arXiv:2601.01933v1 [physics.atom-ph] 5 Jan 2026

一氧化碳二价阳离子 CO^{2+}的X-A跃迁的高分辨率光谱学

X. Huet, [1,*] A. Aerts, [1] N. Vaeck, [1] M. G´en´evriez, [2,†] 和 X.Urbain[2,‡]

[1]光谱学、量子化学与大气遥感 *(SQUARES)*，布鲁塞尔自由大学 ´，比利时布鲁塞尔罗斯福大道 *F.* 号 *50*，*C.P. 160/09*，*B-1050*[2]凝聚态物质与纳米科学研究所，´比利时新鲁汶天主教鲁汶大学，*BE-1348*(日期：2026年1月6日)

摘要

我们报道了 CO^{2+} 二价分子离子的 A $^3\Sigma^+(v' = 0-2)$ - X $^3\Pi_\Omega(v = 0)$ 转动-振电子跃迁（$|\Omega| = 0$，1 和 2）的转动振动电子光谱。通过检测分子激发至 A态后发生的库仑爆炸，在 CO^{2+} 分子的快速束流中以高分辨率（$\sim 5 cm^{-1}$）记录了光谱。测量工作由从头算 计算指导，这些计算随后也辅助完成了对观测到的光谱特征的指认。我们的结果分辨出了振电子基态 X $^3\Pi_\Omega(v = 0)$的自旋-轨道分裂，但由于光谱拥挤，未能分辨谱带的转动结构，并以前所未有的分辨率提供了 CO^{2+} 的光谱信息。由此，我们拓展了对这一标杆性二价分子离子的认识，也扩充了已在高分辨率下研究的二价分子名单。

引言

双原子双阳离子 AB^{2+} 是引人入胜而又难以捉摸的化合物。根据其原子组分 A 和 B 的单电离能与双电离能 [1–3]，它们的结构多种多样，从热力学稳定到亚稳态和不稳定态不等。许多在大气和天体物理学方面具有研究价值的双原子双阳离子 [4] 在热力学上并不稳定，但具有低能电子态，其势能曲线（势能曲线）在排斥性的 $A^+ + B^+$ 库仑势垒中形成一个局部势阱，如图 1 所示，以 CO^{2+}为例。该势阱支持亚稳振动能级，这些能级比 $A^+ + B^+$ 解离极限高出数电子伏特，寿命可超过数秒 [2, 5]。这些态的寿命受到势阱外侧势垒上的隧穿以及与其他电子态之间非绝热耦合的影响 [6, 7]。它们具有较高的内能、强反应性和较长寿命，因此双原子双阳离子可能在大气物理学中发挥重要作用 [4, 8–12]。

在分子双阳离子中，CO^{2+} 具有特殊的标杆意义。它是实验上检测到的首个长寿命双电荷离子（$\tau > 1\ \mu s$） [13]。此后，人们发现其亚稳态的寿命是极为敏感的标杆，可用于检验量子化学预测，尤其是电子势能、非绝热自旋轨道耦合以及数值方法。基态势能曲线的特殊拓扑结构早在很久以前就已得到确认 [14] ，但后来有人质疑隧穿是主要解离途径的这一观点 [15] ，最终该观点也被证伪 [6]。后续研究表明，自旋-轨道耦合

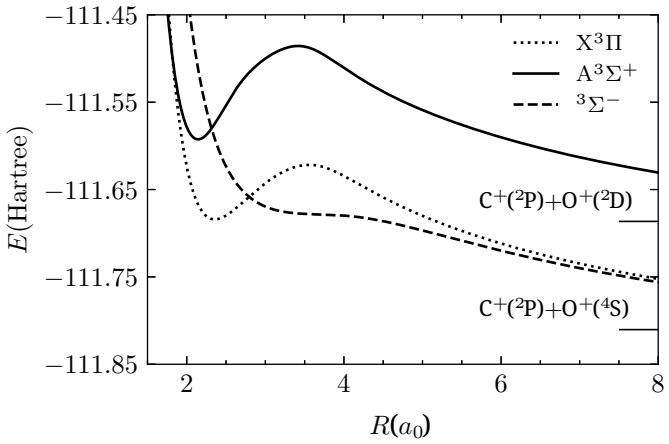


图 1. CO^{2+} 的势能电子曲线，展示了双原子双阳离子低能电子态中常见的特殊拓扑结构。$X^3\Pi$ 和 $^3\Sigma^+$ 电子态均解离为 $C^+(^2P)+O^+(^4S)$碎片，而 $^3\Sigma^-$ 电子态则解离为 $C^+(^2P)+O^+(^2D)$碎片。

为三个最低能态开辟了解离通道，而近期的分析 [7, 16,17] 详尽而精确地表明，自旋-轨道耦合实际上在 CO 的预解离过程中起主导作用[2+]。实验上，亚稳态 CO^{2+} 的寿命已在储存环中得到研究，测得振电子基态的寿命为 > 3.8 s；近期对火星大气的模拟表明，寿命可能显著长于这一下限 [11]。人们还观测到了其他长寿命的态（≥ 0.2 ms） [5] ，但无法对其作出明确归属。

与大多数双原子双阳离子的情况一样，CO^{2+} 的转振电子结构目前仅在相对较低的分辨率（> 10 meV）下为人所知。光谱信息来自这样的实验：中性 CO 被双电离后，对碎片——电子、 [18, 19],离子、 [20–22], 或二者的组合 [23], ——进行符合探测。基于这些低分辨率数据，人们曾多次尝试用激光记录更高分辨率的 X-A跃迁，但均未成功 [19, 24]。据报道曾初步观测到 A($v' = 0$)-X($v = 0$)带的两条转振电子谱线 [25] ，但这一结果后来受到理论质疑 [7] ，仍有待进一步实验验证。

CO^{2+} 缺乏转动分辨数据，这对于双原子双阳离子而言绝非个例；迄今为止，只有 NO^{2+} [26]、$N_2{}^{2+}$ [27–31], DCl^{2+} [24] 和 $MgAr^{2+}$ [32]获得过转动分辨率。光谱数据匮乏，尤其是

缺乏精确已知的发射线，是研究大气和天体物理环境中双阳离子，以及对双阳离子的结构和微妙衰变动力学进行量子化学计算基准检验的重要瓶颈。

为增进我们对分子双阳离子的认识，本文工作报告了一项实验研究，并辅以从头算计算，研究了 CO^{2+} 的转动-振电光谱，且具有高分辨率。我们以 $v' = 0 - 2$ 的分辨率记录了 A($v' = 0 - 2$)-X($v = 0$) 振动带的光谱，得到了基电子态的带原点和自旋-轨道分裂，其准确度较现有数据提高了 25 倍。正如第 节所述，我们用激光激发基态 CO^{2+} 分子，并利用它们在激发态 A(v') 中快速预解离的特性，通过符合探测 C^+和 O^+ 碎片。使用激光激发，使光谱分辨率较以往对同一双电荷离子的研究显著提高 [18–24],而采用符合探测技术，则使我们能够从大量其他非共振解离产生的背景中提取相关的微弱预解离信号（关于其他物种的讨论见参考文献 [24] ）。实验搜索借助高水平量子化学计算展开，旨在准确预测 X-A跃迁的波数，并全面描绘自旋-轨道耦合和预解离寿命（第 节）。实验光谱和理论结果将在第 节中呈现并分析。

实验

实验装置源自此前用于 H_3^+离子 [33] 光解离研究的装置。该装置由离子源、加速柱和质荷比磁选器组成。离子源为常规放电源（双等离子体管），以 CO_2 气体运行，并将压力降至维持电弧所需的最低值，即 即 10^{-2} mbar。在此条件下，产生的典型电流为 500 pA，并形成 5 keV 束流，由一对光阑（直径分别为 2 mm 和 1 mm）准直。在与激光束相互作用之前，束流会平行于其原始传播轴平移，以限制飞行路径上发生的解离所造成的影响。激光束由光学参量振荡器（OPO）产生，该振荡器由脉冲 Nd:YAG激光器的三次谐波泵浦，重复频率为 30 Hz，脉冲持续时间为 3 ns（*Ekspla* NT342A）。为避免光解离过程达到饱和，我们将

激光束与离子束近乎平行（图 2）。离子与激光束之间的夹角为（10 ± 5 度），由此产生 19.2(4) cm^{-1} 多普勒频移。光解离产物 C^+和 O^+ 由一对在符合探测模式下工作的 位置灵敏探测器在下游 1.7 m 处探测；探测器由三层微通道板堆栈构成，后接用于位置编码的电阻阳极（*Quantar* RAE 3300 Series）。母体 CO^{2+} 则由法拉第杯收集。

