

NO⁺离子系统热力学性质的理论研究*胡敏丽¹⁾ 房凡¹⁾ 樊群超^{1)†} 范志祥^{1)‡} 李会东¹⁾ 付佳¹⁾ 谢锋²⁾

1) (西华大学理学院, 高性能科学计算四川省高校重点实验室, 成都 610039)

2) (清华大学核能与新能源技术研究所, 先进核能技术协同创新中心, 先进反应堆工程与安全教育部重点实验室, 北京 100084)

(2023年4月6日收到; 2023年5月22日收到修改稿)

基于课题组前期获得的研究双原子分子某电子态完全势能函数改进后的 Hulburt-Hirschfelder (improved Hulburt-Hirschfelder, IHH) 势能模型, 结合实验测量得到的光谱常数和 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 光谱数据, 对 NO⁺离子基态包含离解区在内的全程势能曲线进行研究. 利用获得的完全势能曲线数值求解一维薛定谔方程, 得到了体系包含高激发态在内的振转能级, 并以此为基础计算获得体系总的内部配分函数, 最后借助量子统计系综理论计算 NO⁺离子系统在 100—6000 K 温度内的摩尔热容、摩尔熵、摩尔焓和约化摩尔吉布斯自由能. 对 NO⁺离子系统的研究表明, IHH 势模型同样也适用于离子系统, 计算的势能曲线与实验数据吻合良好, 其精度优于 HH 势和 MRCI/aug-cc-pV6Z 势, 且预测的热力学性质较 HH 势模型更接近实验值. 本文提出的研究方法为通过双原子离子微观信息获取系统宏观热力学性质提供了一条新的有效途径.

关键词: NO⁺离子, IHH 势能模型, 配分函数, 热力学性质

PACS: 51.30.+i, 33.20.-t, 33.20.Vq, 33.15.Mt

DOI: 10.7498/aps.72.20230541

1 引言

离子系统的宏观热力学性质对农业、化学、工程、物理和生物科学等领域的发展具有重要意义^[1-5], 它不仅是测量热效应和区分反应过程的重要依据, 而且是确定化学反应方向的重要判据. 近年来, 许多研究团队对双原子离子的热力学性质进行了相关研究.

早在 1970 年, Horton^[6] 利用近似配分函数、比自由能和比焓的解析表达式, 给出了 OH⁺, CH⁺, H₂⁺ 等离子在 $T \geq 3000$ K 时的比自由能和比焓. 1989 年, Bartl 和 Bartlova^[7] 采用 MGM (Mayer, Geppert-Mayer) 方法和直接求和法计算了 F₂⁺, SiF⁺ 等离子的配分函数和振转能级, 得到了体系

在 1000—15000 K 温度内的热容和熵等标准热力学函数. 2001 年, Peterson 等^[8] 采用单双耦合聚类方法, 确定了 BBr⁺ 和 BBr 离子的势能函数, 进而计算了其光谱常数和热力学性质. 2005 年, Capitelli 等^[9] 获得了与火星大气相关的 CN⁺ 和 CO⁺ 等离子在 50—50000 K 温度内的热力学性质, 为高温混合气体热力学模型的研究提供了重要的数据支撑. 2016 年, Maltsev 等^[10] 通过 Morse 势和远距离静电吸引势构造了 VAr⁺ 和 CoAr⁺ 的内部配分函数, 得到了这两个离子在 298.15—10⁴ K 温度内的热容、熵和焓等热力学量. 2018 年, Qin 等^[11] 使用 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 方法获得了 N₂⁺ 和 CO⁺ 等离子较低电子态的势能曲线, 并求解薛定谔方程确定了振动能级, 计算了 N₂⁺ 和 CO⁺ 等离子在平衡和非平衡状态下的热力学性质. 2021 年, Liang 等^[12]

* 中央引导地方科技发展资金项目 (批准号: 2021ZYD0050)、四川省自然科学基金 (批准号: 2022NSFSC1857)、宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室开放基金 (批准号: ybxyjswl-zd-2020-006) 和大学生创新创业训练项目 (批准号: S202210623057) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fanqunchao@mail.xhu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fanzhixiang@mail.xhu.edu.cn

利用双温模型推导了热容方程,并计算了 C_2^+ 和 N_2^+ 等离子在 5×10^4 K 温度下的热容,与 ESA 表的误差在 15% 以内. 2022 年, Euybe 等^[13] 通过修正后的双曲势能 (modified hyperbolic-type potential, MHTP) 模型,利用 Varshni 条件得到了束缚态振动能级和热力学函数表达式,研究了 SiF^+ 和 O_2^+ 离子的热容、熵等热力学函数. 近年来, Maltsev 等^[14–17] 考虑自旋轨道和自旋分裂,通过从头计算方法确定了 ArN^+ , Ar_2^+ , ArH^+ , ArO^+ 等离子基态和激发态的原子间相互作用势,进而得到了这些离子在 $298.15–10^4$ K 温度范围内的配分函数和热容、焓等热力学性质.

