

# 二氧化硅分子配分函数的研究\*

伍冬兰<sup>1,2)†</sup> 万慧军<sup>1)</sup> 谢安东<sup>1)</sup> 程新路<sup>2)</sup> 杨向东<sup>2)</sup>

1) 井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2008 年 12 月 23 日收到, 2009 年 3 月 9 日收到修改稿)

在低温 20K 到高温 6000K 温度范围内, 计算了<sup>16</sup>O<sup>28</sup>Si<sup>16</sup>O 分子稳定结构的总配分函数. 其中, 转动配分函数考虑了离心扭曲修正, 振动配分函数采用谐振子近似. 把 20—6000K 的温度范围划分为五区间段, 计算的总配分函数在这五个温度区间分别被拟合到一个温度  $T$  的四阶多项式, 从而在每个区间均得到五个拟合系数. 由这些拟合系数就可以快速、准确地获得分子在所研究温度范围内任意温度的总的配分函数.

关键词: 总配分函数, 二氧化硅分子, 转动配分函数, 振动配分函数

PACC: 0230, 3310E, 3310G, 3310J

## 1. 引 言

分子配分函数的知识在许多领域有着重要的应用. 例如, 在分子光谱的研究中, 谱线强度和跃迁矩平方(或爱因斯坦  $A$  系数或振子强度)之间的关系就涉及到一个分子的准确的配分函数值<sup>[1-3]</sup>. 如果研究的系统是一个非绝热系统, 则在一个给定温度下的光谱线强度就可以通过一个参考温度下的光谱线强度及给定温度和参考温度下的分子总配分函数来获得. 理想气体的许多热力学性质也可以通过分子的配分函数计算得到. 一个处于热力学平衡系统的状态遵从玻尔兹曼分布, 因此, 在一个给定温度和压强下, 系统的一个特定状态的分子数密度就可以通过该温度下的分子总配分函数计算获得. 所以, 准确计算分子的配分函数具有十分重要的意义. 对于陆地大气和非陆地行星大气中的分子, 其配分函数已被广泛研究. 但是, 所有这些分子配分函数的计算都只是在 70—3000 K 的温度范围<sup>[1-4]</sup>. HITRAN 数据库提供的分子的配分函数也只是从 70 到 3000 K<sup>[5]</sup>. 然而, 随着航空技术及天体物理、激光物理和大气物理等学科快速发展, 对大气分子光谱的研究等提出了更高的要求, 需要更高温度下的跃迁线强度和带强度, 从而需要准确计算更高温度下的分

子配分函数. 由于二氧化硅分子结构的复杂性, 对该分子任何结构的配分函数和光谱强度目前还未见报道. 本文采用研究与其类似分子的方法<sup>[6]</sup>, 计算了二氧化硅分子线性结构在 20—6000 K 温度范围内的总配分函数. 其中转动配分函数采用非刚性转子模型, 振动配分函数采用谐振子近似. 计算的总配分函数用一个温度的四阶多项式进行拟合, 通过拟合系数即可快速准确的获得在 20—6000 K 温度范围内的任一温度的分子总配分函数.

## 2. 计算方法

### 2.1. 分子总的配分函数

分子的总配分函数定义为因子  $e^{-hcE_s/kT}$  对所有态  $s$  求和, 其表达式可简化为<sup>[2]</sup>

$$Q(\text{elec vib rot tors } \dots) = d_i \sum_{\text{allstates } s} d_s e^{-E_s/kT}, \quad (1)$$

$d_s$  是态简并因子,  $d_i$  是独立态简并因子,  $h$  是普朗克常数,  $T$  是温度(单位: 开尔文),  $E_s$  是  $s$  态的总能量, 包括电子、振动、转动和任何其他量子运动的总能量(单位:  $\text{cm}^{-1}$ ). 目前, 已有多种方法估算分子的配分函数<sup>[1-4]</sup>. 潜在地说, 对所有态求和应该是最准

\* 国家自然科学基金(批准号: 10376025), 江西省教育厅科学技术项目(批准号: 2006263, 2007326), 江西省科技厅科技计划项目(批准号: 200621) 和井冈山大学自然科学基金项目(批准号: JZ0714) 资助的课题.

