational transition	P branch		Rotational transition	R branch	
	Computational	HITRAN		Computational	HITRAN
47/2→49/2	5.16485	5.269	49/2→47/2	6.49680	6.711
49/2→51/2	5.12390	5.226	51/2→49/2	6.53034	6.742
51/2→53/2	5.08321	5.179	53/2→51/2	6.56319	6.772
53/2→55/2	5.04275	5.135	55/2→53/2	6.59537	6.800
55/2→57/2	5.00250	5.091	57/2→55/2	6.62693	6.827
57/2→59/2	4.96245	5.045	59/2→57/2	6.65790	6.854
59/2→61/2	4.92257	5.002	61/2→59/2	6.68830	6.881
61/2→63/2	4.88285	4.958	63/2→61/2	6.71814	6.904
63/2→65/2	4.84328	4.911	65/2→63/2	6.74746	6.931
65/2→67/2	4.80384	4.866	67/2→65/2	6.77625	6.954
67/2→69/2	4.76453	4.82	69/2→67/2	6.80453	6.976
69/2→71/2	4.72534	4.78	71/2→69/2	6.83232	6.997
71/2→73/2	4.68627	4.73	73/2→71/2	6.85961	7.019
73/2→75/2	4.64731	4.69	75/2→73/2	6.88643	7.037
75/2→77/2	4.60845	4.64	77/2→75/2	6.91276	7.059
77/2→79/2	4.56970	4.6	79/2→77/2	6.93863	7.079
79/2→81/2	4.53104	4.552	81/2→79/2	6.96402	7.096
81/2→83/2	4.49249	4.508	83/2→81/2	6.98895	7.113
83/2→85/2	4.45402	4.466	85/2→83/2	7.01342	7.130
85/2→87/2	4.41566	4.42	87/2→85/2	7.03742	7.147
87/2→89/2	4.37738	4.375	89/2→87/2	7.06097	7.162
89/2→91/2	4.33920	4.333	91/2→89/2	7.08405	7.176
91/2→93/2	4.30111	4.287	93/2→91/2	7.10667	7.189
93/2→95/2	4.26312		95/2→93/2	7.12883	
95/2→97/2	4.22522		97/2→95/2	7.15053	
97/2→99/2	4.18741		99/2→97/2	7.17177	
99/2→101/2	4.14970		101/2→99/2	7.19254	
101/2→103/2	4.11209		103/2→101/2	7.21285	
103/2→105/2	4.07457		105/2→103/2	7.23269	
105/2→107/2	4.03715		107/2→105/2	7.25206	

### 3.2 不同温度下的线强度

图 3 分别给出了 300, 3000, 8000 K 时 NO 分子基态分裂后的线强度随波数的变化。可以看出: 不管是  $X^2\Pi_{1/2}$  态还是  $X^2\Pi_{3/2}$  态, 随着温度升高, 线强度减小并向两翼延伸; 对于  $X^2\Pi_{1/2}$  态, P 支末端和 R 支起始端的线强度相差不大, 而对于  $X^2\Pi_{3/2}$  态, P 支末端的线强度要明显小于 R 支起始端的线强度;  $X^2\Pi_{3/2}$  态的 Q 支线强度要明显大于  $X^2\Pi_{1/2}$  态的 Q 支线强度, 但随着温度升高, 两者的 Q 支线强度都在减小, 而且温度越高, Q 支线强度的减小变得越缓慢、越不明显。通过与 HITRAN 数据进行对比后可以发现, 在 300 K 和 3000 K 下获得的线强度结果与 HITRAN 数据库的值符合得非常好, 这为预测 8000 K 温度下的线强度提供了有力依据。

现有获取高温线强的方法大多是根据已有的

296 K 温度下的线强度外推获得高温线强度的, 而本文是基于 *ab initio* 势获得高温线强度, 其优势在于可以不借助任何实验数据就可以获得所需要的高温气体的光谱参数。从图 3 中也可以看出, 在温度到达 8000 K 后, 基态的线强进一步减小, 两翼越来越宽, 这与赫兹堡提出的理论是一致的。