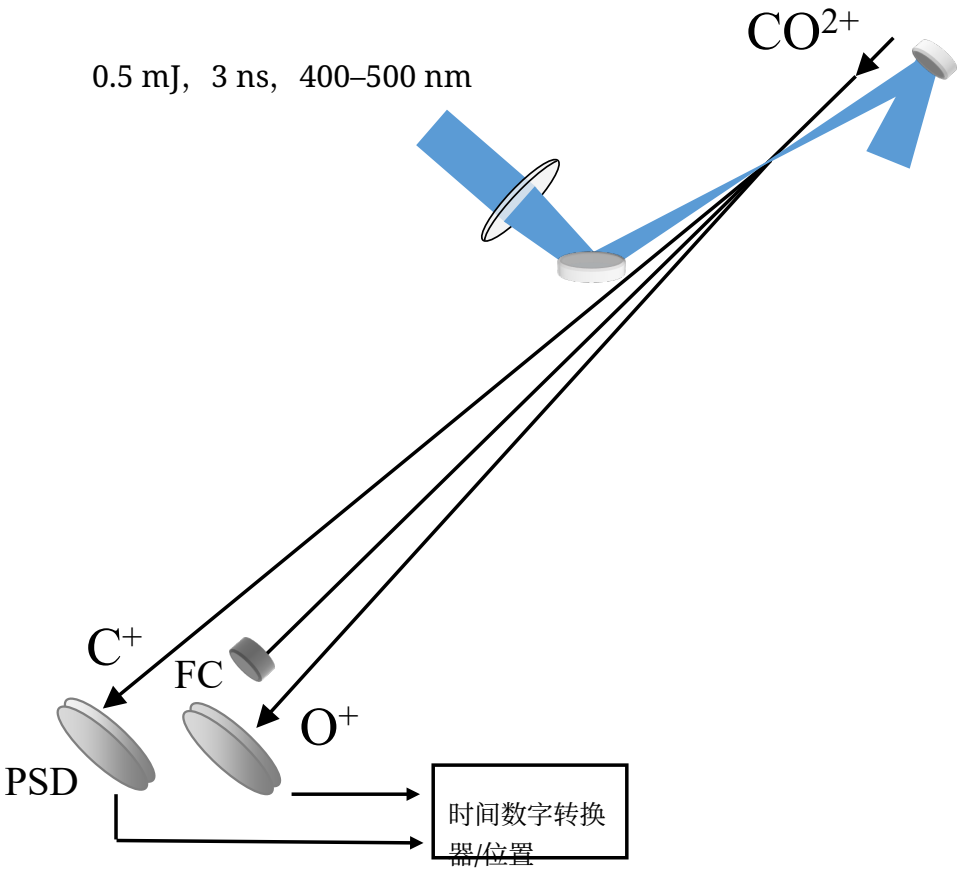


图 2。光谱学与探测区域示意图。快速 CO^{2+} 离子由近共线激光束光解，C^+ 和 O^+ 碎片由一对位置灵敏探测器（PSD）进行符合探测，从而利用时间数字转换器（TDC）同时确定撞击位置（POS）和到达时间

。初级离子由法拉第杯（FC）收集。

根据光解离产物已知的起始位置、飞行时间和到达位置，我们计算总动能释放（KER）。我们利用总

动量和能量守恒：

$$M\vec{V} = m_1\vec{V}_1 + m_2\vec{V}_2, \tag{1}$$

$$M^2V^2 = m_1^2V_1^2 + m_2^2V_2^2 + 2m_1m_2\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 \tag{2}$$

其中 m_1， m_2 为碎片质量， V_1， V_2 为它们在实验室坐标系中的速度，而M，$\vec{V}$为母离子的质量和速度。下标 1/2 分别对应两个探测器，并分别对应 C^+/O^+ 或 O^+/C^+；通过重建探测器平面上的撞击点是否靠近束流传播轴来进行粒子识别。定义任一粒子的位移 $d_i = V_i t_i$，即可将非线性方程 1 改写为关于 t_1的方程并求解，其中该量为撞击探测器 1 的粒子的飞行时间：

$$\begin{aligned} M^2V^2 = m_1^2\frac{d_1^2}{t_1^2} + m_2^2\frac{d_2^2}{(t_1+\tau)^2} \\ + 2m_1m_2\frac{d_1d_2}{t_1(t_1+\tau)}\cos(\vec{d_1},\vec{d_2}), \end{aligned} \tag{3}$$

利用 $t_2 = t_1 + \tau$ 这一事实，其中 τ为探测器之间记录到的飞行时间差。最终得到 E_K，即 KER 的数值：

$$E_K = \frac{1}{2}(m_1v_1^2 + m_2v_2^2) \tag{4}$$

其中 $\vec{v_i} = V_i - V$为质心系中的速度。

激光诱导的动能释放等于 CO^{2+} 基态与 $C^+ + O^+$ 渐近能之差，再加上光子能量。峰的宽度（图3中的蓝色区域）为 $\Delta E_{\mathrm{K}} = 0.3$eV，主要由激光束重叠区域的范围 ~ 3 cm 决定，并且对于下文所示的所有数据点，该宽度保持不变。特征性动能释放以及相对于激光脉冲测得的碎片飞行时间，使我们能够将激光诱导事件与沿束流轨迹各处发生的 CO^{2+} 自发解离区分开来。此类事件的动能释放比光解离事件低一个光子能量。然而，由于自发解离的确切位置未知，还会产生额外的困难：根据解离发生在激光交叉点上游还是下游，计算得到的动能可能高估或低估实际的动能释放。这正是观测到宽分布在 0.5 至 6.5 eV 之间延伸的原因（图 3 中的灰色区域）。

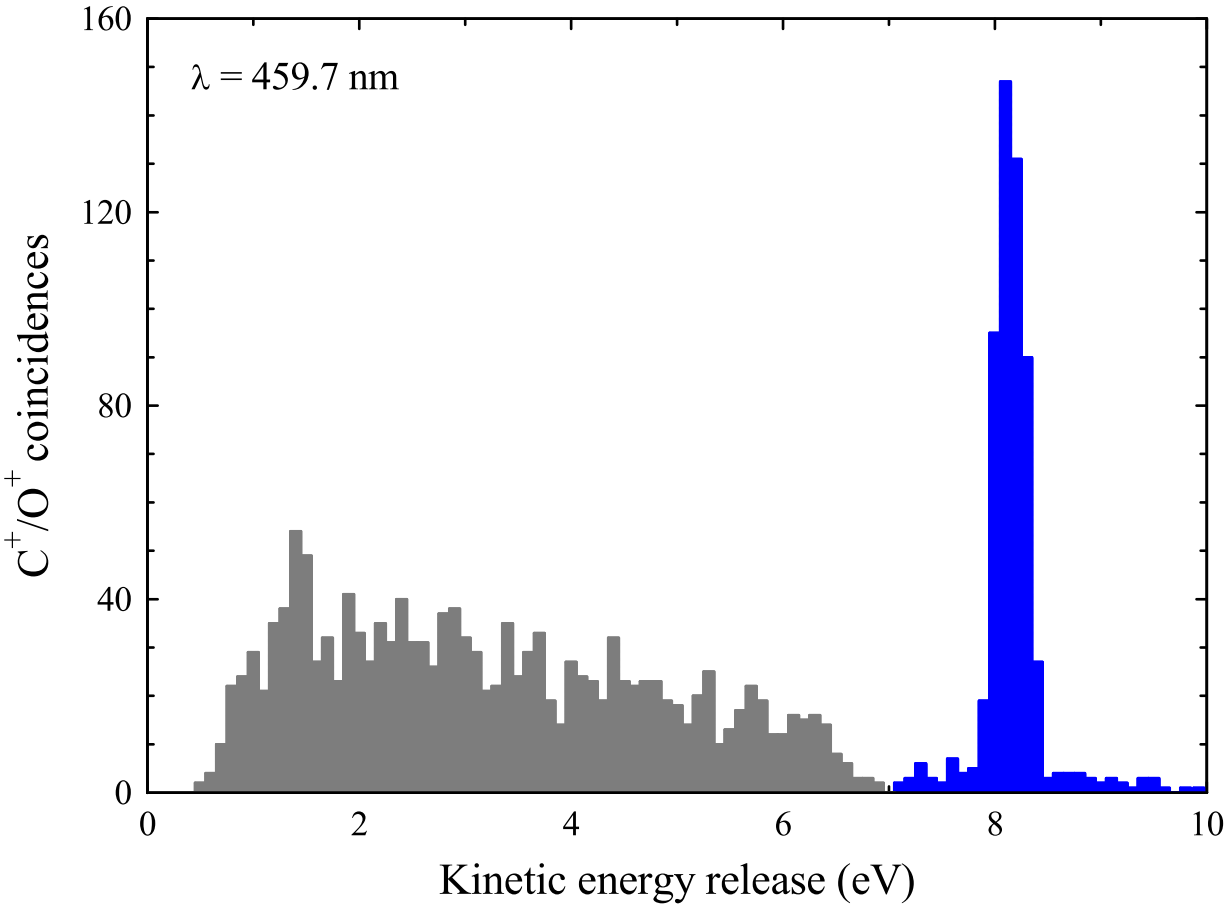


图 3. C^+-O^+ 符合探测事件随总动能释放变化的分布。约 8 eV 处的尖峰对应于 X态 CO^{2+} 分子的光解离，而宽分布对应于束流飞向探测器过程中发生的自发解离事件。蓝色区域表示事件选择窗口，灰色区域表示用于归一化的背景事件。

由于相互作用点正前方的束流发生横向偏移而形成了蛇形磁铁，上游部分受到限制，从而能够将光解离信号与自发解离信号完全分离。自发事件的实际符合率远高于激光触发事件的符合率。为缓解这一问题，利用蛇形磁铁偏转器将束流切割成持续 200 ns、与激光脉冲同步的束团，并调节束流强度，使符合率远低于每个激光脉冲发生一次解离。计算图中所示直方图之前，还进行了涵盖光解离信号的额外时间选择。

