

基于 SO 分子振转能级计算其宏观气体摩尔热容*

文琳¹⁾ 樊群超^{1)†} 蹇君¹⁾ 范志祥^{1)‡}李会东¹⁾ 付佳¹⁾ 马杰²⁾ 谢锋³⁾

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

2) (山西大学物理电子工程学院, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

3) (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 100804)

(2021 年 12 月 8 日收到; 2022 年 4 月 21 日收到修改稿)

本文在研究 SO 宏观气体摩尔热容的工作中, 进一步考虑了分子内部的转动贡献, 通过联立能获得分子某电子态完全振动能级的变分代数法 (variational algebraic method, VAM) 和 RKR (Rydberg-Klein-Rees) 方法构建了 SO 电子基态的势能函数, 解析求解获得了该体系的振转能级, 进而采用量子统计系综理论计算得到了 300—6000 K 温度范围内 SO 宏观气体的摩尔热容. 将本文的计算结果与其他几种理论模型的计算结果进行比较分析, 结果表明: 当采用基于全程势能曲线求解的完全振转能级来计算热力学性质时, 得到的摩尔热容与实验结果更为吻合. 本文利用分子完全振转能级计算摩尔热容的思路, 弥补了前一阶段工作中仅采用近似模型表征分子转动行为来计算热容的不足, 为基于微观统计过程求解宏观热力学量提供了新的研究范式.

关键词: SO, 变分代数法, 振转能级, 摩尔热容**PACS:** 51.30.+i, 33.20.-t, 33.20.Vq, 33.15.Mt**DOI:** 10.7498/aps.71.20212273

1 引言

在涉及化学反应的许多应用中, 物质的热力学性质尤为重要^[1]. 摩尔热容是系统最基本的热力学量之一, 实验中常常测定的就是热容值, 掌握系统的热容对明确物质的宏观演化过程和规律具有重要意义^[2].

在研究由许多粒子以及一些物质组成的宏观系统时, 可以借助统计物理学通过对特定数量粒子的动态量进行统计平均来预测系统的热力学性质^[3], 即通过分子微观性质构造配分函数进而得到系统的宏观热力学性质. 因此, 配分函数的构建与精确

计算对系统宏观热力学量的研究至关重要, 而近年来人们对配分函数的研究也取得了丰硕成果. 早在 1988 年, Irwin^[4] 就得到了基于最小二乘法的配分函数多项式, 计算获得了冷恒星大气状态方程的解, 但对高温部分的配分函数却难以有效预测; 2003 年, Fischer 等^[5] 使用插值法计算了 70—3000 K 温度范围内 HITRAN 数据库中所有分子总的内部配分函数, 为气体宏观热力学性质的研究提供了宝贵的参考数据; 2009 年, 伍冬兰等^[6] 采用麦克劳林和谐振子近似, 通过乘积近似模型构造了 20—6000 K 温度范围内 SiO₂ 分子总的配分函数. 2016 年, 贾春生课题组^[7] 基于改进的 Manning-Rosen 势能函数计算得到了双原子分子的振动配分函数, 并进一

* 中央引导地方科技发展面上项目 (批准号: 2021ZYD0050)、国家自然科学基金 (批准号: 61722507, 11904295) 和极端光学省部共建协同创新中心开放课题 (批准号: KF2020003) 资助的课题.

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

‡ 通信作者. E-mail: fanzhixiang235@126.com

步计算了 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $a^3\Sigma_u^+$ 电子态的振动平均能、振动比热、振动自由能和振动熵等热力学性质; 同年, Maltsev 等^[8] 发展了使用 Morse 势和远距离静电吸引势来计算分子内部配分函数的模型, 并以此模型计算获得了 ArH 和 ArH^+ 分子的宏观热容、熵、焓等热力学量^[9]; 2017 年, Ikot 等^[10] 使用非相对论量子力学框架下的渐近迭代法计算得到了 K_2 分子电子基态的振动能谱, 进而构建了体系的振动配分函数, 最后计算获得了该分子的振动内能、振动自由能、振动熵和振动热容. 同年, 王小霞等^[11] 采用第一性原理方法, 通过配分函数研究了 H_2 的振动态, 并且计算了其吸附态的熵; 2019 年, Maltsev 等^[12] 利用原子间相互作用势模型, 计算了 298.15—10000 K 温度范围内 Ar_2^+ 和 Ar_2 分子的配分函数, 并进一步得到了系统的热力学函数. 2020 年, Horchani 和 Jelassi^[13] 利用改进的 Rosen-Morse 势分析了量子修正对 Cs_2 分子振动配分函数的影响, 并与经典配分函数进行了比较, 计算得到了系统的振动平均能、振动比热、振动自由能、振动熵等相关热力学性质. 2021 年, Zúñiga 等^[14] 对 Pachucki 和 Komasa 确定的从头算绝热势能函数的束缚能级进行变分处理, 获得了分子氢同位素准束缚的振转能级, 进而计算了体系的配分函数, 最后获得了系统的自由能、热容、熵等热力学量.