## 4 吸收系数

吸收系数表示气体在介质中经过单位距离时辐射功率衰减的百分比, 是辐射传输方程中的重要参数。根据窄带模型, NO 分子基态的吸收系数可以表示为

$$K_v = U \sum_v \frac{S_v(v)}{D_v(v)}, \quad (6)$$

式中:  $S_v(v)$  为线强度;  $D_v(v)$  为相邻线之间的距离

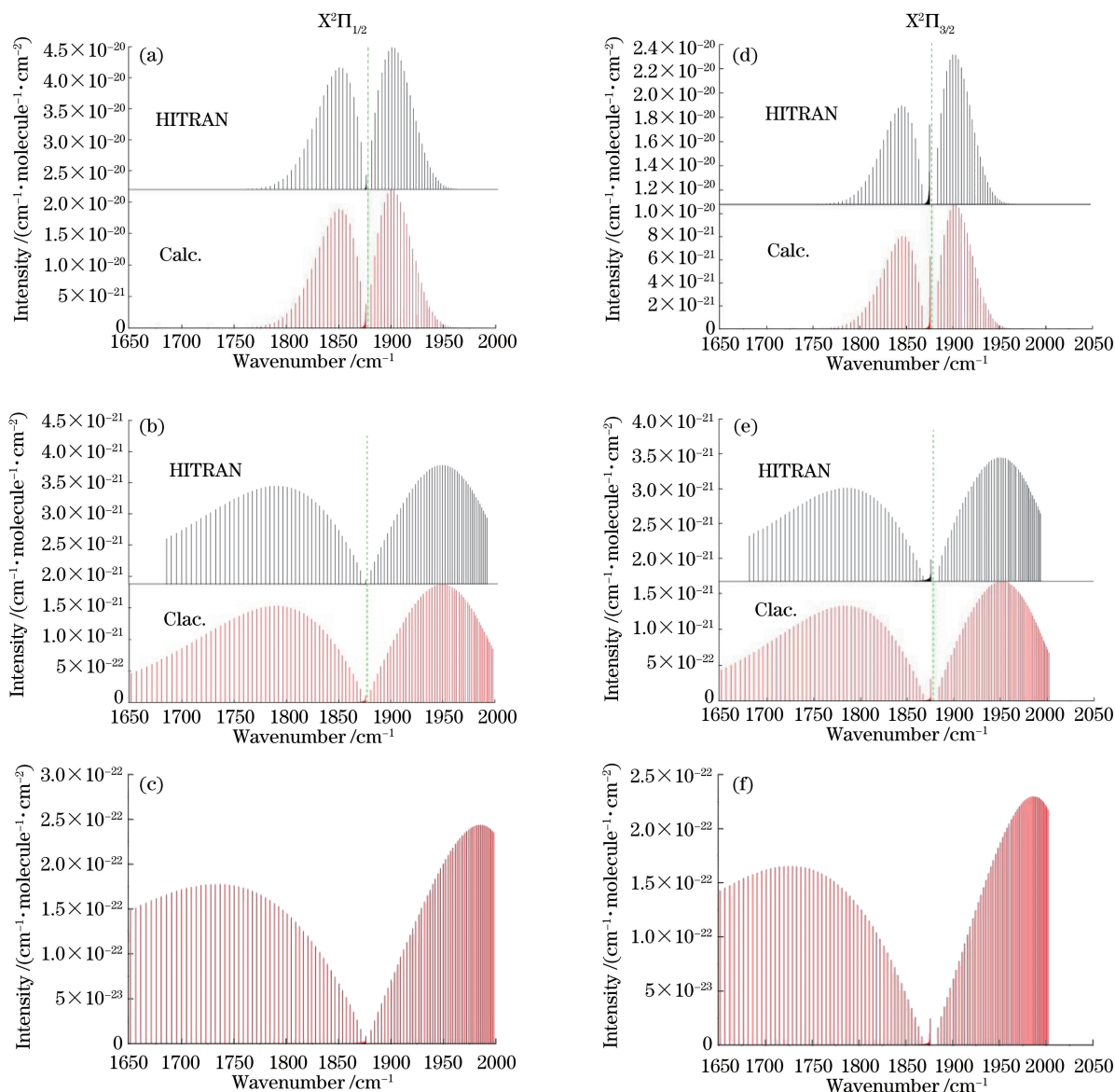


图 3 NO 分子  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  态的 1-0 带线强度。(a)(b) 300 K; (c)(d) 3000 K; (e)(f) 8000 K

Fig. 3 0-1 band line strength of NO at  $X^2\Pi_{1/2}$  and  $X^2\Pi_{3/2}$  states. (a)(b) 300 K; (c)(d) 3000 K; (e)(f) 8000 K