3。光解离信号以自发解离背景归一化，二者均与离子束强度成正比。随后，将此归一化信号进一步除以激光脉冲能量，作为光解离截面的替代量。

从头算**计算**

在实验研究的同时，开展独立的从头算理论研究，以确定激发 CO^{2+} 双电荷离子并诱导其预解离的最佳波长。为此，计算该分子的转动-振电子能级及其寿命，从而构建目标跃迁的真实理论吸收截面谱。

电子态与自旋-轨道耦合

通过求解电子薛定谔方程，计算了 CO^{2+}最低电子态的势能曲线 (PECs) $E^{el}(R)$,

$$\hat{H}^{el}(R)\Psi(R) = E^{el}(R)\Psi(R), \tag{5}$$

使用 MOLPRO程序包 [34], 采用完全活性空间自洽场 [35] 和多参考组态相互作用 [36]方法。在方程5中，$\hat{H}^{el}(R)$ 为电子哈密顿量， $\Psi(R)$ 为电子波函数，而 R 为核间距。电子在分子轨道中的分布如下：最低的 2 个σ 轨道始终保持双占据，其余电子则分布在 $4\ \sigma$ 和 $4\ \pi$ 以上轨道中。完全活性空间自洽场和多参考组态相互作用计算采用相同的活性空间。为充分描述芯轨道，碳和氧均采用 Dunning增广相关一致芯价轨道基组 aug-CC-pCV6Z (ACV6Z) [37]。

已计算十二个电子态的势能曲线，并展示于图4中。每条曲线均由在 98 个核间距处计算得到的电子能量 R（范围从 1.7 到 $15\ a_0$）拟合三次B样条函数得到。每个电子态均由其自旋多重度以及在 $C_{\infty v}$ 点群中的对称性确定。使用 MOLPRO 程序包 [34] 中的 DIATOMIC程序计算的选定电子态的光谱常数列于表I中。它们可用于比较本文工作所得势能曲线的

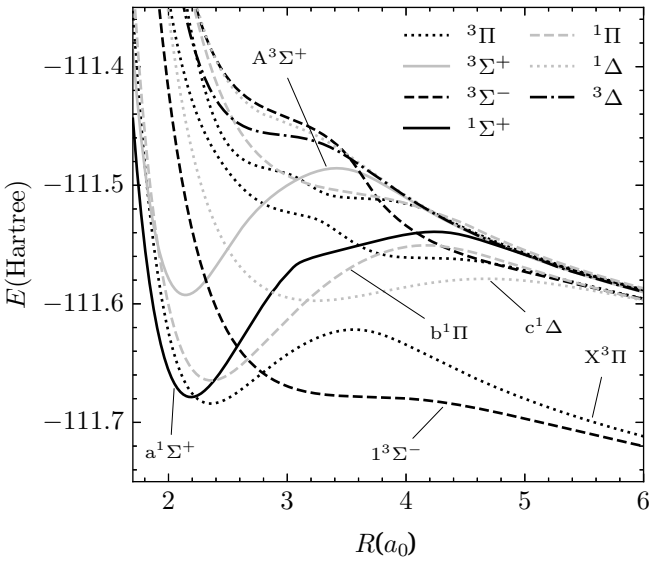


图 4. 在 CASSCF-MRCI/aug-cc-pCV6Z 理论水平下计算得到的 CO^{2+} 势能曲线。图中标出了讨论中涉及的重要电子态。

拓扑结构与先前研究报道的拓扑结构。我们的结果与用于比较的数据一致，尤其与Eland等人 [38]的结果吻合良好。衡量我们计算值与先前研究预测值之间偏差的 R_e、B_e、ω_e 和 $\omega_e x_e$ 的均方根误差分别为： 1.5×10^{-3} a_0 1.6×10^{-3} cm^{-1}、14.4 cm^{-1} 和 1.38 cm^{-1} （对应 [38] 和 1.1×10^{-2} a_0）；1.5×10^{-2} cm^{-1}、24.9 cm^{-1} 和 1.83 cm^{-1} （对应 [16]）。我们的结果与先前报道结果之间的差异可归因于基组和活性空间的选择。Eland等人 [38] 使用了 Dunning的V5Z基组，而 ˇSedivcov´a 等人 [16] 使用了 V6Z 基组。这两项研究都考虑了一个包含能量最低的两个分子轨道的活性空间，即这两个轨道并未保持闭壳层，但与本文工作相比，少考虑了两个 π 活性轨道。令人意外的是，我们的结果与使用较小基组得到的结果更为接近。我们提出的解释是，与 ACVXZ 相比，Dunning 的 VXZ 和 AVXZ基组不太适合在采用此类活性空间时研究该体系，因为它们对芯轨道和价轨道的描述存在显著不平衡。随着基数 X 增大，这种不平衡会更加明显。在 [38] 和 [16], 中使用的活性空间下，由于没有轨道处于闭壳层，多构型计算的结果尤其容易受到这种不平衡的影响。

表I. CO^{2+}最低电子态的势能曲线的光谱常数。除非另有说明，数值单位为 cm^{-1} 。 R_e、 B_e、 ω_e 和 $\omega_e x_e$ 分别表示平衡距离、转动常数、振动常数和非谐常数。

	Ref.	R_e (a_0)	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$
$X^3\Pi$	本研究	2.356	1.581	1442.41	24.68
	[16]	2.342	1.599	1480.3	23.2
	[38]	2.358	1.579	1435.2	24.6
$A^3\Sigma^+$	本研究	2.144	1.910	2050.92	23.61
	[16]	2.137	1.919	2068.6	20.3
	[38]	2.144	1.909	2043.8	16.3
$a^1\Sigma^+$	本研究	2.191	1.831	1947.37	17.24
	[16]	2.182	1.844	1951.3	17.6
	[38]	2.190	1.829	1920.5	16.7
$b^1\Pi$	本研究	2.360	1.574	1490.55	17.52
	[16]	2.349	1.591	1517.5	17.3
	[38]	2.362	1.573	1487.7	17.2

本研究余下部分重点关注六个电子态，并在图中指出。4其中五个态具有拓扑结构特殊的势能曲线，如引言中所述：势垒使曲线势阱中存在亚稳转振态。

使用 MRCI程序[39]中 MOLPRO程序包所实现的专用例程，计算了电子态 $X^3\Pi$、$a^1\Sigma^+$、$A^3\Sigma^+$、$b^1\Pi$、$c^1\Delta$ 和 $1^3\Sigma^-$ 的自旋-轨道耦合矩阵元（SOMEs）。SOMEs 的定义如下 [40]:

$$A_{ij}^{SO} = \langle \Psi_i^{el} | \hat{H}^{SO} | \Psi_j^{el} \rangle, \tag{6}$$

其中，$\hat{H}^{SO}$ 是由 Breit-Pauli（BP）算符定义的自旋轨道哈密顿量，指标 i 和 j 遍历上述列出的态集合。此外，计算自旋-轨道矩阵元时选用了AV5Z基组，因为发现其计算结果与采用ACV6Z基组所得结果之间的差异低于该理论方法的固有精度，

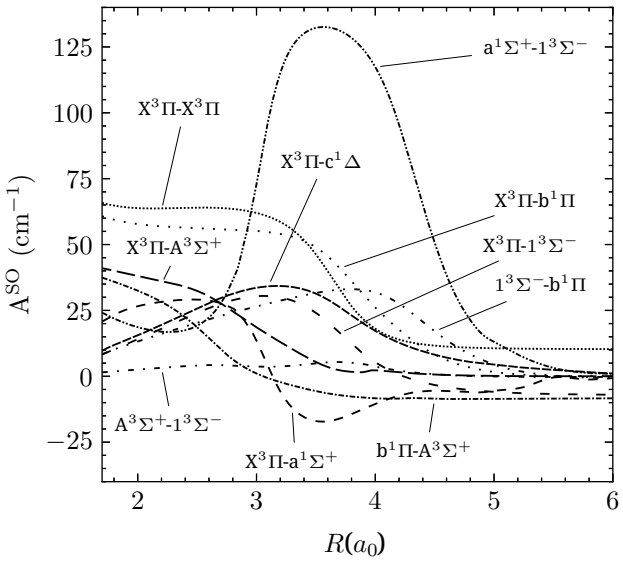


图5。CO^{2+}最低电子态之间的自旋轨道耦合。

即 1 cm^{-1}[39]。自旋-轨道矩阵元在与势能曲线相同的点上进行计算，并将每个矩阵元拟合为三次B样条。结果见图5。

值得注意的是，某些自旋-轨道相互作用严格为零，因为只有 $\Omega = \Sigma + \Lambda$ 值相同的电子态才会通过均匀自旋-轨道耦合发生相互作用。这里， Σ是自旋角动量在核间轴上的投影，而 Λ 是电子轨道角动量在核间轴上的投影。