上述研究为人们获得精确的配分函数, 以求解系统的宏观热力学性质做出了重要贡献, 给出了一条利用分子的微观振转信息建立配分函数, 进而预测体系宏观热力学量的有效途径. 却仍然存在以下两个问题有待完善: 一是随着温度升高, 分子内部运动更为复杂, 难以准确预测高温状态下的配分函数和热容; 二是由于实验条件的限制, 难以获得较为完整的转动能级信息, 这给准确求解分子转动行为对其宏观气体热力学性质的影响带来了一定困难.

在前期的研究工作中, 课题组基于变分代数法 (variational algebraic method, VAM)^[15] 得到的完全振动能级, 构造了 SO 分子基态的振动配分函数, 并由此获得了仅与该分子微观振动效应相关的宏观热力学量^[16]. 随后, 为了进一步考虑分子转动行为对热力学量的影响, 课题组将麦克劳林近似模型^[17] 作为转动贡献构建了转动配分函数, 通过乘积近似构造了 NO 分子总的内部配分函数, 从而计算获得了体系的宏观热力学性质^[18]. 实际上, 以上这种转动效应的近似处理给计算结果带来了不小

的误差, 为了解决这个问题, 本文在前期研究工作的基础上, 利用 VAM 与 RKR (Rydberg-Klein-Rees)^[19–21] 方法, 首先构建了体系包含高激发态振转行为在内的全程势能曲线, 然后求解一维薛定谔方程获得其完全振转能级, 从而建立体系总的配分函数, 最后借助量子统计系综理论^[22] 计算得到了系统的宏观摩尔热容.

2 理论与方法

利用分子精确的微观能级结构有效构造体系的配分函数, 从而借助量子统计系综理论获得分子的宏观热力学量, 是人们从理论上正确预测体系热力学性质的重要方法之一. 对于给定的某双原子分子电子态, 可利用 VAM 方法获得其完全振动能级和振动光谱常数, 振动能级的表达式为^[15]

$$E_v = \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0}) \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \omega_e t_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^5 + \omega_e s_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^6 + \omega_e r_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^7 + \dots, \quad (1)$$

(1) 式中 v 为振动量子数, E_v 为分子振动能级, $\{\omega_0, \omega_e, \omega_{e0}, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots\}$ 为分子振动光谱常数. 为了抵消实验带来的误差, 在每个能级节点加上了一个微小的变分项 δE , 于是 (1) 式便可被改写为矩阵形式:

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{E} + \delta \mathbf{E} = \mathbf{E}', \quad (2)$$

其中

$$\mathbf{A} = \left(v + \frac{1}{2}\right)^k, \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega_e + \omega_{e0} \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \vdots \end{pmatrix}_{m \times 1}, \quad \mathbf{E}' = \begin{pmatrix} E_{v1} + \delta E_{v1} \\ E_{v2} + \delta E_{v2} \\ E_{v3} + \delta E_{v3} \\ \vdots \\ E_{vm} + \delta E_{vm} \end{pmatrix}_{m \times 1}, \quad (3)$$

式中, $k = 0, 1, 2, \dots$; $m = 1, 2, 3, \dots$.

对于某分子电子态, 实验上往往能够测得精确的低激发态振动能级. 因此, 在实验测得的 n 个振动能级中选取 m 个能级代入 (2) 式, 可以得到 $N = C_n^m$ 组振动光谱常数, 再利用相应的物理判据 [15] 可选择一组最优的光谱常数和完全振动能级.

基于以上 VAM 方法获得的完全振动能级和振动光谱常数, 借助 RKR [19–21] 方法和部分实验转动光谱常数, 构建体系精确的势能曲线, 再通过求解如下体现了势能曲线与振转能级之间定量关系的薛定谔方程 [23] 得到体系的完全振转能级 [24]:

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2 \varphi_{v,J}(r)}{dr^2} + V_{v,J}(r) \varphi_{v,J}(r) = E_{v,J} \varphi_{v,J}(r), \quad (4)$$

(4) 式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h ($= 6.62606896 \times 10^{-34}$ J·s) 为普朗克常数; μ 为体系的有效质量, J 为转动量子数; r 为核间距; $V_{v,J}(r)$ 和 $\varphi_{v,J}(r)$ 分别为体系的势能函数、波函数. 将构建的 RKR 势能曲线代入 (4) 式, 借助 LEVEL 程序 [23], 即可解得特征值 $E_{v,J}$. 由于代入计算的势能曲线是完整的, 理论上求解得到的振转能 $E_{v,J}$ 可以描述分子全部的振转行为, 因此可以通过 $E_{v,J}$ 计算分子振动和转动对其宏观热力学的贡献.