离,  $D_v(v)$  表达式的详细求解可参考赫兹堡的《分子光谱与分子结构》第一卷<sup>[12]</sup>。将之前获得的线强度

代入(4)式即可得到 NO 分子基态的吸收系数。

图 4 是吸收系数随波数变化的曲线。温度为

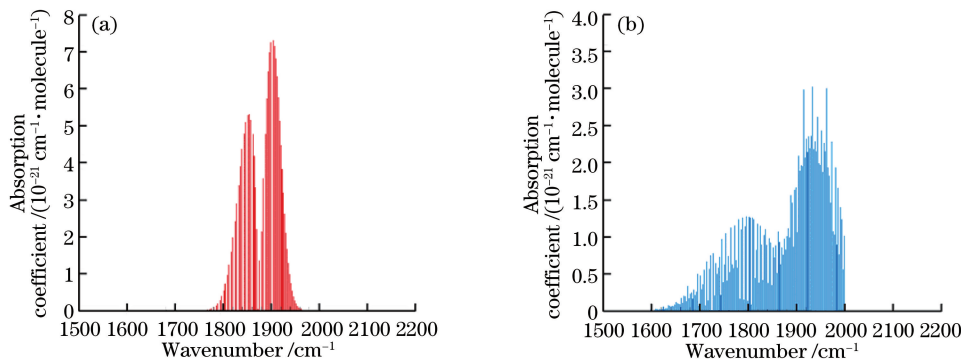


图 4 NO 分子  $X^2\Pi_{1/2}$  态的吸收系数。(a) 296 K; (b) 2000 K

Fig. 4 Absorption coefficient of NO at  $X^2\Pi_{1/2}$  state. (a) 296 K; (b) 2000 K

296 K 和 2000 K 时,光谱均处于红外波段,温度升高后,中心波长向短波方向移动。

## 5 结 论

根据软件自主可控的发展要求和国家数值风洞目标辐射特性计算对光谱数据的需求,本文开展了 NO 分子光谱参数计算建模研究和代码开发,并进行了计算分析,结论如下:

1) 采用 *ab initio* 方法获得了 NO 分子基态  $X^2\Pi$  以及分裂态  $X^2\Pi_{1/2}$ 、 $X^2\Pi_{3/2}$  的势能曲线和永久偶极矩,并基于势能曲线和永久偶极矩,得到了转动能级之间的爱因斯坦系数,结果与 HITRAN 数据库中的值非常一致;

2) 获得了 300 K 和 3000 K 温度下与 HITRAN 数据库  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  态 1-0 带非常一致的线强度,还采用窄带模型获得了 296 K 和 2000 K 温度下 NO 分子  $X^2\Pi_{1/2}$  态的吸收系数;

3) 采用目前的理论方法,在不应用实验光谱常数的情况下获得了比 HITRAN 数据库中更多的线位置,并预测了 8000 K 温度下  $X^2\Pi_{1/2}$  和  $X^2\Pi_{3/2}$  态 1-0 带的线强,提高了适用温度。

本研究团队在国家数值风洞工程的支持下,将会持续开展高温空气组分的光谱计算建模研究,开发计算代码,并加强对比验证,为目标辐射特性计算提供可靠的光谱参数。

## 参 考 文 献

- [1] Jiang T, Ding M S, Liu Q Z, et al. IR radiation characteristics of India Angi-II at launching and reentry stage[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(5): 201904.  
江涛, 丁明松, 刘庆宗, 等. 印度烈火-II 导弹助推段和再入段红外辐射特性计算研究[J]. *红外与激光工程*, 2020, 49(5): 201904.
- [2] Huang D, Huang S C, Zhao W, et al. Fuzzy recognition of missile plume in characteristic spectral image[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(2): 0230002.  
黄达, 黄树彩, 赵炜, 等. 特征光谱图像中导弹尾焰的模糊识别[J]. *光学学报*, 2018, 38(2): 0230002.
- [3] Yuan Z W, Huang S C, Xiong Z G, et al. Application of characteristic plume spectra in recognition of boost phase ballistic target[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(2): 0230001.  
苑智玮, 黄树彩, 熊志刚, 等. 尾焰特征光谱在主动段弹道目标识别中的应用[J]. *光学学报*, 2017, 37(2): 0230001.
- [4] Werner H J, Knowles P J. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(11): 5053-5063.
- [5] Knowles P J, Werner H J. An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions[J]. *Chemical Physics Letters*, 1985, 115(3): 259-267.
- [6] Werner H J, Knowles P J. An efficient internally contracted multiconfiguration - reference configuration interaction method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(9): 5803-5814.
- [7] Knowles P J, Werner H J. An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations[J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 145(6): 514-522.
- [8] Langhoff S R, Davidson E R. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1974, 8(1): 61-72.
- [9] Dunning T H, Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1989, 90(2): 1007-1023.
- [10] Rothman L S, Rinsland C P, Goldman A, et al. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, 60(5): 665-710.
- [11] Zhou J W, Li J C, Shi Z G, et al. Calculation of nitric oxide's infrared radiative parameters under high temperature[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(11): 1130001.  
周金伟, 李吉成, 石志广, 等. 高温条件下一氧化氮红外辐射物性参数的计算[J]. *光学学报*, 2014, 34(11): 1130001.
- [12] Herzberg G H. Spectra of diatomic molecules[EB/OL]. [2020-06-18]. [http://www.astro.uwo.ca/~jlandstr/p467/lec5-mol\\_spect/index.html](http://www.astro.uwo.ca/~jlandstr/p467/lec5-mol_spect/index.html).
- [13] Bernath P F. Spectra of atoms and molecules[M]. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford University Press, 2005.