计入这一相对论修正后，单个电子态的 Ω 分量之间的能隙 i 由 $A_{ii}^{SO}\Lambda\Sigma$给出。在提到的六个电子态中，只有 $X^3\Pi$ 的 Ω 分量预计会发生简并解除。在势阱区域，这一能量位移约为 $\pm 64\ cm^{-1}$ 。因此，$X^3\Pi_{\Omega=0}$、$X^3\Pi_{|\Omega|=1}$和 $X^3\Pi_{|\Omega|=2}$ 在该区域的振动结构预计非常相似，但会以相同的能隙发生位移。请注意，图5中还给出了自旋-轨道耦合矩阵元 A^{SO} $X^3\Pi$-$X^3\Pi$。

振动态

振动态及其寿命通过两个连续步骤计算。首先，采用结合外复坐标缩放的有限元离散变量表示法（FEM-DVR-ECS），分别处理每个电子态。该方法已在多篇文献中详细介绍，尤其是 Rescigno 和 McCurdy [41]以及 G´en´evriez 等人 [42]。对于给定的绝热电子态，我们求解核薛¨定谔方程，

$$\left[\hat{T}(R) + V(R)\right] |\chi_j(R)\rangle = E_j |\chi_j(R)\rangle, \tag{7}$$

其中 $\chi_j(R)$ 为振动波函数，其对应的能量为 E_j， $V(R)$ 为图 4 中经离心势垒修正后的势能曲线，$\hat{}T(R)$ 为核动能算符，

$$\hat{T}(R) = \frac{-1}{2\mu} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}R^2}, \tag{8}$$

以及 μ 系统的约化质量。

第二步通过求解完整的薛定谔方程，将不同电子态之间的非对角自旋-轨道矩阵元耦合考虑在内

$$\left[\hat{H}^{el}(R) + \hat{T}(R) + \hat{H}^{\mathrm{SO}}(R)\right] |\Psi_i^{el}\rangle |\chi_j^{(i)}(R)\rangle = \varepsilon |\Psi_i^{el}\rangle |\chi_j^{(i)}(R)\rangle, \tag{9}$$

其中，指标 i 遍历已计算自旋-轨道矩阵元的电子态，即 $X^3\Pi$、$a^1\Sigma^+$、$A^3\Sigma^+$、$b^1\Pi$、$c^1\Delta$ 和 $1^3\Sigma^-$。由此得到一个大小为 4792×4792的最终矩阵，并对其进行对角化。这种方法 [43, 44] 能够计算振动态的寿命，同时考虑穿越势垒的隧穿以及自旋轨道耦合引发的跃迁。

简而言之，在离散变量表示法中，振动波函数表示在给定区间内由一系列点（节点）构成的离散网格上，即 实际上可展开为由DVR函数构成的截断正交归一希尔伯特空间基。每个DVR函数都有一个显著特征：它仅局域于网格中的一个节点，在所有其他节点处均为零。本文采用 Manolopoulos 和 Wyatt [45] 引入的洛巴托形函数。有限元-离散变量表示法将空间划分为连续相接的子域（单元），同时确保

振动波函数在整个定义域内连续。这样，利用离散变量表示法的特点——势算符的对角表示——以及有限元法的特点——哈密顿矩阵呈块对角形式，因而可拆分为更小的部分——即可分别对每个单元中的波函数进行数值求解 [41]。然而，有限元-离散变量表示法要求波函数在第一个和最后一个节点处为零。为解决处理共振波函数和散射函数时遇到的这一表面问题，该方法采用外复坐标缩放 [46, 47]，即将实坐标 R 旋转 θ 角度，使其进入复平面R_0。随着 R 增大，共振的波函数随之呈指数衰减。所得本征值为复数，形式如下：

$$\varepsilon^{\mathrm{CS}} = \mathrm{E} - \frac{i}{2}\Gamma, \tag{10}$$

其中 E 为振动态的能量， Γ 为其宽度。

空间网格划分如下：第一个包含 400 个节点的单元范围从 1.7 到6 a_0 ，第二个包含 200 个节点的单元范围从 6 到 15 a_0。坐标从两个单元之间相邻的节点处开始按复数旋转因子进行缩放，即 从$R_0 = 6\,a_0$开始，且 θ 最初设为 10°。通过系统地增加节点数，并系统地改变 R_0 和 θ，验证了数值收敛性。$\mathrm{X}^3\Pi$ 和 $\mathrm{A}^3\Sigma^+$ 的三个 Ω分量的最低振动态结果列于表II中。当相应态宽度过小、超出该方法的精度范围时，不列出寿命。尽管预测表明，$\mathrm{X}^3\Pi_{|\Omega|=0,1,2}(v = 0,1)$的寿命介于$10^{-5}$ 和 10^{-3} 秒之间，但这些预测的可靠性仍不确定，因为它们高度依赖于我们观察到的网格参数。其他研究者也指出了这一点 [7]。角动量量子数 J 和 N 取各电子态允许的最低值（$J \geq |\Omega|$[48]）。寿命对振动量子数 v 呈现出明显的依赖关系。相比之下，不同 Ω分量中具有相同 v 值的振动态，其寿命相近。

A 态最低振动态的寿命$^3\Sigma^+$ 显示于图 6中，同时列出了 Mruga-la [7] 和 ˇSedivcov´a 等人 [17]报道的数值。本文工作计算的数值与此前两项研究报道的数值处于同一数量级。然而，本文工作未能再现寿命随 v 增加而系统性下降的趋势 [7]。

表II. CO^{2+}最低振动态的能量和寿命。角动量量子数取各电子态允许的最低值。能量参考值设为$X^3\Pi_{|\Omega|=1}$势阱的最低点。

			v	E (cm^{-1})	τ (s)
$X^3\Pi$	Ω=0	J=0	0	778.0	–
			1	2186.6	–
			2	3514.5	2.4×10^{-8}
			3	4806.5	1.7×10^{-10}
	Ω=1	J=1	0	716.6	–
			1	2109.7	–
			2	3452.7	2.9×10^{-8}
			3	4741.7	1.9×10^{-10}
	Ω=2	J=2	0	659.2	–
			1	2050.3	–
			2	3395.3	3.5×10^{-8}
			3	4687.2	2.1×10^{-10}
$A^3\Sigma^+$		$N = 0$	0	21132.1	5.9×10^{-9}
			1	23135.1	8.1×10^{-10}
			2	25085.1	4.4×10^{-10}
			3	26979.3	2.4×10^{-10}

为解释这种下降趋势，我们计算了隧穿寿命，因此忽略了自旋-轨道矩阵元，以评估相对于隧穿而言自旋轨道耦合对寿命的影响。我们使用了 LEVEL 程序 [49] ，因为该程序以数值稳定性著称，即使对于宽度极小、因而寿命很长的态也能保持稳定。对于 A v=0 的四个振动态（从 v=3 到 $^3\Sigma^+$），计算得到的寿命极长（$> 10^{50}$秒）。这证实，此类低能振动量子态的寿命主要由自旋轨道耦合而非隧穿决定。寿命随 v 增加而系统性下降，可归因于振动波函数与相邻电子态波函数之间重叠的增加。事实上，根据方程 9,

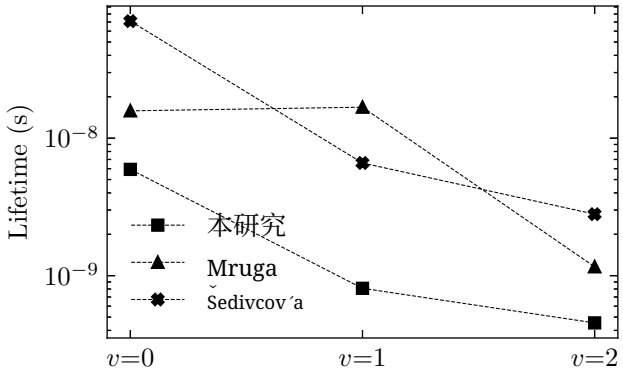


图6. A态最低振动态的寿命$^3\Sigma^+$ 以及Mruga-la[7]和ˇSedivcov´a 等人 [17]获得的数值。

总哈密顿量的非对角元决定态之间的耦合，其表达式为 $\langle\chi_k^{(i)}(R)|\mathrm{A}_{ij}^{\mathrm{SO}}(R)|\chi_l^{(j)}(R)\rangle$。$\mathrm{A}^3\Sigma^+$ ($v=0$)的波函数与排斥态 $1^3\Sigma^-$的散射波函数之间的重叠最小，因为$\mathrm{A}^3\Sigma^+$($v=0$)位于两条势能曲线之间交叉点的下方。然而，随着 v 增大，该重叠变得更加显著，同时与$\mathrm{X}^3\Pi$和$\mathrm{b}^1\Pi$的（散射）波函数的重叠也会增强；对于后两者，与$\mathrm{A}^3\Sigma^+$ 的自旋-轨道耦合相对较强，如图5所示。我们得到的寿命值如图6所示，略低于此前报道的数值。ˇSedivcov´a等人采用了他们自己的一组势能曲线和$\mathrm{A}_{ij}^{\mathrm{SO}}(R)$函数 [16]，而Mruga-la在计算$\mathrm{A}^3\Sigma^+$最低振动态的寿命时，采用了Eland等人的势能曲线 [38] 以及ˇSedivcov´a等人的$\mathrm{A}_{ij}^{\mathrm{SO}}(R)$函数 [16] 。如前所述，振电子态之间的耦合取决于振动波函数的重叠，因此寿命计算对基础势能曲线的准确性高度敏感，尤其是对其交叉点位置的准确性。由于不同组的势能曲线彼此略有差异，如表I所示，态间振动重叠也会有所不同，因此必然会影响计算得到的寿命。