根据量子统计系综理论 [25,26], 双原子分子的内部分配函数可表示为

$$Q_{v,J}(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{k_B T}\right), \quad (5)$$

式中, g_i 表示能级简并度; ε_i 为第 i 个能级; ε_0 为最低能级; 玻尔兹曼常数 $k_B = 1.380651 \times 10^{-23}$ J/K. 若不考虑核自旋相互作用, 分子的能量可用电子能量、振动能量和转动能量三部分来进行表示 [27–29]. 此时, 分子内部分配函数还可以表示为

$$Q_{v,J}(T) = \sigma \sum_n^{n_{\max}} (2 - \delta_{\Lambda,0})(2S+1) \sum_v^{v_{\max}} \sum_J^{J_{\max}} (2J+1) \times \exp\left(-hc \frac{E_{n,v,J} - \varepsilon_0}{k_B T}\right), \quad (6)$$

式中, σ 是对称因子 (同核分子取 $\sigma = 1/2$, 异核分子为 $\sigma = 1$); $(2 - \delta_{\Lambda,0})(2S+1)$ 表示电子简并度, Λ 是电子轨道角动量投影到核间轴上的量子数; S 是电子自旋角动量量子数; $(2J+1)$ 表示转动简并度; c 表示光速; $E_{n,v,J}$ 为量子态 (n, v, J) 的能量, 假定分子均处于基态, 那么 $E_{v,J}$ 即为基态分子的能量.

除分子内部运动外, 分子平动也会对其宏观热力学量产生影响. 当给定分子占据的空间体积 V 时, 还可以给出其平动配分函数为 [30]

$$Q_t(T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V. \quad (7)$$

联立 (6) 式和 (7) 式, 以及理想气体状态方程 $PV = n'RT$ (其中 n' 为摩尔数), 可以得到体系总的配分函数:

$$Q(T) = Q_{v,J}(T) \cdot Q_t(T) = \sum_v^{v_{\max}} \sum_J^{J_{\max}} (2J+1) \exp\left(-hc \frac{E_{n,v,J} - \varepsilon_0}{k_B T}\right) \times \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} RT (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 P}, \quad (8)$$

P 为压强; 普适气体常数 $R = 8.31441$ J/(mol·K).

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 :

$$C_m = N_A k_B \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T) \right], \quad (9)$$

其中 N_A ($= 6.022252 \times 10^{23}$ /mol) 是阿伏伽德罗常数.

上述方法通过构建精确的双原子分子势能曲线, 求解一维薛定谔方程, 使用得到的振转能级对体系的配分函数进行计算, 再结合量子统计系综理论, 对其宏观热力学量进行求解. 其关键在于, 通过构建精确的势能曲线求解获得了实验上难以测量的双原子分子完全振转能级, 使得可以直接计算分子的振转行为对其宏观热力学的贡献. 相对于前期工作中采用近似模型表征转动行为的计算方式, 物理模型得到了更合理的优化, 同时进一步提高了计算结果的精确度.

3 应用与讨论

SO 是人们熟知的双原子分子, 为大气主要污染物之一, 是一种短寿命的自由基中间体 [31], 同时也是重要的星际分子之一 [31–33]. 获得大气气体独特的热力学性质是高温混合气体 [29] 热力学模型的重要理论支撑, 可用于探索星际气体组成的关键信息. 本文从 SO 分子电子基态的实验振动能级和转动光谱常数出发, 采用一系列理论计算方法, 研究了 SO 宏观气体的摩尔热容.

首先, 根据 SO 分子 $X^3\Sigma^-$ (电子基态) 的 26 个实验振动能级^[34], 使用 VAM 方法计算了该体系的振动光谱常数和完全振动能级, 光谱常数列于表 1 中. 表 1 还列出了完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field, CASSCF); 单、双组态相互作用 (singles and doubles configuration interaction, CI-SD); 四阶 Møller-Plesset 微扰理论的单、双、四元替换 (the fourth order Møller-Plesset perturbation theory with single, double, and quadruple substitutions, MP4SDQ)^[35] 等三组不同方法和实验测量得到的振动光谱常数. 由表 1 可知, 实验及其他理论方法仅能获得两个振动光谱常数, 且理论值与实验值相差较大. VAM 方法所得光谱常数比其他几种理论方法的结果更为接近实验值.