上述理论方法为双原子离子系统宏观热力学性质的研究作出了重要贡献. 虽然研究者们可以通过精确的势能函数来确定离子的配分函数从而计算系统的宏观热力学量,但许多势能函数对于复杂的双原子体系构建的势能曲线在长程区域附近难以取得令人满意的结果,因此最终计算获得的系统热力学性质其误差精度也受到了一定的影响.

最近, Tian 等^[18] 重新构建获得了研究双原子分子某电子态完全势能函数改进后的 Hulburt-Hirschfelder (improved Hulburt-Hirschfelder, IHH) 势能模型,并将该模型应用于计算部分双原子分子体系的内部配分函数,所得结果与实验数据符合得很好. 除双原子分子体系外,在双核离子体系中, NO^+ 离子作为大气层的重要组成部分,也是星际云中最稳定的双原子阳离子之一^[19],其离子结构与性质在生物、原子分子物理等领域一直受到广泛关注^[20–25]. 本文从 IHH 势能模型出发,首先构建 NO^+ 离子的全程势能曲线,然后求解一维薛定谔方程确定其包含高激发态在内的振转能级,从而建立体系总的内部配分函数,最后通过量子统计系综理论计算系统的摩尔热容、摩尔熵、摩尔焓和约化摩尔吉布斯自由能,并将计算结果与美国国家标准与技术研究院数据库 (NIST) 实验数据^[26] 进行比较和分析.

2 理论与方法

对于简单的双核离子系统,首先利用离子体系精确的势能曲线有效构造体系的配分函数,再借助量子统计系综理论获得离子的宏观热力学量. IHH 势能函数表示为^[18]

$$V_{\text{IHH}}(x) = D_e \left[(1 - e^{-qx})^2 + \sigma_1 x^3 e^{-2x} (1 + \sigma_2 x) \right], \quad (1)$$

$$x = \frac{\omega_e}{2\sqrt{B_e D_e}} \left(\frac{r - r_e}{r_e} \right), \quad (2)$$

式中 r 为核间距, D_e 为离解能, ω_e 为振动光谱常数, B_e 为转动光谱常数, r_e 为平衡位置, σ_1 , σ_2 为无量纲常数.

$$\sigma_1 = 1 + a_1 \sqrt{D_e/a_0}, \quad (3)$$

$$\sigma_2 = \frac{a_2 - \lambda^2}{b^2 \sigma_1} - \frac{7}{12\sigma_1} + 2, \quad (4)$$

式中 $b = \omega_e / (2\sqrt{B_e D_e})$, a_0 , a_1 , a_2 为 Dunham 系数^[27,28], 表示为

$$a_0 = \omega_e^2 / (4B_e), \quad (5)$$

$$a_1 = -1 - \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2}, \quad (6)$$

$$a_2 = \frac{5}{4} a_1^2 - \frac{2}{3} \frac{\omega_e \chi_e}{B_e}, \quad (7)$$

式中 ω_e , $\omega_e \chi_e$ 为振动光谱常数, α_e , B_e 为转动光谱常数. 变分基函数 q 定义为

$$q = \cosh \left(\lambda \frac{r - r_e}{r} \right), \quad (8)$$

式中, λ 为可调变分参数. IHH 势能函数的迭代过程是对双原子分子电子态 RKR 数据的拟合. λ 的最优值由最小方均根误差 (root-mean-square deviation, RMSD) 确定.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum (V_{\text{IHH}} - V_{\text{RKR}})^2}, \quad (9)$$

其中, V_{IHH} 为 IHH 势, V_{RKR} 为 RKR 势, N_p 为 RKR 数据点数目.

通过 IHH 势能函数,构建体系的势能曲线,代入薛定谔方程^[29] 可得体系的完全振转能级 $E_{v,J}$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \varphi_{v,J}(r)}{dr^2} \right] + V_J(r) \varphi_{v,J}(r) = E_{v,J} \varphi_{v,J}(r), \quad (10)$$

式中, μ 为体系的约化质量, $\hbar = h / (2\pi)$, h 为普朗克常数, v, J 分别为振动量子数和转动量子数, $V_J(r)$ 为体系的势能函数, $\varphi_{v,J}(r)$ 为体系的波函数. 而体系的振转能级 $E_{v,J}$ 可借助 LEVEL 程序^[29] 数值求解.