转动能级

$\mathrm{X}^3\Pi_{|\Omega|=0,1,2}$ 基电子态可用洪德角动量耦合(a)型很好地描述，而$\mathrm{A}^3\Sigma^+$ 态由于不存在对角自旋-轨道相互作用，因此最适合用洪德角动量耦合(b)型来描述 [50] 。

表III. $X^3\Pi$和 $A^3\Sigma^+$ 电子态 CO^{2+}最低振动态的转动常数 B_v 和 D_v (cm^{-1}) 。

	v	$\|\Omega\|$	B_v	D_v
$X^3\Pi$	0	0,1,2	1.5675	7.7418×10^{-6}
$A^3\Sigma^+$	0	1	1.8992	6.7173×10^{-6}
	1	1	1.8747	6.9268×10^{-6}
	2	1	1.8488	7.2016×10^{-6}

X态转动能级的能量由 [40]给出

$$E^{\mathrm{X}}(vJ) = T_v^{\mathrm{X}} + B_v^{\mathrm{X}}\left[J(J+1) - \Omega^2\right] + D_v^{\mathrm{X}}\left[J(J+1) - \Omega^2\right]^2, \tag{11}$$

其中 J 为不含核自旋的总角动量所对应的量子数， B_v^X, D_v^X为第 v 个振动态的转动常数。A态的能级为

$$E^{\mathrm{A}}(vN) = T_v^{\mathrm{A}} + B_v^A\left[N(N+1) - \Lambda^2\right], \tag{12}$$

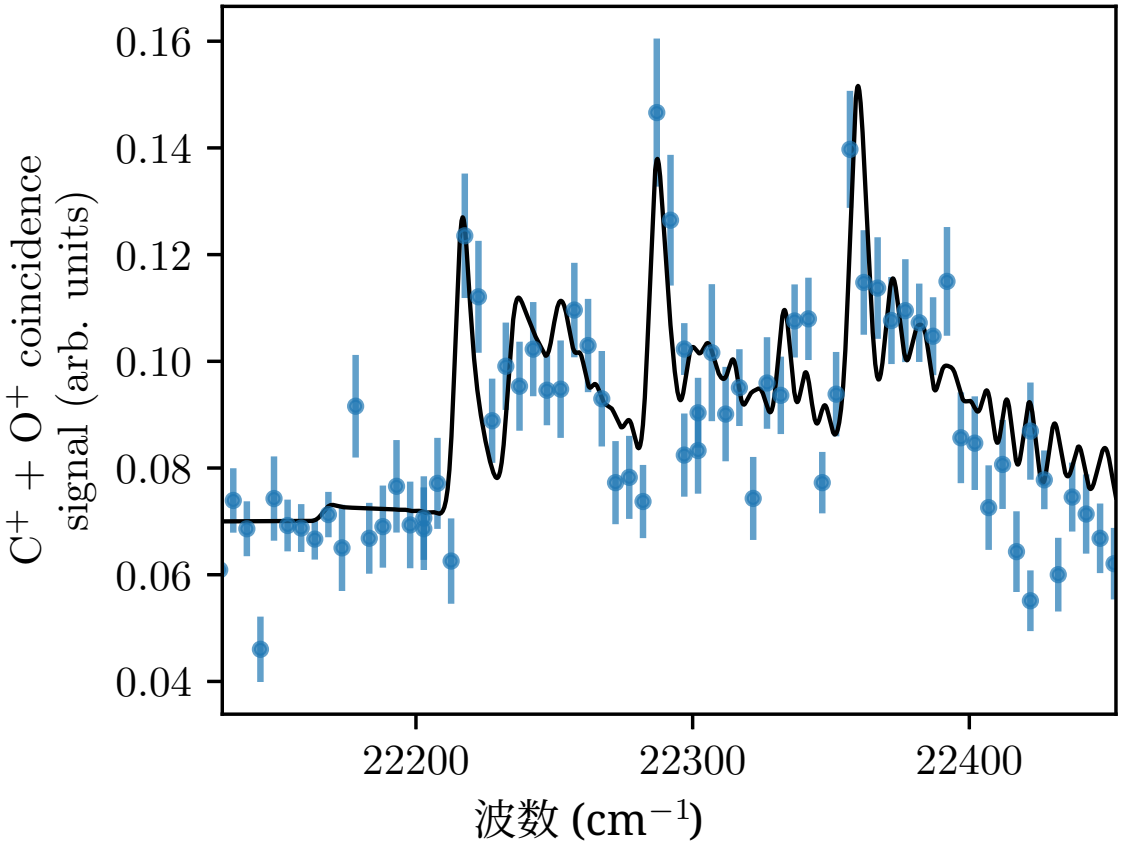
与 N 不包括电子自旋的总角动量。转动常数使用 LEVEL 程序计算得出 [49] ，并列于表 III。

根据文献 [7], 的深入研究，我们假定对于 X态和 A态， e 和 f 对称性的转动态简并。该研究表明，本文所考虑的态中的自旋轨道诱导的劈裂小于 0。5 cm^{-1} 。

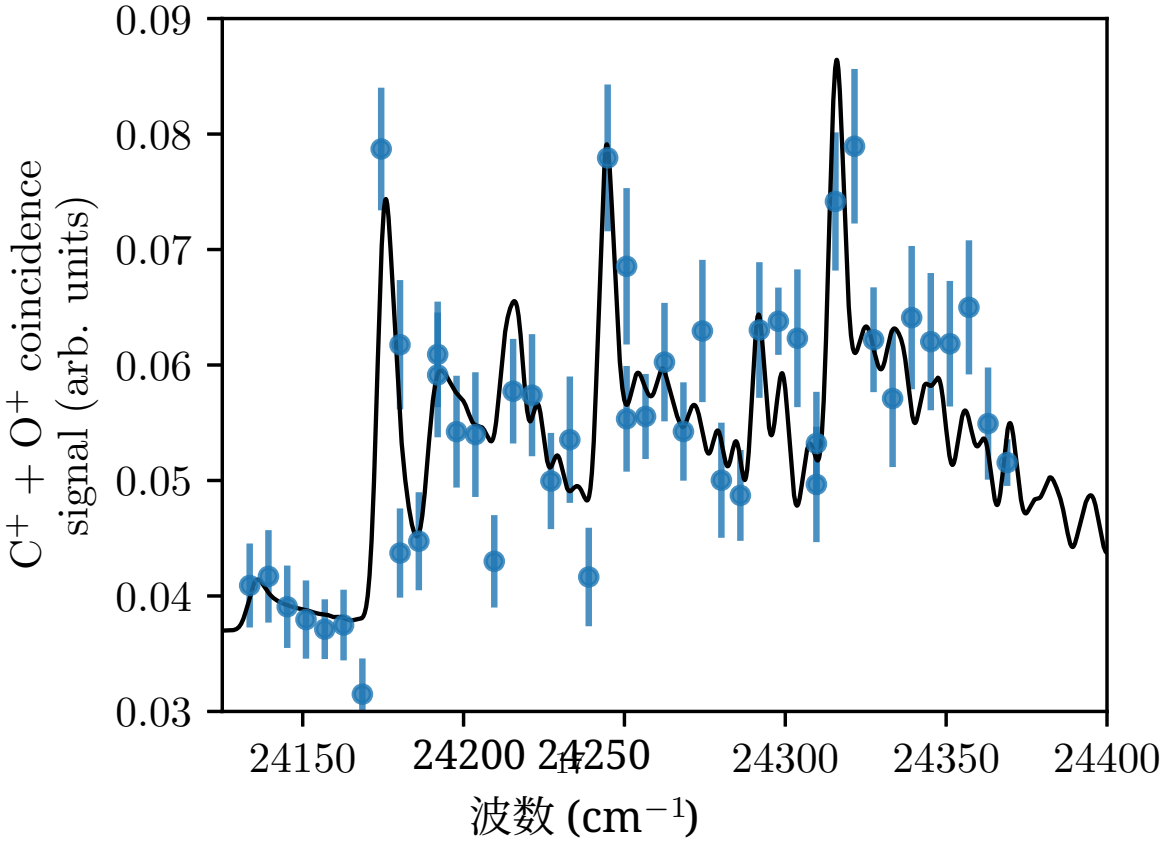
结果

在 $X(v = 0) - A(v = 1)$ 和 $X(v =0) - A(v = 2)$ 带区域的实验光谱如图 7所示。归属于 $X(v = 0) - A(v = 1,2)$ 转动-振电子跃迁的尖锐谱线叠加在连续背景之上，该背景归因于从 $X(v = 0)$ 直接光解离至 X态势能曲线外势垒以上的连续态（截面计算见文献 [51]）。在仅有背景的光子能量下记录到的碎片动能也与经由 X 态的直接解离相符。

(a)


0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
$C^+ + O^+$ coincidence signal (arb. units)
22200
22300
22400
波数 (cm^{-1})

(b)


0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
$C^+ + O^+$ coincidence signal (arb. units)
24150
24200
24250
24300
24350
24400
波数 (cm^{-1})