表 1 不同方法所得 SO 分子电子基态的振动光谱常数 (单位: cm^{-1})

Table 1. Vibrational spectral constants of SO in the ground electronic state obtained by different methods (in cm^{-1}).

	ω_0	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	$\omega_e t_e$
实验 ^[34]		1148.19	6.12			
CASS- CF ^[35]		1161.80	6.50			
CI-SD ^[35]		1263.50	5.35			
MP4 SDQ ^[35]		1173.10	5.09			
VAM	0.75	1147.71	5.99	-1.55×10^{-2}	7.59×10^{-4}	-1.30×10^{-5}

然后结合 VAM 振动光谱常数和利用 B_v 实验值^[36] 拟合得到的 7 个转动光谱常数, 通过 RKR 方法得到了 SO 分子电子基态的势能曲线数据. 图 1 为本文获得的势能曲线和实验 RKR 势能曲线^[34] 的对比图. 由图 1 可以看出, 基于 VAM 和 RKR 方法构建的势能曲线不仅在短程区域与实验 RKR 吻合得很好, 还计算得到了 SO 分子长程区域的势能数据, 离解区域也很好地趋近实验离解能 $D_e^{\text{expt}} = 43792.00 \text{ cm}^{-1}$ ^[34].

通过 LEVEL 程序利用获得的势能曲线求解一维薛定谔方程, 得到了 SO 分子电子基态的完全振转能级, 构造获得了体系总的配分函数. 随后, 借助量子统计系综理论, 使用不同构造形式的配分函数分别计算了 300—6000 K 温度范围内 SO 气体的摩尔热容: 利用乘积近似模型计算得到的热容 $C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{v,\text{VAM}}^{\text{cal}}$ ^[18] (前者以实验振动能级作为振动贡献, 后者以 VAM 完全振动能级作为振动贡献;

转动部分均采用麦克劳林近似公式^[17]); 基于实验振转能级计算获得的热容 $C_{v,r,\text{RKR}}^{\text{cal}}$; 本文基于完全振转能级计算得到的热容, 由 $C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 表示.

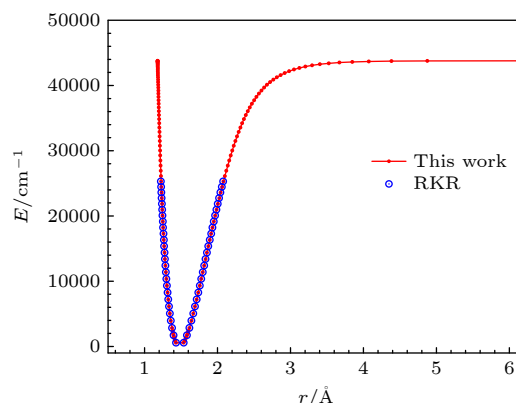


图 1 基于 VAM 和 RKR 方法构建的势能曲线与实验势能曲线的对比

Fig. 1. Comparisons of the potential energy curves constructed based on the VAM and RKR method with those experimentally.

表 2 中列出了上述四种理论模型计算值与实验热容 C_v^{expt} ^[37] 的误差, 分别用 $\Delta C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal}}$, $\Delta C_{v,\text{VAM}}^{\text{cal}}$, $\Delta C_{v,r,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 表示. 由表 2 可知, 在 300—6000 K 温度范围内, 几种理论模型预测值与实验热容值的平均误差分别为 2.896, 2.721, 2.363 和 2.084 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 采用完全振转能级所得结果与实验值的平均误差 $\Delta C_{\text{aver}}^{\text{This work}}$ 最小. 其中, $\Delta C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 表示基于实验振动能级通过近似模型计算的结果 $C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 与实验热容的误差, 对应的平均值和最大值 ($6.280 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 均高于其他理论模型的结果, 其原因是该方法不仅未考虑高振动能级的贡献, 还无法获得精确的振转信息进行热力学量的求解. 基于 VAM 完全振动能级采用近似模型计算的方法则包含了接近离解区的高能级振动能量, 所得热容整体更接近于实验值, 其误差 $\Delta C_{v,\text{VAM}}^{\text{cal}}$ 比 $\Delta C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 更小, 最大误差为 $5.273 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 小于 $C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 对应的最大误差 $6.280 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 由于 $C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{v,\text{VAM}}^{\text{cal}}$ 均是利用近似模型计算得到的热容, 构建配分函数时无法提供精确的转动信息来计算转动贡献, 对于获得精确的热容有一定的局限性. $C_{v,r,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 则是直接采用体系的振转能级构造配分函数计算的热容, 其计算值明显优于利用近似模型计算的结果. 通过对势能曲线求解薛定谔方程可获得体系的振转能级, 但受实验条件等原因的限制,