† E-mail: wudonglan1216@sina.com

确的. 但是, 要获得一个确定分子的高振动态能级来准确地计算配分函数是很困难的. 因此, 可以通过合理的近似来计算配分函数. 假设一个分子的电子、振动和转动能量是可以分离的, 那么分子的总能量就可以看作是电子、振动和转动能量的总和, 即  $E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$ . 也就是说, 如果忽略电子、振动和转动之间的相互作用, 那么, 分子的总配分函数可以写成

$$Q(\text{elec}, \text{vib}, \text{rot}) = Q_{\text{elec}} \times Q_{\text{vib}} \times Q_{\text{rot}}.$$

若考虑所有分子均处于其电子基态, 即  $Q_{\text{elec}} = 1$ , 则有

$$Q(T) = Q_{\text{vib}} \times Q_{\text{rot}}. \quad (2)$$

上式称为分子配分函数的乘积近似. 对于高温应用, 通过(1)式对所有能级或者截断到足够高的能级来直接求和应该是较为准确的, 但是, 当这样足够高的能级不可能获得时, 乘积近似法就应该更为准确. 实际上, 大量分子的高能级能量都是很难获得的, 因此, 这里采用乘积近似法计算分子的总配分函数.

### 2.1.1. 转动配分函数

对于转动配分函数  $Q_{\text{rot}}$  的计算, 这里采用的是 McDowell 的研究结果<sup>[7]</sup>, 即将分子看做是非刚性转子, 考虑其离心扭曲修正, 非常适合于高温应用. 对于线形分子, 文献[6]中用了两种方法, 即对配分函数进行直和以及采用解析表达式, 分别对转动配分函数进行了研究, 结果表明转动配分函数还是采用解析表达式来研究误差更小. 因此, 对  $\text{SiO}_2$  分子的稳定结构即线性结构, 本文的转动配分函数就采用解析表达式来研究, 分别由下面的方程给出:

$$Q_{\text{rot}} \approx \sigma^{-1} I^2 e^{\beta/3} \beta^{-1} \left[ 1 + \frac{\beta^2}{90} + \frac{8\beta^2}{2835} + \dots + \kappa I^{-1} \pi^{3/2} e^{-\beta/12} e^{-\pi^2/4\beta} \beta^{-1/2} \right] f_c, \quad (3)$$

$$f_c = 1 + 2d(3 - \beta)3\beta + \alpha(2d^2 - h')\beta^2 + 120d(d^2 - h')\beta^3, \quad (4)$$

其中,  $\sigma$  是分子点群的对称数,  $I$  是核自旋多重度. 对于线形分子  $W(\text{XYZ} \dots)_2$  或  $(\text{XYZ} \dots)_2$ ,  $I$  是联合体  $\text{XYZ} \dots$  的核自旋多重度. 根据每个联合体的合成统计是玻色子或费米子,  $\kappa = +1$  或  $\kappa = -1$ .  $B$ ,  $D$  和  $H$  是分子的转动常数. 其中  $\beta = hcB/k_B T$ ,  $d = D/B$ ,  $h' = H/B$ .  $f_c$  是离心扭曲修正因子, McDowell 的计算结果表明, 只要转动常数达到足够的精度, 通过(3)式可得到高达 6000 K 的足够精确的分子转动配分函数<sup>[7]</sup>. 本文的转动常数  $B$ ,  $D$  和  $H$  的值取自高斯计算值.

### 2.1.2. 振动配分函数

对于振动配分函数的计算, 这里采用的是谐振子近似<sup>[8]</sup>. 即给出  $Q_{\text{vib}}$  为因子  $\frac{1}{1 - \exp(-hc\nu_i/k_B T)}$  对所有振动基频的连乘

$$Q_{\text{vib}}(T) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-hc\nu_i/k_B T)}. \quad (5)$$

这里,  $h$  是普朗克常数,  $c$  是真空中光速,  $\nu_i$  是分子的第  $i$  个振动基频(单位:  $\text{cm}^{-1}$ ),  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度.  $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$  的基振动频率  $\nu_i$  也是取自高斯计算值. 表 1 列出了计算中所用到的  $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$  分子的相关参数.