在不考虑自旋相互作用时双原子离子的内部配分函数可表示为^[30]

$$Q_{\text{int}}(T) = \sigma \sum_n^{n_{\text{max}}} (2 - \delta_{n,0}) (2S + 1) \times \sum_v^{v_{\text{max}}} \sum_J^{J_{\text{max}}} (2J + 1) \exp \left(-hc \frac{E_{n,v,J} - \varepsilon_0}{k_B T} \right), \quad (11)$$

式中 σ 为对称因子 (同核分子 $\sigma = 1/2$, 异核则为 $\sigma = 1$), n 为电子量子数, $(2 - \delta_{A,0})(2S + 1)$ 为电子简并度, A 和 S 分别为电子轨道角动量投影到核间轴上的量子数和电子自旋角动量量子数; $(2J + 1)$ 为转动简并度, c 为光速, ε_0 为最低能级, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为开氏温度. 另外, 离子平动配分函数表示为^[31]

$$Q_t(T) = (2\pi mk_B T/h^2)^{\frac{3}{2}} V, \quad (12)$$

其中 V 为体积. 则体系总的配分函数为^[32–34]

$$Q(T) = Q_{\text{int}}(T) \cdot Q_t(T). \quad (13)$$

利用构造的配分函数, 通过量子统计系综理论即可求得体系的摩尔热容 C_m 为

$$C_m = N_A k_B \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T) \right], \quad (14)$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常数. 体系的摩尔熵 S_m 为

$$S_m = N_A k_B \frac{\partial}{\partial T} [T \ln Q(T)], \quad (15)$$

体系的摩尔焓 H_m 为

$$H_m = N_A k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T), \quad (16)$$

体系的摩尔吉布斯自由能 G_m 为

$$G_m = -N_A k_B \ln Q(T), \quad (17)$$

相对摩尔焓、约化摩尔吉布斯自由能分别为

$$H_r = H_m(T) - H_{298.15}, \quad (18)$$

$$G_r = -[G_m(T) - H_{298.15}]/T, \quad (19)$$

式中, $H_{298.15}$ 为 $T = 298.15$ K 时的摩尔焓值. 另外, 采用 RMSD 验证 IHH 势模型预测热力学性质的准确性:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (P_{\text{cal}} - P_{\text{expt}})^2}, \quad (20)$$

其中, N 为该离子某一热力学性质数据点的个数, P_{cal} 和 P_{expt} 为该离子热力学性质的计算值与实验值.

3 应用与讨论

热力学性质在宏观层面揭示了系统的能量变化, 掌握气体全面的热力学数据是探索星际气体组成的关键^[9]. 本文采用 HH 势及 IHH 两种势模型, 分别研究了 NO⁺ 离子宏观气体的摩尔热容、摩尔焓、相对摩尔焓、约化摩尔吉布斯自由能.

首先应用 HH, IHH 势模型, 分别计算 NO⁺ 离子全程势能曲线, 并与 MRCI/aug-cc-pV6Z (简称 MRCI) 计算的势能曲线结果^[35] 进行对比分析. 本文所需 NO⁺ 离子基态的 6 个分子常数^[36], 包括 ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e , r_e 和 D_e . 唯一可调节的参数 λ 由 IHH 势与 RKR 势^[36] 的最小方均根误差确定, 最优值为 1.045. 表 1 为使用 IHH 势、HH 势、MRCI 计算的势能值^[35] 与 RKR 实验值^[36] 的绝对误差值和方均根误差值, 其中, IHH 势与 RKR 势的方均根误差为 96.9 cm⁻¹, 而 HH 势的方均根误差为 112.7 cm⁻¹, MRCI 势能曲线^[35] 的方均根误差为

表 1 NO⁺ 离子不同势能及其与 RKR 实验值^[36] 的误差值

Table 1. Different potential energy of NO⁺ ion and its absolute error with the experimental value of RKR^[36].