表 2 不同摩尔热容与实验值的误差 (单位: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)Table 2. Errors between different molar heat capacities and observed experimentally (in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

T/K	$C_v^{\text{expt a}}$	$\Delta C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal b}}$	$\Delta C_{v,\text{VAM}}^{\text{cal c}}$	$\Delta C_{v_r,\text{RKR}}^{\text{cal d}}$	$\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal e}}$
300	30.197	-0.025	-0.024	0.071	0.006
400	31.560	-0.041	-0.040	0.092	0.009
500	32.826	-0.057	-0.056	0.080	0.011
600	33.838	-0.073	-0.072	0.054	0.011
700	34.612	-0.088	-0.087	0.027	0.011
800	35.206	-0.108	-0.108	-0.001	0.005
900	35.672	-0.135	-0.136	-0.032	-0.008
1000	36.053	-0.177	-0.177	-0.071	-0.035
1100	36.379	-0.235	-0.235	-0.123	-0.079
1200	36.672	-0.313	-0.314	-0.192	-0.143
1300	36.946	-0.412	-0.413	-0.280	-0.228
1400	37.210	-0.532	-0.533	-0.386	-0.333
1500	37.469	-0.670	-0.670	-0.508	-0.455
1600	37.725	-0.822	-0.823	-0.645	-0.593
1700	37.980	-0.989	-0.989	-0.795	-0.743
1800	38.232	-1.163	-1.164	-0.952	-0.902
1900	38.482	-1.345	-1.346	-1.116	-1.068
2000	38.727	-1.530	-1.530	-1.282	-1.236
2100	38.967	-1.715	-1.716	-1.449	-1.404
2200	39.200	-1.899	-1.900	-1.614	-1.571
2300	39.425	-2.079	-2.079	-1.775	-1.733
2400	39.641	-2.254	-2.254	-1.929	-1.889
2500	39.847	-2.422	-2.421	-2.077	-2.038
2600	40.043	-2.582	-2.581	-2.217	-2.180
2700	40.229	-2.735	-2.733	-2.349	-2.313
2800	40.404	-2.879	-2.876	-2.472	-2.436
2900	40.568	-3.014	-3.009	-2.585	-2.549
3000	40.721	-3.140	-3.133	-2.689	-2.652
3100	40.864	-3.258	-3.248	-2.784	-2.746
3200	40.996	-3.367	-3.352	-2.869	-2.830
3300	41.119	-3.469	-3.449	-2.946	-2.904
3400	41.232	-3.562	-3.536	-3.015	-2.969
3500	41.336	-3.649	-3.615	-3.076	-3.025
3600	41.432	-3.729	-3.686	-3.130	-3.072
3700	41.520	-3.804	-3.749	-3.178	-3.111
3800	41.601	-3.874	-3.806	-3.220	-3.143
3900	41.676	-3.940	-3.857	-3.259	-3.168
4000	41.745	-4.002	-3.902	-3.293	-3.187
4100	41.810	-4.063	-3.943	-3.326	-3.202
4200	41.871	-4.122	-3.980	-3.356	-3.211
4300	41.929	-4.180	-4.014	-3.387	-3.217

表 2 (续) 不同摩尔热容与实验值的误差 (单位: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)Table 2 (continued). Errors between different molar heat capacities and observed experimentally (in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T/K	$C_v^{\text{expt a}}$	$\Delta C_{v,\text{RKR}}^{\text{cal b}}$	$\Delta C_{v,\text{VAM}}^{\text{cal c}}$	$\Delta C_{v_r,\text{RKR}}^{\text{cal d}}$	$\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal e}}$
4400	41.986	-4.241	-4.047	-3.419	-3.221
4500	42.042	-4.303	-4.079	-3.453	-3.224
4600	42.098	-4.367	-4.111	-3.490	-3.226
4700	42.156	-4.437	-4.144	-3.533	-3.229
4800	42.217	-4.512	-4.181	-3.581	-3.235
4900	42.282	-4.593	-4.221	-3.637	-3.244
5000	42.352	-4.682	-4.266	-3.702	-3.258
5100	42.429	-4.781	-4.318	-3.778	-3.279
5200	42.514	-4.891	-4.377	-3.865	-3.307
5300	42.608	-5.012	-4.445	-3.966	-3.344
5400	42.712	-5.146	-4.523	-4.080	-3.392
5500	42.829	-5.295	-4.614	-4.211	-3.453
5600	42.959	-5.459	-4.718	-4.359	-3.527
5700	43.104	-5.641	-4.837	-4.526	-3.617
5800	43.265	-5.841	-4.971	-4.714	-3.724
5900	43.444	-6.061	-5.123	-4.923	-3.849
6000	43.620	-6.280	-5.273	-5.133	-3.973
$\Delta C_{\text{aver}}^{\text{f}}$		2.896	2.721	2.363	2.084

注: a. 实验热容; b. 基于实验振动能级运用近似模型所得热容值与实验值的误差; c. 基于VAM完全振动能级运用近似模型所得热容值与实验值的误差; d. 基于实验振转能级所得热容值与实验值的误差; e. 基于完全振转能级所得热容值与实验值的误差; f. $\Delta C_{\text{aver}} = \frac{1}{w} \sum |C_m - C_{\text{expt}}|$, w 为参与计算的热容值个数.