表 1  $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$  分子的相关参数

$\sigma$	$I$	$\kappa$	$B/\text{cm}^{-1}$	$D/\text{cm}^{-1}$	$H/\text{cm}^{-1}$	$\nu_i/\text{cm}^{-1}$ ( $i = 4$ )
2	0	1	0.0	0.22928	0.22928	1100.0, 300.0(2), 1570.0

### 2.2. 总配分函数的多项式拟合

由于在计算分子光谱时要用到分子的总配分函数, 为了便于使用, 最好能以一种方便、简洁、快速的计算方式提供分子的总配分函数. Gamache 等<sup>[1-4]</sup>的研究表明, 对于 HITRAN 数据库中的大多数分子, 通过一个温度  $T$  的多项表达式可以在很高精度上重现其总配分函数. 这里所采用的是温度  $T$  的四阶多项式, 即

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4. \quad (6)$$

用上式对计算出来的配分函数进行拟合, 可以得到

五个拟合系数. 通过这五个拟合系数便可方便、快速地计算分子的总配分函数. 为了提高拟合的精度, 将 20—6000 K 的温度范围划分为五个小区间分别进行拟合, 见表 2.

表 2 五个温度范围、拟合步长及应用范围

区间	拟合温度/K	温度间隔/K	应用范围/K
1	20—510	10	20—500
2	500—1520	20	500—1500
3	1490—3020	30	1500—3000
4	2990—4520	30	3000—4500
5	4490—6020	30	4500—6000

### 3. 结果和讨论

在文献 [6] 中计算出来的配分函数无论是在低温还是高温都与数据库符合得比较好,这说明我们采用的方法来处理该类分子的配分函数比较可靠.因此我们采用该方法计算了 $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 从低温 20 K 到高达 6000 K 高温下的配分函数,再通过温度  $T$  的四阶多项式来获得五个温度段的拟合系数,如表 3 所示,其拟合误差见表 4.通过这些拟合系数可方

便、快捷地计算 $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 分子在高达 6000 K 高温下的总配分函数,这为进一步研究 $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 分子的高温光谱提供了重要的参考信息.我们还将 $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 分子在 500—1520 K 温度范围内配分函数的多项式拟合曲线绘于图 1.从图 1 可以看出,计算值与拟合值吻合得比较好,这说明,对于二氧化硅分子,温度  $T$  的四阶多项式可以在很高精度上重现其总配分函数;从表 4 的拟合误差也可以看出,其值相对来说都比较小.综上所述,我们计算所得二氧化硅分子的总配分函数是可靠的.

表 3 二氧化硅分子五个温度范围的拟合多项式系数

区间	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$
1	6.61791	1.27226	$7.56229 \times 10^{-4}$	$1.1423 \times 10^{-5}$	$1.93397 \times 10^{-9}$
2	1667.60066	-8.49218	0.02402	$-1.66509 \times 10^{-5}$	$1.67498 \times 10^{-8}$
3	115556.74233	-269.51671	0.25307	$-1.08413 \times 10^{-4}$	$3.0985 \times 10^{-8}$
4	$1.61545 \times 10^6$	-2192.33134	1.18886	$-3.1352 \times 10^{-4}$	$4.80773 \times 10^{-8}$
5	$8.8837 \times 10^6$	-8537.58499	3.27832	$-6.21173 \times 10^{-4}$	$6.51691 \times 10^{-8}$

表 4 二氧化硅分子五个温度范围的拟合系数对应的误差

区间	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$
1	0.35141	0.00851	$6.29664 \times 10^{-5}$	$1.78345 \times 10^{-7}$	$1.70015 \times 10^{-10}$
2	14.86206	0.06588	$1.05401 \times 10^{-4}$	$7.23565 \times 10^{-8}$	$1.80443 \times 10^{-11}$
3	523.76332	0.97241	$6.66724 \times 10^{-4}$	$2.00184 \times 10^{-7}$	$2.22231 \times 10^{-11}$
4	4266.24611	4.62025	0.00187	$3.33421 \times 10^{-7}$	$2.2221 \times 10^{-11}$
5	16629.54216	12.76785	0.00367	$2.22208 \times 10^{-11}$	$2.22208 \times 10^{-11}$