$r/\text{\AA}$	$E_{\text{RKR}}/\text{cm}^{-1}$ ^[36]	$E_{\text{IHH}}/\text{cm}^{-1}$	$ \Delta E_{\text{RKR-IHH}} /\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{HH}}/\text{cm}^{-1}$	$ \Delta E_{\text{RKR-HH}} /\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{MRCI}}/\text{cm}^{-1}$ ^[35]	$ \Delta E_{\text{RKR-MRCI}} /\text{cm}^{-1}$
0.926	16911.0	17037.50	127	16886.09	25	17113.82	203
0.934	14761.9	14825.64	64	14721.53	40	14833.44	72
0.943	12580.2	12561.20	19	12494.49	86	12417.22	163
0.953	10366.1	10382.87	17	10342.77	23	10343.47	23
0.963	8119.40	8115.441	4	8094.606	25	8111.838	8
0.977	5840.20	5839.586	1	5830.842	9	5833.200	7
0.995	3528.50	3522.741	6	3520.407	8	3526.113	2
1.022	1184.30	1161.440	23	1161.306	23	1142.913	41
1.109	1184.30	1187.712	3	1187.826	4	1160.835	23
1.147	3528.50	3505.745	23	3507.331	21	3502.362	26
1.175	5840.20	5886.843	47	5892.355	52	5887.909	48
1.199	8119.40	8269.826	150	8282.220	163	8289.580	170
1.211	10366.1	10285.10	81	10305.88	60	10179.40	187
1.241	12580.2	12581.93	2	12615.36	35	12503.09	77
1.261	14761.9	14905.62	144	14955.40	194	14955.96	194
1.280	16911.0	17187.37	276	17256.83	346	17219.91	309
RMSD			96.9		112.7		133

133 cm⁻¹, 这表明 IHH 势在平衡位置附近具有更高精度. 而在原子间距较大的渐近区和离解区, 本文将结合体系的微观振转能级, 求解其宏观热力学量进一步验证 IHH 势模型的可靠性.

其次, 对 IHH 势, HH 势, MRCI 势^[35] 以及实验 RKR 势^[36] 进行可视化对比分析, 如图 1 所示. IHH 曲线与 HH 曲线、MRCI 曲线^[35] 在短程区间 (1.19 Å ≤ r ≤ 1.69 Å) 与实验 RKR 数据^[36] 吻合良好; 在长程区域 (1.69 Å ≤ r ≤ 5.01 Å), 随着核间距增大, IHH 势迅速收敛于离解能, 而 HH 势和 MRCI 势^[35] 收敛较缓慢. 在长程区域内 IHH 势, HH 势与 MRCI 势^[35] 三者之间出现明显的偏差. 基于此客观事实, 将借助 IHH 和 HH 两种势函数计算得到的热力学量来进一步验证 IHH 和 HH 两种势函数的可靠程度.

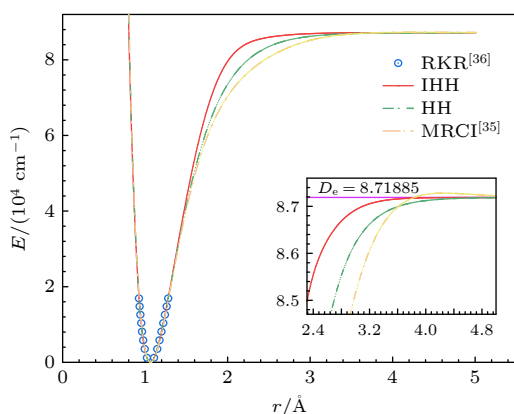


图 1 NO⁺离子的势能曲线对比

Fig. 1. Comparison of potential energy curves of NO⁺.

在获得 NO⁺离子的全程势能曲线后, 利用 LEVEL 程序可确定其完整的振转能级, 通过构造体系总的配分函数, 并结合量子统计系综理论, 进一步得出 NO⁺离子在 100—6000 K 温度内的宏观热力学量. 表 1 给出了基于 HH, IHH 势模型计算的热力学数据与 NIST 实验数据的方均根误差, 图 2—图 6 给出了使用两种势模型计算的内部配分函数、热力学量与实验值的比较图. 图 2 给出了基于 IHH 势得到的内部配分函数值 Q_{int}^{IHH} (灰色实线)、通过 HH 势获得的内部配分函数值 Q_{int}^{HH} (绿色虚线) 以及 Barklem 和 Collet^[37] 的数据结果 (粉色圆点). 可以看出, 尽管 IHH 和 HH 的结果在整个温度范围内与 Barklem 和 Collet^[37] 的结果吻合很好, 但从相对误差曲线中可知, 在较高温范围区间, HH 结果与 Barklem 和 Collet^[37] 的值偏差更大.