文献 [34] 提供的实验 RKR 势能曲线包含的微观信息不完整, 仅包含短程区域数据, 因此, $C_{v_r,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 在高温区域的预测值与实验值的误差 $\Delta C_{v_r,\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 较大, 最大值达到了 $5.133 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 而本文采用构建的全程势能曲线获得体系的完全振转能级则弥补了实验 RKR 势能曲线的不足, 所得热容结果 $C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 在低温部分 (300—1100 K) 与实验热容符合得很好, 误差 $\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 保持在 10^{-3} — $10^{-2} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 精度范围之内, 且在计算的整个温度范围内, 误差上限仅为 $3.973 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 远小于其他几种理论值与实验值的误差, 说明 $C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 计算得到的宏观摩尔热容更为可靠.

图 2 为 SO 气体摩尔热容不同理论模型的计算值与实验值的误差随温度的变化. 温度越高, 分子的内部运动就越复杂, 对系统宏观热力学量的预测也就越困难. 由图 2 可以看出, 每种理论模型对

应的计算误差都呈现单调递增的趋势, 且均在 1000 K 左右急剧增长. 基于实验振动能级采用近似模型计算的结果 $C_{v, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 与实验值的误差 $\Delta C_{v, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 最大, 而基于完全振动能级计算的热容 $C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 与实验值的误差 $\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 最小. 其中, 采用近似模型计算的两组数据 $C_{v, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{v, \text{VAM}}^{\text{cal}}$ 在低温部分较为吻合, 说明高阶振动能级对系统温度较低时的热力学性质影响不大; 但当温度达到 3200 K 后, $C_{v, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 由于缺乏高振动能级贡献, 其与实验值的误差 $\Delta C_{v, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 陡然增大, 整体高于 $\Delta C_{v, \text{VAM}}^{\text{cal}}$, 即高阶振动能级对热容的贡献在较高温度区间内更为明显. 通过实验振转能级计算的热容结果 $C_{v, r, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 与实验值的误差 $\Delta C_{v, r, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 与基于完全振转能级的误差 $\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 在 300—3000 K 温度范围内也吻合较好; 随着温度的升高, 两者的差距变得愈加明显, $\Delta C_{v, r, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 开始明显大于 $\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$. 这是由于 $C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 利用 VAM 方法能得到完全振动信息的优势, 借助实验转动光谱常数构造的全程势能曲线, 获得完全振转能级进行热容求解, 所得结果优于利用实验 RKR 势能曲线计算的结果. 整体来看, 在 3500 K 之后, 基于 VAM 方法获得高能级信息计算的热容 ($C_{v, \text{VAM}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$) 相对于同一方法下仅包含有限能级信息的计算结果 ($C_{v, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{v, r, \text{RKR}}^{\text{cal}}$) 更为接近实验热容, 其与实验值的误差 $\Delta C_{v, \text{VAM}}^{\text{cal}}$ 和 $\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 随温度变化得更为平缓. 说明高能级信息对于气体分子的宏观摩尔热容具有重要的影响. 在整个温度范围内, 定性条件下, 运用振转能级的计算结果与实验值的误差 ($\Delta C_{\text{This work}}^{\text{cal}}$ 和 $\Delta C_{v, r, \text{RKR}}^{\text{cal}}$) 明显小于采用

乘积近似模型 ($\Delta C_{v, \text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $\Delta C_{v, \text{VAM}}^{\text{cal}}$) 的结果, 也体现了利用振转能级进行热容求解的优越性, 说明该方法能够较好的预测双原子分子的宏观摩尔热容.