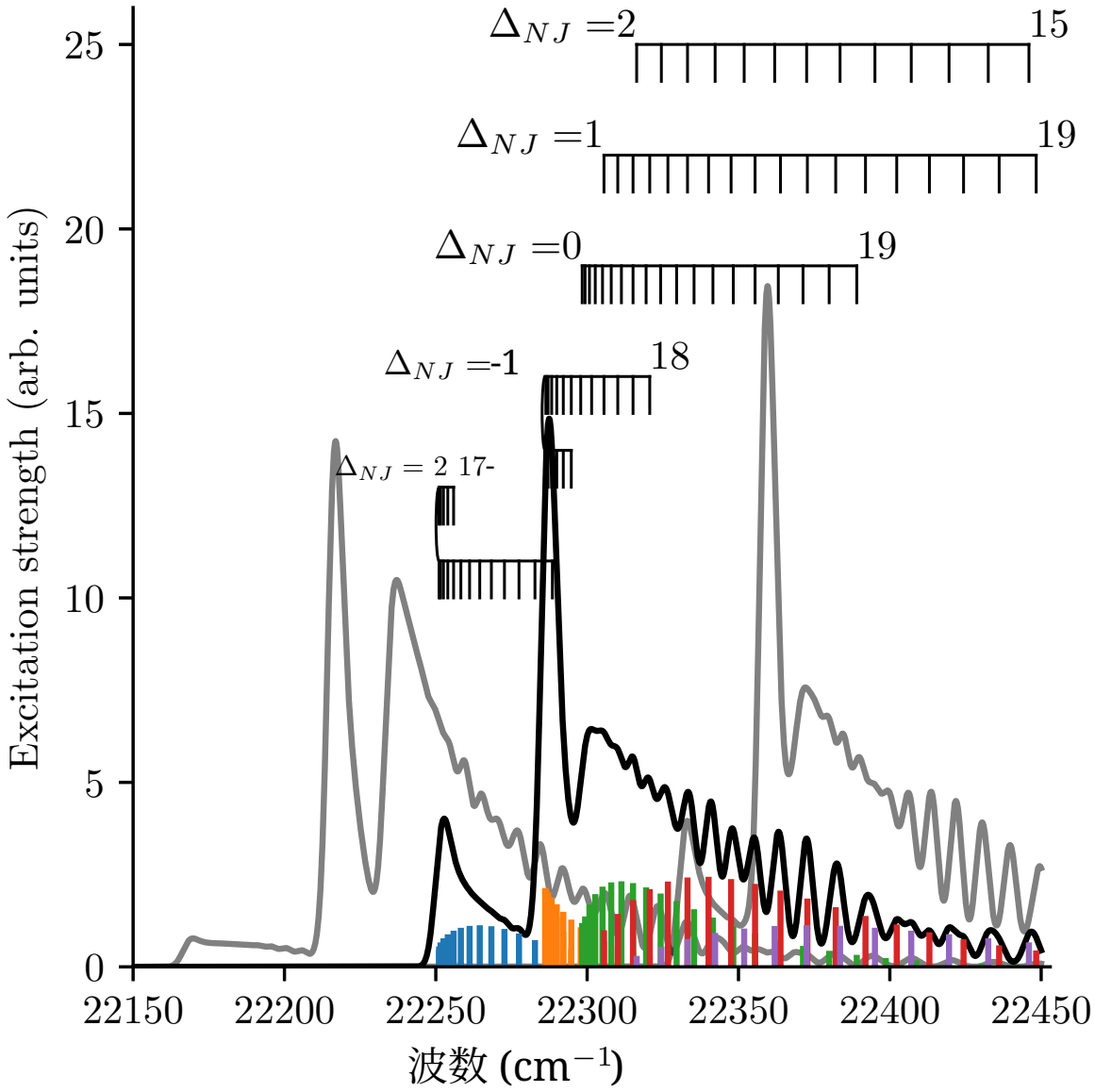


图8. A($v' = 1$) − X_Ω($v = 0$) 带各精细结构分量的模拟光谱。图中显示了 $|\Omega| = 1$ 的棒状谱和指认条。

图中以黑色实线显示了 $X(v = 0) - A(v = 1)$ 转动-振电光谱的模拟结果。该光谱在垂直方向上施加了一个恒定偏移，以补偿直接光解离背景。模拟采用的转动温度为 $T_{\mathrm{rot}} = 250$ K，初始自旋-轨道分量在 X 态中的布居按其简并度确定，下、上转动能级的转动常数见表III。转动谱线强度采用洪德耦合情形(a)到洪德耦合情形(b)跃迁的相应数值

表 IV. $X^3\Pi_{|\Omega|}(v=0) \leftarrow A\ ^3\Sigma^+(v')$ 跃迁 ($v'=0-2$和 $|\Omega|=0-2$)，单位为 cm^{-1}。括号中的数字表示以末位数字为单位的不确定度。参考文献中实验数据尚未分辨出 X 态的自旋-轨道分裂 [18, 21]。

		实验			理论	
v'	$\|\Omega\|$	本文工作	[21]	[18]	本文工作	[7]
0	2	20346(3)			20476.1	20668.0
	1	20281(3)	20245(80)[a]	20422(80)[b]	20417.1	20603.1
	0	20218(3)			20354.1	20540.0
1	2	22361(3)			22479.1	22672.0
	1	22296(3)	22342(80)	22414(80)	22420.1	22607.1
	0	22233(3)			22357.1	22544.0
2	2	24320(3)			24429.1	24623.1
	1	24255(3)	24277(80)	24358(80)	24370.1	24558.1
	0	24192(3)			24307.1	24495.1

[a] 在文献$v \geq 2$中观测到了 X($v=1$)。为确定从 X($v=0$) 出发的带原点，我们采用了文献18中的 X(0)-X(2) 能量差。[b] 在文献18 中，该带原点被归属于 $v'=1$。我们遵循部分相同作者以及其他作者后来提出的建议，将其重新归属为 $v'=0$ [19, 21]

表 V. A $^3\Sigma^+(v')$ 态振动态的项值，单位为 cm^{-1}。括号中的数字表示不确定度，单位为末位数字。

	实验			理论	
v'	本文工作	[21]	[18]	本文工作	[7]
1	2015年 (3)	2097(80)	1992(80)	2003.0	2004.0
2	3974(3)	4033(80)	3936(80)	3953.0	3955.1

跃迁 [52]。计算得到的光谱与高斯函数卷积（半高全宽为 5 cm^{-1}），以再现实验分辨率有限所产生的影响。

转动温度的数值出乎意料地低，因为用于产生 CO^{2+} 的双等离子体源通常在数千

开尔文的温度下运行。正如预期，电子温度较高，因为 X态 的三个自旋-轨道分量均有显著布居。等离子体放电中产生转动温度较低的 CO^{2+} 的机制不太可能存在，尤其是因为使用纯 CO 和 CO_2 气体放电制备的离子具有相似的温度。理论预测，X($v = 0$)能级的预解离寿命对转动量子数的依赖性很弱 [7], ，这意味着离子从离子源输运至与激光相互作用区域的过程中，转动温度较高的分子不会发生显著的预解离。因此，表观转动温度偏低的原因仍不清楚。

实验光谱与模拟光谱符合良好，因此可以对实验光谱进行归属，并从中提取分子常数。图 8 详细展示了 $|\Omega| = 1$ X态自旋-轨道分量的归属。X态与A态之间电偶极转振电子跃迁的选择定则产生五个转动支，分别对应 $\Delta_{NJ} = N - J' = -2, -1$、0、1 和 2。 $|\Omega| = 1$ 分量中最尖锐的特征与 $\Delta_{NJ} = -1$支的带头有关，而 $|\Omega| = 2$ 和 0 分量也采用相同的归属。尖锐谱线高能侧的宽阔结构归因于 $\Delta_{NJ} > 0$ 谱带未分辨的转动结构。

X态每个精细结构分量都存在一个尖锐的转动带头，因此即使转动结构未能完全分辨，也可以准确确定 A(v') - X_Ω(0) 跃迁的带原点。对于给定的振动带，分别计算了 $|\Omega| = 0$、1 和 2 的光谱，并将其带原点拟合到实验光谱。根据本文工作的从头算计算结果（与先前研究一致，近期实例见参考文献 7、16），确定了各分量的能量顺序： $|\Omega| = 2$ 位于最高波数处，而 $\Omega = 0$ 位于最低波数处。未来的转动分辨测量将有助于确认这一点，因为 $|\Omega| = 2$ 分量不应呈现任何 $N = 0 \leftarrow J = 0$ 线。带原点的不确定度估计为 3 cm^{-1} ，其来源包括光谱特征的线宽（主要由激光的光谱宽度 ~ 3 cm^{-1}、波数校准的绝对准确度（1 cm^{-1}）、多普勒频移校正的不确定度（~ 0.4 cm^{-1}），以及转动常数取值对带头位置的影响（2 cm^{-1}）造成）。为确定后者，采用从头算计算所得的转动常数，并将其改变 0.1 cm^{-1} ，同时监测

带头的峰值。由实验光谱确定的带原点列于表 IV中，并与本文工作 从头算 计算得到的带原点一并列出，并与此前实验结果 [18, 21] 和理论值 [7]进行比较。将某一振动带归属于特定 v ，是基于理论计算以及先前对实验光谱的指认 [19, 21]。