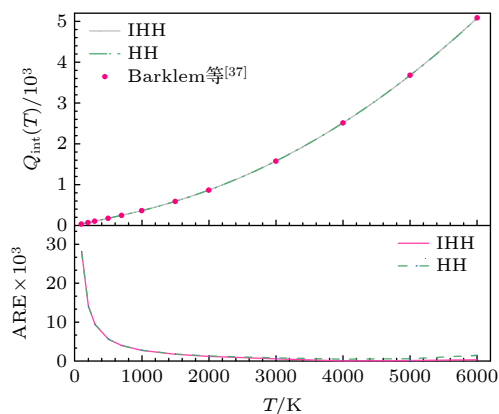


图 2 NO⁺离子的内部配分函数与其他数据^[37] 结果对比 (ARE 为相对误差的绝对值)

Fig. 2. Comparison of internal partition function of NO⁺ and other data^[37] (ARE means the absolute relative errors).

摩尔热容 C_m 是实验中常用的物理量, 在表 2 中基于 IHH 势模型计算的 C_m 的方均根误差为 0.021733 J/mol K, 小于 HH 势的方均根误差. 另外, 图 3(a) 展示了通过 IHH 势得到的摩尔热容值 C_m^{IHH} (灰色实线)、基于 HH 势获得的摩尔热容值 C_m^{HH} (绿色虚线) 以及 NIST 实验热容值 C_m^{NIST} (粉色圆点)^[26]. 随着温度 T 的升高, C_m 逐渐增大, 在 800—1200 K 温度内增长较快, 随后增长较缓趋于平稳; 在 5000—6000 K 区域, C_m^{HH} 偏离 C_m^{IHH} 和 C_m^{NIST} , 相比而言 C_m^{IHH} 更接近实验值. 图 3(b) 展示了两种势模型摩尔热容值相对误差随温度的变化规律, 随着温度升高, 二者的相对误差出现增大趋势, 在同一温度下 ($T \geq 1800$ K), HH 势能模型摩尔热容值相对误差均大于 IHH 的结果. 这说明在高温下, 精确的振转能级信息更能有效影响热力学量的计算精度, 相比而言, 基于 IHH 势模型得到的结果更优. 另外, 通过分析相对摩尔焓 ΔH , 摩尔熵 S_m 和约化摩尔吉布斯自由能 G_r 的计算结果也发现了类似结论. 从表 2 可以看出基于 IHH 势模型计算的 NO⁺离

表 2 HH, IHH 势模型计算得到的 NO⁺离子不同热力学性质的 RMSD

Table 2. RMSD of HH and IHH potential models for different thermodynamic properties of NO⁺ ions.

热力学量	HH	IHH
$C_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.053912	0.021733
$S_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.035233	0.022930
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.082503	0.034329
$G_r / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.021079	0.017711

子 ΔH^{IHH} 的方均根误差为 0.034329 kJ/mol, C_m^{IHH} 为 0.02293 J/(mol·K), G_r^{IHH} 为 0.017711 J/(mol·K), 均小于 HH 势的误差.

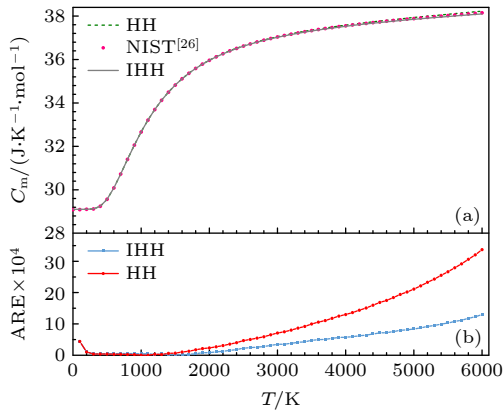


图 3 NO⁺离子摩尔热容与 NIST 实验数据^[26] 对比
Fig. 3. Comparison of molar heat capacity of NO⁺ and NIST experimental data^[26].

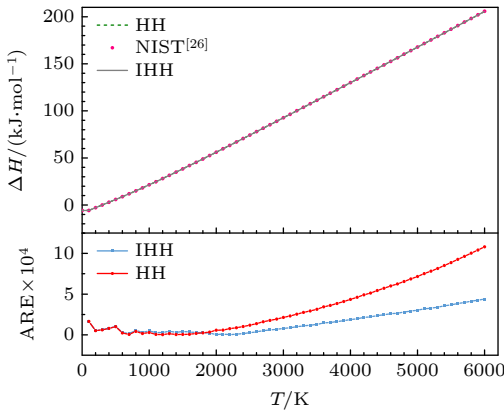


图 4 NO⁺离子相对摩尔焓与 NIST 实验数据^[26] 对比
Fig. 4. Comparison of the molar enthalpy increment of NO⁺ and NIST experimental data^[26].