4 结 论

本文基于课题组前期有关双原子分子配分函数的研究, 对转动部分贡献进行了改进, 计算获得了 SO 分子宏观气体的摩尔热容. 采用课题组建立的 VAM 方法, 借助实验上测得的 26 个精确的振动能级计算得到了可以表征完全振动能级的振动光谱常数. 再结合实验 B_v 值拟合得到的 7 个转动光谱常数反演获得了包含分子高激发态振转行为的全程势能曲线, 对其求解薛定谔方程得到了体系的完全振转能级, 最后通过量子统计系综理论计算了 SO 气体的宏观摩尔热容. 与其他理论模型所得结果作比较发现, 通过振转能级直接计算热容比采用乘积近似模型获得的结果更为接近实验值, 且采用完全振转能级比采用实验获得的有限振转能级获得了更优的结果. 本文的方法既包含了完整的微观行为信息, 又考虑了振转耦合效应, 计算结果较前期方法所得结果更接近实验值, 能较好还原双原子分子气体的宏观摩尔热容.

参考文献

- [1] McBride B J, Zehe M J, Gordon S 2002 *NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species* (Cleveland: National Aeronautics and Space Administration) p1
- [2] 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]
- [3] Gabriel V O, Luis A A H 2018 *Int. J. Quantum Chem.* **118** 1
- [4] Irwin A W 1988 *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **74** 145
- [5] Fischer J, Gamache R R, Goldman A, Rothman L S, Perrin A 2003 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **82** 401
- [6] Wu D L, Wan H J, Xie A D, Cheng X L, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7410 (in Chinese) [伍冬兰, 万慧军, 谢安东, 程新路, 杨向东 2009 物理学报 **58** 7410]
- [7] Jia C S, Zhang L H, Wang C W 2017 *Chem. Phys. Lett.* **667** 211
- [8] Maltsev M A, Kulikov A N, Morozov I V 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **774** 012023
- [9] Maltsev M A, Morozov I V, Osina E L 2019 *High Temp.* **57** 335
- [10] Ikot A N, Chukwuocha E O, Onyeaju M C, Onate C A, Ita B I, Udoh M E 2018 *Pramana-J. Phys.* **90** 22
- [11] Wang X X, Liu X, Zhang Q, Chen H S 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 103601 (in Chinese) [王小霞, 刘鑫, 张琼, 陈宏善 2017 物理学报 **66** 103601]

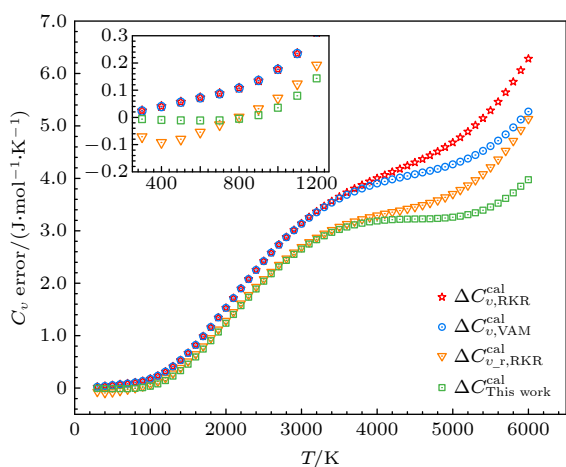


图 2 不同摩尔热容误差的比较

Fig. 2. Comparisons of the errors of different molar heat capacities.

- [12] Maltsev M A, Morozov I V, Osina E L 2019 *High Temp.* **57** 42
- [13] Horchani R, Jelassi H 2020 *Chem. Phys.* **532** 1
- [14] Zúñiga J, Bastida A, Requena A, Cerezo J 2021 *J. Phys. Chem. A* **125** 9226
- [15] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [16] Fu J, Fan Q C, Liu G Y, Li H D, Xu Y G, Fan Z X, Zhang Y 2017 *Comput. Theor. Chem.* **1115** 136
- [17] McDowell R S 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 356
- [18] Jian J, Lei J, Fan Q C, Fan Z X, Ma J, Fu J, Li H D, Xu Y G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 053301 (in Chinese) [蹇君, 雷娇, 樊群超, 范志祥, 马杰, 付佳, 李会东, 徐勇根 2020 *物理学报* **69** 053301]
- [19] Rydberg R 1932 *Z. Phys.* **73** 376
- [20] Klein V O 1932 *Z. Phys.* **76** 226
- [21] Rees A L G 1947 *Proc. Phys. Soc.* **59** 998
- [22] Pathria R K 1977 *Statistical Mechanics* (London: Pergamon Press) p100
- [23] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **186** 167
- [24] Li C L, Li Y C, Ji Z H, Qiu X B, Lai Y Z, Wei J L, Zhao Y T, Deng L H, Chen Y Q, Liu J J 2018 *Phys. Rev. A* **97** 062501
- [25] Laurendeau N M 2005 *Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications* (England: Cambridge University Press) p1
- [26] Huang K 1965 *Phys. Today* **18** 92
- [27] Babou Y, Rivière P, Perrin M Y, Soufiani A 2009 *Int. J. Thermophys.* **30** 416
- [28] Jaffe R L 1987 *AIAA 22nd Thermophysics Conference* (New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics) p1633
- [29] 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
- [30] Huber K P, Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p9
- [31] Zhu H, Xie D Q, Yan G S 1999 *Chem. J. Chin. Univ.* **20** 1910 (in Chinese) [朱华, 谢代前, 鄢国森 1999 *高等学校化学学报* **20** 1910]
- [32] James B B, Edward R L, Philip D H, Carleton J H 1987 *J. Mol. Spectrosc.* **124** 379
- [33] Gottlieb C A, Gottlieb E W, Litvak M M, Ball J A, Penfield H 1978 *Astrophys. J.* **219** 77
- [34] Clyne M A A, Mcdermid I S 1979 *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **75** 905
- [35] Peterson K A, Woods R C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 1876
- [36] Martin-Drumel M A, Hindle F, Mouret G, Cuisset A, Cernicharo J 2015 *Astrophys. J.* **799** 115
- [37] Chase M W 1998 *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph* (Vol. 9) (New York: National Institute of Standards and Technology Gaithersburg) p1726