重要的是，由于分辨率较此前实验光谱提高了 25 倍，本文数据对 CO^{2+} 基电子态的自旋-轨道分裂进行了实验测定 [18, 21]。分裂值接近 60 cm^{-1}，与本文工作及以往的理论计算结果高度吻合 [7, 16, 25]。本文工作的从头算计算结果也与 A 态的实验项值高度吻合（表V），并对带原点作出了最准确的预测（表IV）。这使我们确信，计算得到了准确的势能曲线，并能准确再现 CO^{2+}中的自旋-轨道相互作用。

实验带原点也与采用同步辐射记录的较低分辨率阈值光电子符合探测（TPEsCO）光谱 [18]以及无多普勒动能释放（DFKER）光谱 [21]吻合良好。这两种光谱的分辨率均不足以分辨 X 态的自旋-轨道分裂。表IV中的数据进一步表明，在$v = 0$以下未观测到与 A-X(~ 20200)跃迁相关的谱线$^{-1}$，从而证实了此前多个研究组在较低波数范围内对此类跃迁进行的大量搜索均未成功 [19, 24]。

我们的结果也为 Cossart 和 Robbe 对 CO^{2+} 发射线的暂定鉴定提供了一些线索 [53] ，而后续理论研究对此提出了质疑 [7, 17]。在 CO 放电的傅里叶变换光谱中，分别观测到波数为 20310.19 cm^{-1} 和 20368.84 cm^{-1} 的两条谱线；文献 53 将它们分别暂定归属为 $A(v' = 0, N' = 1)$ - $X_{\Omega=0}(v = 0, J = 1)$ 和 $A\ (v' = 0, N' = 1)$ - $X^{|\Omega|=1}(v = 0, J = 1)$ 跃迁。未观测到其他 CO^{2+} 谱线。发射线的存在意味着相应的 A 态转动-振动能级寿命足够长，能够发生自发辐射，也就是说，其预解离寿命长于辐射寿命。 [17], 对这种可能性进行了理论研究，但发现只有 $A(v' = 0)$ 的一个转动能级具有与其辐射寿命（7.35 μs）相当的预解离寿命（11.4 μs）。后续研究 [7] 发现，没有寿命足够长、能够观测到发射光谱的转动能级，并将 [17]的长寿命能级归因于

数值伪影。我们的实验结果不支持对 [53] 的暂定归属，因为他们分析的谱线比此处报告的谱线高出 90 cm 以上$^{-1}$ （表 IV）。

最后，本文工作中的实验结果给出了 A(~ 110) 激发态寿命的上限：$v = 1 - 2$ns。该探测方案确实依赖双电荷离子在光激发后、到达探测器之前发生自发解离，从而能够符合探测到 C^+ 和 O^+ 原子对。上述光谱中，这些碎片的动能释放分布测量宽度始终不变，这意味着碎片是在激光相互作用区内产生的，而不是在下游产生的。如果碎片是通过激发至 A($v = 1-2$) 共振态产生的，那么与仅通过非共振直接光解离产生的情况相比，其宽度应更大。3 cm 长的相互作用区对应的飞行时间为 ~ 110 ns，由此可以推断，激发态寿命不会显著超过这一数值，这与理论结果一致（图 6）。对于较弱的 A($v = 0$) - X($v' = 0$) 跃迁，由于统计数据较少，无法可靠地给出 A 态振动基态寿命的上限。

结论

我们测量了 CO^{2+} 双电荷离子的 X $^3\Pi_{|\Omega|}(v = 0)$ - A $^3\Sigma^+(v')$ 转动-振电子跃迁（ $v' = 0 - 2$）光谱。与早期研究相比，光谱分辨率提高了 25 倍，使我们能够以 ~ 1cm^{-1}的精度确定带原点和项值。X $^3\Pi_{|\Omega|}(v = 0)$ 振电子基态的自旋-轨道结构已得到完全分辨，测得的分裂（~ 64 cm^{-1}）验证了从头算结果。上述理论计算与我们的实验研究高度吻合，两者共同准确描述了 CO^{2+} 的结构及其非绝热预解离动力学，展现了这一基准物种的全貌。

本文工作的实验方法用途广泛，既能以更高分辨率记录光谱（本文工作的分辨率极限取决于激光的光谱宽度），也能用于研究其他双阳离子。即使是某些最简单的双阳离子，仍缺乏高分辨率光谱学数据，这一现状 [4, 24] 为未来工作带来了令人振奋的前景。CO^{2+} [7, 11]某些振电子能级的寿命目前仍存在不确定性，而近期低温储存环的发展也有望助力相关研究 [54, 55]。

本文工作的实验方法还可进一步拓展至多原子分子；在这种情况下，冷却转动自由度对于减少光谱拥挤十分重要。这一方向颇具研究前景：对晶体和液体中天然以双带电态存在的含金属分子获取高分辨率光谱，将有助于检验理论计算和模型。

本研究得到科学研究基金会—FNRS的资助，具体包括IISN 资助编号 4.4504.10、FRIA 资助编号 40029551（X. Huet）以及博士后研究员资助编号 40032227（A. Aerts）。计算工作主要在 Consortium des ´Equipements de Calcul Intensif（C´ECI）的计算机上完成。

数据可用性声明

支持本研究发现的数据已在 Zenodo 上公开提供，网址为 http://doi.org/10.5281/zenodo.17406995，参考编号为 [56]。

* xavier.huet@ulb.be

† matthieu.genevriez@uclouvain.be

‡ xavier.urbain@uclouvain.be[1] D.Schr¨oder 和 H. Schwarz，《气相小型多重带电离子的生成、稳定性与反应性》，《物理化学杂志A》**103**，7385（1999）。[2] H. Sabzyan、E. Keshavarz 和 Z. Noorisafa，双原子双阳离子和双阴离子，《伊朗化学学会杂志》**11**，871（2014）。[3] D. Mathur，多重带电分子，《物理报告》**225**，193（1993）。[4] R. Thissen、O. Witasse、O. Dutuit、C. S. Wedlund、G. Gronoff 和 J. Lilensten，行星电离层中的双电荷离子：综述，《物理化学与化学物理》**13**，18264（2011）。[5] D. Mathur、L. H. Andersen、P. Hvelplund、D. Kella 和 C. P. Safvan，长寿命双带电双原子和三原子分子离子，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》**28**，3415（1995）。

[6]L. Andersen、J. Posthumus、O. Vahtras、H. Agren、N. Elander、A. Nunez、A. Scrinzi、M. Natiello 和 M. Larsson，通过重离子储存环观测到 CO^{2+} 的极慢自发解离，《物理评论快报》71，1812（1993）。[7] F. Mruga-la，CO^{2+}亚稳态的计算研究，《化学物理学杂志》129，064314（2008）。[8] S. Falcinelli、F. Pirani、M. Alagia、L. Schio、R. Richter、S. Stranges、N. Balucani 和 F. Vec- chiocattivi，行星大气逃逸中的分子双阳离子，《大气》7，112（2016）。[9] M. Alagia、N. Balucani、P. Candori、S. Falcinelli、F. Pirani、R. Richter、M. Rosi、S. Stranges 和 F. Vecchiocattivi，高能离子的产生及其在地外环境中的作用，《林琴科学院物理学报告》24，53（2013）。[10] H. Gu、J. Cui、D. Niu、L. Dai、J. Huang、X. Wu、Y. Hao、Y. Wei，月球与行星科学国家重点实验室，澳门科技大学，中国澳门999078；大气科学学院，中山大学，中国广东珠海519082；月球与深空探测重点实验室，中国科学院，中国北京100101；中国科学院比较行星学卓越创新中心，中国合肥230026；地球与空间科学学院，北京大学，中国北京100871；中国科学院地质与地球物理研究所，中国北京100029；地球与行星科学学院，中国科学院大学，中国北京100049，火星日侧高层大气中 CO_2^{++} 双电荷离子的观测，《地球与行星物理》4，1（2020年）。[11] L. Cheng、E. Vigren、M. Persson、H. Gu 和 J. Cui，推进火星日侧电离层中 CO_2^{++} 的建模：自然寿命分析带来的启示，《天体物理学杂志》979，52（2025）。[12] J. Lilensten、C. Simon Wedlund、M. Barth´el´emy、R. Thissen、D. Ehrenreich、G. Gronoff 和 O. Witasse，行星大气逃逸中的双阳离子和热离子，《伊卡洛斯》222，169（2013）。[13] R. Conrad，运河射线束中双重正电荷分子的出现，《物理学杂志》31，888（1930）。[14] R. Wetmore、R. Le Roy 和 R. Boyd，双原子双阳离子 CO^{2+}的理论研究，《物理化学杂志》88，6318（1984）。[15] M. Larsson、B. Olsson 和 P. Sigray，CO^{2+} 双阳离子的理论研究，《化学物理》139，457（1989）。