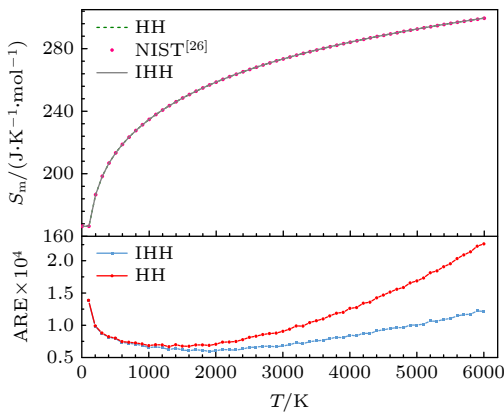


图 5 NO⁺离子摩尔熵与 NIST 实验数据^[26] 对比
Fig. 5. Comparison of the molar entropy of NO⁺ and NIST experimental data^[26].

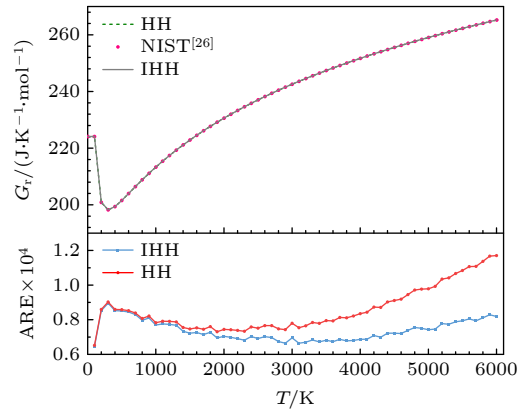


图 6 NO⁺离子约化摩尔吉布斯自由能与 NIST 实验数据^[26] 对比
Fig. 6. Comparison of the reduced molar Gibbs free energy of NO⁺ and NIST experimental data^[26].

图 4—图 6 分别展示了 NO⁺离子的 ΔH , S_m 和 G_r 随温度的变化, 也给出了两种势模型的预测值与实验值的相对误差曲线. 在温度较低时, 两种模型的相对误差曲线相互重叠; 随着温度升高, 两者的误差均逐渐增大, 其曲线走向出现较大偏离. 当温度达到 $T = 6000$ K 时, 基于 HH 势模型的 ΔH 偏差升高到 0.110%, S_m 偏差提升到 0.023%, G_r 偏差升高到 0.012%, 而此时, IHH 势计算的 ΔH 最大偏差为 0.044%, S_m 为 0.012%, G_r 为 0.008%, 其计算结果精度均优于 HH 势. 这些结果再次验证了用于计算热力学量振转能级的精确性, 进一步说明 IHH 势模型的可靠性.

综上所述, IHH 势模型可以较好地预测双原子离子气体的宏观热力学性质. 两种理论模型的方均根误差和相对误差曲线表明, IHH 模型在预测气态 NO⁺离子的摩尔热力学量方面优于 HH 模型. 而这种无需使用大量实验参数的方法可为计算其他气体的热力学性质提供有效途径.

4 结 论

首先采用 IHH 势模型构建基态 NO⁺离子的解析势能曲线, 分析表明, 在平衡位置附近, IHH 曲线, HH 曲线与 MRCI 曲线差异较小并与 RKR 数据吻合, 但 IHH 势与实验数据的方均根误差小于 HH 势和 MRCI 势的结果, 而在长程区域 IHH 势要高于 HH 势和 MRCI 势, 借助 LEVEL 程序计算得到了 NO⁺离子精确的完全振转能级, 以此获得其内部配分函数. 最后预测了 NO⁺离子在 100—6000 K

温度内的摩尔热容、摩尔熵、摩尔焓和约化摩尔吉布斯自由能. 结果表明, 通过 IHH 势模型计算的热力学性质获得的结果比采用 HH 势模型更接近实验值, 整体误差更小. 因此, 本文结论是气态双原子离子精确的微观结构信息, 对于体系的热力学性质至关重要, 构建可靠的解析势能函数获得体系精确的能级信息, 并结合量子统计系综理论, 是一种快速获得气态双原子离子热力学量的可行方法, 同时可为其他双原子体系的分析与研究提供重要参考.