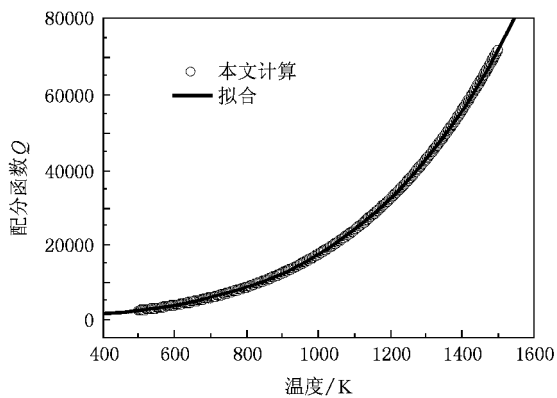


图 1  $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$  分子在 500—1520 K 范围内配分函数的多项式拟合曲线

### 4. 结 论

通过乘积近似法计算了 $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 分子在 20—6000 K 温度范围的总配分函数.其中,转动配分函数采用了非刚性转子模型,而振动配分函数则用谐振子近似.计算的总配分函数在五个温度区间段被分别拟合到一个温度  $T$  的四阶多项式,从而在每个温度区间段都获得五个拟合系数.通过这些拟合系数可快速、准确地计算 $^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 分子在 20—6000 K 温度范围内任意温度下的总配分函数.这为我们进一步计算该分子的光谱提供了比较好的参考依据.

- [ 1 ] Gamache R R , Hawkins R L , Rothman L S 1990 *J. Mol. Spectrosc.* **142** 205
- [ 2 ] Gamache R R , Kennedy S , Hawkins R L , Rothman L S 2000 *J. Mol. Struct.* **517** – **518** 407
- [ 3 ] Fischer J , Gamache R R 2002 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **74** 263
- [ 4 ] Fischer J , Gamache R R , Goldman A , Rothman L S , Perrin A 2003 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **82** 401
- [ 5 ] Rothman L S , Barbe A , Chris Benner D , Brown L R , Camy-Peyret C , Carleer M R , Chance K , Clerbaux C , Dana V , Devi V M , Fayt A , Flaud J M , Gamache R R , Goldman A , Jacquemart D , Jucks K W , Lafferty W J , Mandin J Y , Massie S T , Nemtchinov V , Newnham D A , Rinsland C P , Schroeder J , Smith K M , Smith M A H , Tang K , Toth R A , Vander Auwera J , Varanasi P , Yoshino K 2003 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **82** 5
- [ 6 ] Song X S , Linghu R F , Li D H , Yan A Y 2007 *J. At. Mol. Phys.* **24** 647 ( in Chinese ) [ 宋晓书、令狐荣锋、李德华、闫安英 2007 原子与分子物理学报 **24** 647 ]
- [ 7 ] McDowell R S 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 356
- [ 8 ] Herzberg G 1947 *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* ( New York : Van Nostrand )

## Study of the partition functions of SiO<sub>2</sub> molecules<sup>\*</sup>

Wu Dong-Lan<sup>1)†</sup> Wan Hui-Jun<sup>1)</sup> Xie An-Dong<sup>1)</sup> Cheng Xin-Lu<sup>2)</sup> Yang Xiang-Dong<sup>2)</sup>

1) ( College of Mathematic and Physics , Jinggangshan University , Ji ' an 343009 , China )

2) ( Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China )

( Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 9 March 2009 )

### Abstract

The total internal partition functions are calculated for <sup>16</sup>O<sup>28</sup>Si<sup>16</sup>O at temperatures from 20—6000 K. In deducing the rotational partition sums  $Q_{\text{rot}}$ , the centrifugal distortion corrections are taken into account. The method used for calculating the vibrational partition sums  $Q_{\text{vib}}$  is the harmonic oscillator approximation. The temperature range is divided into five regions and the calculated total internal partition functions are fitted to a fourth-order polynomial in  $T$ , and the coefficients are evaluated in the five temperature regions. This permits rapid and accurate calculation of the total internal partition functions in the temperature range from 20—6000 K.

**Keywords** : total internal partition functions , SiO<sub>2</sub> molecule , rotational partition sums , vibrational partition sums

**PACC** : 0230 , 3310E , 3310G , 3310J

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10376025 ) , the Scientific Research Program of the Education Bureau of Jiangxi Province , China ( Grant Nos. 2006263 , 2007326 ) , the Scientific Research Program of the Science and Technology Bureau of Jiangxi Province , China ( Grant No. 200621 ) and the Natural Science Foundation of Jinggangshan University , China ( Grant No. JZ0714 ).

<sup>†</sup> E-mail : wudonglan1216@sina.com