[16] T. ˇSedivcov´a、P. ˇZˇd´ansk´a、V. ˇSpirko 和 J. Fiˇser，CO^{2+}亚稳态的计算寿命，《化学物理学杂志》124，214303（2006）。[17] T. ˇSedivcov´a-Uhl´ıkov´a、P. R. Kapr´alov´a-ˇZˇd´ansk´a 和 V. ˇSpirko，CO^{2+}的辐射跃迁概率，《国际量子化学》107，2654（2007）。[18] G. Dawber、A. McConkey、L. Avaldi、M. MacDonald、G. King 和 R. Hall，氮、一氧化碳、一氧化氮和氧双电荷离子的阈值光电子符合探测光谱，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》27，2191（1994）。[19] J. H. D. Eland，基于TOF-PEPECO测量的小分子完整双光电离光谱，《化学物理》294，171（2003）。[20] J. Curtis 和 R. Boyd，一氧化碳双电荷离子的离子动能光谱，《化学物理学杂志》80，1150（1984）。[21] M. Lundqvist、P. Baltzer、D. Edvardsson、L. Karlsson 和 B. Wannberg，一种用于多普勒无关动能释放光谱的新型飞行时间仪器，《物理评论快报》75，1058（1995）。[22] J. Bouhnik、I. Gertner、B. Rosner、Z. Amitay、O. Heber、D. Zajfman、E. Sidky 和 I. Ben-Itzhak，对CO^{2+}亚稳态平均寿命和动能释放的测量，《物理评论A》63，032509（2001）。[23] F. Penent、R. Hall、R. Panajotovi、J. Eland、G. Chaplier 和 P. Lablanquie，研究态选择双电荷离子解离动力学的新方法：应用于CO^{2+}，《物理评论快报》81，3619（1998）。[24] S. G. Cox、A. D. Critchley、P. S. Kreynin、I. R. McNab、R. C. Shiell 和 F. E. Smith，分子双阳离子的高分辨率光谱与结构，《物理化学与化学物理》5，663（2003）。[25] D. Cossart 和 J. M. Robbe，关于CO2+可能发生荧光的评论，《化学物理快报》311，248（1999）。[26] D. Cossart、M. Bonneau 和 J. Robbe，NO^{2+} 双阳离子的光学发射光谱，《分子光谱学杂志》125，413（1987）。[27] P. Carroll 和 A. Hurley，$N_2{}^{2+}$电子跃迁的鉴定，《化学物理学杂志》35，2247（1961）。[28] P. C. Cosby、R. M¨oller 和 H. Helm，$N_2{}^{2+}$的光碎片光谱学，《物理评论A》28，766（1983）。

[29] D. Cossart、F. Launay、J. Robbe 和 G. Gandara，双电荷氮分子离子的光学光谱：N_2^{2+}的$D^1\Sigma_u^+$-$X^1\Sigma_g^+$跃迁中（0-0）和（1-1）谱带的转动分析：观测结果与从头计算结果的比较，《分子光谱学杂志》113，142（1985）。[30] A. S. Mullin、D. M. Szaflarski、K. Yokoyama、G. Gerber 和 W. Lineberger，N_2^{2+}的三重态光谱学与光碎片动力学，《化学物理学杂志》96，3636（1992）。[31] P. Martin、F. Bennett 和 J. Maier，N_2^{2+}的光碎片光谱学与解离动力学：$A^1\Pi_u$-$X^1\Sigma_g^+$，《化学物理学杂志》100，4766（1994）。[32] D. Wehrli、M. G´en´evriez 和 F. Merkt，一种热力学稳定的双电荷双原子分子的光谱表征：$MgAr^{2+}$，《物理化学与化学物理》23，10978（2021）。[33]X. Urbain、A. Dochain、R. Marion、T. Launoy 和 J. Loreau，光解离作为探测H_3^+ 避免交叉缝的手段，《英国皇家学会哲学汇刊A辑：数学、物理与工程科学》377，20180399（2019），https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsta.2018.0399。[34] H.-J. Werner、P. J. Knowles等，Molpro 2024.1版，从头计算程序包，参见 http://www.molpro.net。[35] H.-J. Werner 和 P. J. Knowles，一种具有最佳收敛性的二阶多组态自洽场方法，《化学物理学杂志》82，5053（1985）。[36] H.-J. Werner 和 P. J. Knowles，一种高效的内收缩多组态参考组态相互作用方法，《化学物理学杂志》89，5803（1988）。[37] A. K. Wilson、T. van Mourik 和 T. H. Dunning，用于相关分子计算的高斯基组。VI. 硼至氖的六ζ相关一致基组，《分子结构：理论化学》388，339（1996）。[38] J. H. Eland、M. Hochlaf、G. C. King、P. S. Kreynin、R. J. LeRoy、I. R. McNab 和 J.-M. Robbe，CO的光双电离光谱：理论与实验的比较，《物理学杂志 B：原子、分子与光学物理》37，3197（2004）。[39] A. Berning、M. Schweizer、H.-J. Werner、P. J. Knowles 和 P. Palmieri，内收缩多参考组态相互作用波函数的自旋轨道矩阵元，分子物理学98，1823（2000）。

[40] H. Lefebvre-Brion 和 R. W. Field，《双原子分子的光谱与动力学：修订增补版》（Academic Press，2004年）。[41] T. Rescigno 和 C. McCurdy，量子力学散射问题的数值网格方法，《物理评论A》62，032706（2000年）。[42] M. G´en´evriez、D. Wehrli 和 F. Merkt，镁的核激发 3 pnd 里德伯系列的实验与理论研究，《物理评论A》100，032517（2019年）。[43] M. G´en´evriez、D. Wehrli 和 F. Merkt，分子离子 MgAr+ 的 3p里德伯复合态的完整表征。II. A+ 2Π 和 B+ $2\Sigma+$ (3pσ,π) 态的全局分析，《化学物理学杂志》153，074311（2020年）。[44] D. Wehrli、M. G´en´evriez、S. Knecht、M. Reiher 和 F. Merkt，分子阳离子里德伯态中的电荷转移诱导预解离：MgAr $^+$，《物理化学杂志A》125，6681（2021年）。[45] D. Manolopoulos 和 R. Wyatt，通过科恩变分原理的对数导数形式进行量子散射，《化学物理快报》152，23（1988年）。[46] B. Simon，利用外复坐标缩放方法定义分子共振曲线，《物理快报A》71，211（1979年）。[47] C. A. Nicolaides 和 D. R. Beck，共振能量与宽度的变分计算，《物理快报A》65，2（1978年）。[48] G. Herzberg，《分子光谱与分子结构》第一卷：双原子分子的光谱（Krieger Publishing Company，1950年）。[49] R. J. Le Roy，Level：用于求解束缚能级和准束缚能级径向薛定谔方程的计算机程序，《定量光谱学与辐射传递杂志》186，167（2017年）。[50] E. Nikitin 和 R. Zare，高转动角动量双原子分子中洪德耦合情形的关联图，《分子物理学》82，85（1994）。[51] S. Vranckx、J. Loreau、N. Vaeck、C. Meier 和 M. Desouter-Lecomte，3Σ流形中一氧化碳二价阳离子的光解离：面向 C$2+$ + O 通道的量子控制模拟，《化学物理学杂志》143，164309（2015年）。[52] R. N. Zare，《角动量：理解化学与物理学中的空间方面》，康奈尔大学乔治·费希尔·贝克化学非驻校讲席（Wiley，纽约，1988年）。

[53] D. Cossart 和 J. Robbe，关于 CO^{2+} 可能发生荧光的评论，《化学物理快报》311，248（1999）。[54] R. Von Hahn、A. Becker、F. Berg、K. Blaum、C. Breitenfeldt、H. Fadil、F. Fellenberger、M. Froese、S. George、J. G¨ock、M. Grieser、F. Grussie、E. A. Guerin、O. Heber、P. Herwig、J. Karthein、C. Krantz、H. Kreckel、M. Lange、F. Laux、S. Lohmann、S. Menk、C. Meyer、P. M. Mishra、O. Novotn´y、A. P. O'Connor、D. A. Orlov、M. L. Rappaport、R. Repnow、S. Saurabh、S. Schippers、C. D. Schr¨oter、D. Schwalm、L. Schweikhard、T. Sieber、A. Shornikov、K. Spruck、S. Sunil Kumar、J. Ullrich、X. Urbain、S. Vogel、P. Wilhelm、A. Wolf 和 D. Zajfman，低温储存环 CSR，《科学仪器评论》87，1（2016年）。[55] H. T. Schmidt、R. D. Thomas、M. Gatchell、S. Ros´en、P. Reinhed、P. L¨ofgren、L. Br¨annholm、M. Blom、M. Bj¨orkhage、E. B¨ackstr¨om、J. D. Alexander、S. Leontein、D. Hanstorp、H. Zetter-gren、L. Liljeby、A. K¨allberg、A. Simonsson、F. Hellberg、S. Mannervik、M. Larsson、W. D. Geppert、K. G. Rensfelt、H. Danared、A. Pa´al、M. Masuda、P. Halld´en、G. Andler、M. H. Stockett、T. Chen、G. K¨allersj¨o、J. Weimer、K. Hansen、H. Hartman 和 H. Cederquist，首次在双静电离子环实验中储存离子束：DESIREE，《科学仪器评论》84，055115（2013年）。[56] X. Huet、A. Aerts、N. Vaeck、M. G´en´evriez 和 X. Urbain，CO^{2+} 的从头算势能曲线和自旋-轨道耦合，10.5281/zenodo.17406995（2025年）。