参考文献

- [1] Petrou A L 2012 *Chem. Geo.* **308** 50
- [2] Ding Q C, Jia C S, Liu J Z, Li J, Du R F, Liu J Y, Peng X L, Wang C W, Tang H X 2022 *Chem. Phys. Lett.* **803** 139844
- [3] Peduzzi E, Boissonnet G, Maréchal F 2016 *Fuel* **181** 207
- [4] Wang Z C 2013 *Thermodynamic Statistical Physics* (Vol. 5) (Beijing: Higher Education Press) p1 (in Chinese) [汪志诚 2013 热力学: 统计物理 (第五版) (北京: 高等教育出版社) 第 1 页]
- [5] Kjelstrup S, Magnanelli E 2020 *Trends Food Sci. Technol.* **104** 84
- [6] Horton T E 1970 *The Computation of Partition Functions and Thermo-chemistry Data for Atomic, Ionic, Diatomic, and Polyatomic Species Technical Report* 32-1425, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA (N-70 20647, NASA CR108970)
- [7] Bartl J, Bartlova M 1989 *Contrib. Plasma Phys.* **29** 285
- [8] Peterson K A, Flowers B A, Francisco J S 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 7513
- [9] Capitelli M, Colonna G, Giordano D, Maraffa L, Casavola A, Minelli P, Pagano D, Pietanza L D, Taccogna F 2005 *Tables of Internal Partition Functions and Thermodynamic Properties of High-Temperature Mars-Atmosphere Species from 50 K to 50000 K* (Netherlands: European Space Agency Publications Division) p3
- [10] Maltsev M A, Kulikov A N, Morozov IV 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **774** 012023
- [11] Qin Z, Zhao J M, Liu L H 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **210** 1
- [12] Liang R H, Liu Y M, Li F Y 2021 *Contrib. Plasma Phys.* **61** e202100036
- [13] Eyube E S, Notani P P, Dikko A B 2022 *Eur. Phys. J. Plus.* **137** 329
- [14] Maltsev M A, Morozov I V, Osina E L 2019 *High. Temp.* **57** 335
- [15] Maltsev M A, Morozov I V, Osina E L 2019 *High Temp.* **57** 37
- [16] Maltsev M A, Morozov I V, Osina E L 2020 *High Temp.* **58** 184
- [17] Maltsev M A, Aksenova S A, Morozov I V, Minenkov Y, Osina E L 2023 *J. Comput. Chem.* **44** 1189
- [18] Tian H R, Fan Q C, Fan Z X, Fu J, Li H D, Ma J, Xie F 2022 *Int. J. Quantum Chem.* **122** e26983
- [19] Partridge H, Langhoff S R, Bauschlicher C W 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 7179
- [20] Cosby P C, Helm H 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 3882
- [21] Werner H J, Rosmus P 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **96** 362
- [22] Sheehan C H, Maurice J P S 2004 *J. Geophys. Res.* **109** A03302
- [23] Liu H, Liu L H, Wei L Q, Chu B X, Qin Z Z, Jin G Z, Tong Z F, Dong L H, Li B 2020 *Fuel* **272** 117738
- [24] Smith D, Chippendale T W E, Španěl P 2014 *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28** 1917
- [25] Dias M, Gurusinghe R M, Suits A G 2022 *J. Phys. Chem. A.* **126** 5354
- [26] Chase M W 1998 *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph* (Vol. 9) (New York: National Institute of Standards and Technology Gaithersburg) p1604
- [27] Dunham J L 1932 *Phys. Rev.* **41** 721
- [28] Ilieva T, Iliev I 2016 *J. Mol. Spectrosc.* **330** 28
- [29] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **186** 167
- [30] Schwabl F 2006 *Statistical Mechanics* (2nd Ed.) (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p409
- [31] Huber K P, Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p9
- [32] Gordillo-Vázquez F J, Kunc J A 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4693
- [33] Holbrook R, Kaledin L, Kunc J A 1993 *Phys. Rev. E* **47** 1285
- [34] Holbrook R, Kunc J A 1994 *Phys. Plasmas.* **1** 1075
- [35] Zhang J P, Cheng X L, Zhang H, Yang X D 2011 *Chinese Phys. B.* **20** 060401
- [36] Reddy R R, Nazeer Ahammed Y, Baba Basha D, Narasimhulu K, Siva Sankar Reddy L, Rama Gopal K 2006 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **97** 344
- [37] Barklem P S, Collet R 2016 *Astron. Astrophys.* **588** A96

Theoretical study on macroscopic thermodynamic properties of NO⁺ ion system*

Hu Min-Li¹⁾ Fang Fan¹⁾ Fan Qun-Chao^{1)†} Fan Zhi-Xiang^{1)‡}
Li Hui-Dong¹⁾ Fu Jia¹⁾ Xie Feng²⁾

1) (*Key Laboratory of High Performance Scientific Computation, School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China*)

2) (*Key Laboratory of Advanced Reactor Engineering and Safety of Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 6 April 2023; revised manuscript received 22 May 2023)

Abstract

NO⁺ is one of the most important ions in the atmospheric ionosphere and ionospheric phenomena such as auroras, and is one of the most stable diatomic cations existing in interstellar clouds. It is crucial to understand the thermodynamic properties of NO⁺ ion for exploring the composition of interstellar gas. To obtain macroscopic thermodynamic properties of diatomic molecules and ions, a practical theoretical method is to determine the partition function associated with a potential model. This approach can be used to calculate various thermodynamic properties of the system based on the microscopic information.

In this work, the improved Hulbert-Hirschfelder (IHH) based potential energy model is used to simulate the potential energy curve of NO⁺ in the ground electronic state. Then, the rovibrational energy levels for the ground electronic state of the NO⁺ are obtained by numerically solving the radial Schrödinger equation through using the LEVEL program for the IHH potential function. Finally, the total partition function and the thermodynamic properties such as the molar heat capacity, entropy, enthalpy and reduced molar Gibbs free energy of NO⁺ in a temperature range of 100–6000 K are calculated in the frame of the quantum statistical ensemble theory. The comparison indicates that the potential energy curve calculated based on IHH potential energy function is in better agreement with the experimental data. The root mean square error of IHH potential and experimental Rydberg-Klein-Rees (RKR) potential is 96.9 cm⁻¹, the root mean square error of Hulbert-Hirschfelder (HH) potential is 112.7 cm⁻¹, and the root mean square error of MRCI/aug-cc-pV6Z potential is 133 cm⁻¹. And the macroscopic thermodynamic properties of NO⁺ predicted by IHH are closer to the experimental values, which shows that the IHH potential model is also applicable to the ion system.

A feasible method is presented to obtain the thermodynamic properties of gaseous diatomic ions based on microscopic information by constructing reliable analytical potential energy function associated with quantum statistical ensemble theory.

Keywords: NO⁺ ion, improved Hulbert-Hirschfelder potential, partition function, thermodynamic properties

PACS: 51.30.+i, 33.20.-t, 33.20.Vq, 33.15.Mt

DOI: 10.7498/aps.72.20230541

* Project supported by the Central Government Funds of Guiding Local Scientific and Technological Development for Sichuan Province (Grant No. 2021ZYD0050), the Natural Science Foundation of Sichuan Province, China (Grant No. 2022NSFSC1857), the Open Research Fund of Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University (Grant No. ybxyjswl-zd-2020-006), and the National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of China (Grant No. S202210623057).

† Corresponding author. E-mail: fanqunchao@mail.xhu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fanzhixiang@mail.xhu.edu.cn

NO⁺离子系统热力学性质的理论研究

胡敏丽 房凡 樊群超 范志祥 李会东 付佳 谢锋

Theoretical study on macroscopic thermodynamic properties of NO⁺ ion system

Hu Min-Li Fang Fan Fan Qun-Chao Fan Zhi-Xiang Li Hui-Dong Fu Jia Xie Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 165101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230541

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230541>

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

NO分子宏观气体热力学性质的理论研究

Theoretical study on thermodynamic properties of NO gas

物理学报. 2020, 69(5): 053301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191723>

第一性原理研究Li₂NH的晶格动力学和热力学性质

First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li₂NH

物理学报. 2019, 68(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139>

Kiselev黑洞的热力学性质和物质吸积特性

Thermodynamic properties and matter accretion properties of Kiselev black hole

物理学报. 2019, 68(6): 060402 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182055>

三氨基三硝基苯基高聚物粘结炸药热力学性质的理论计算研究

Theoretical study of interface thermodynamic properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene based polymer bonded explosives

物理学报. 2019, 68(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190075>

双温度氩-氮等离子体热力学和输运性质计算

Calculation of two-temperature thermodynamic and transport properties of argon-nitrogen plasma

物理学报. 2021, 70(8): 085201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202040>

环面黑洞的热力学函数

Thermodynamic functions of toroidal black holes

物理学报. 2022, 71(11): 110401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20212370>