Calculating macroscopic gas molar heat capacity of SO molecule based on rovibrational energy level^{*}

Wen Lin¹⁾ Fan Qun-Chao^{1)†} Jian Jun¹⁾ Fan Zhi-Xiang^{1)‡}

Li Hui-Dong¹⁾ Fu Jia¹⁾ Ma Jie²⁾ Xie Feng³⁾

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

2) (*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, College of Physics and Electronics Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

3) (*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 8 December 2021; revised manuscript received 21 April 2022)

Abstract

Sulfur oxide (SO) is a kind of well-known diatomic molecule which becomes one of the major pollutants in the atmosphere. Control of the heat capacity of SO molecule is of great significance for elucidating its macroscopic evolution process. In the research of macroscopic systems composed of many particles as well as several matters, it is an important approach to obtain macroscopic thermodynamic quantities of the system by constructing a partition function from the microscopic information of molecule. For diatomic molecules in a certain electronic state, the partition function can directly be obtained by calculating the rovibrational energy of the system to acquire the macroscopic molar heat capacities.

In this work, the contribution of rotational behavior to molar heat capacity is further considered. The potential energy function for the ground electronic state of SO is constructed by the variational algebraic method (VAM) and RKR (Rydberg-Klein-Rees) method, in which the former one can determine the complete vibrational energy levels of an electronic state of a molecule. The rovibrational energy level of the system is obtained by analytical solution, and then the molar heat capacity of SO macroscopic gas in the temperature range of 300–6000 K is calculated by quantum statistical ensemble theory. The above calculation depends only on the experimental vibrational energy, experimental rotational spectral constant and the dissociation energy of SO molecule. Fortunately, through comparison between theoretical calculation results and experimental data, we find that the molar heat capacity of gaseous SO molecule can be well predicted by employing the full set of rovibrational energy to describe the internal vibration and rotation of SO molecule. The idea of calculating the molar heat capacity by using the full set of rovibrational energy makes up for the shortcomings of previous work where molar heat capacity is calculated by using the approximate model characterizing the molecular rotational behavior, and also provides a new research paradigm for solving macro thermodynamic quantities based on micro statistical processes.

Keywords: SO, variational algebraic method, rovibrational energies, molar heat capacities

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

DOI: 10.7498/aps.71.20212273

^{*} Project supported by the Fund for the Program of Science and Technology of Sichuan Province of China (Grant No. 2021ZYD0050), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61722507, 11904295), and the Open Research Fund Program of the Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, China (Grant No. KF2020003).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: fanzhixiang235@126.com

基于SO分子振转能级计算其宏观气体摩尔热容

文琳 樊群超 蹇君 范志祥 李会东 付佳 马杰 谢锋

Calculating macroscopic gas molar heat capacity of SO molecule based on rovibrational energy level

Wen Lin Fan Qun-Chao Jian Jun Fan Zhi-Xiang Li Hui-Dong Fu Jia Ma Jie Xie Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 175101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212273

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212273>

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>

CO分子四个电子态的振转谱:两种效应修正方法的比较

Rovibrational spectrum calculations of four electronic states in carbon monoxide molecule: Comparison of two effect correction methods

物理学报. 2018, 67(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181469>

${}^7\text{Li}_2^{(0, \pm 1)}$ 分子体系基态振-转能级的全电子计算

All-electron calculation of ground state vibration-rotation energy levels of ${}^7\text{Li}_2^{(0, \pm 1)}$ molecular systems

物理学报. 2019, 68(11): 113102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190359>

$\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 的势能曲线、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合理论研究

Accurate theoretical study of potential energy curves, spectroscopic parameters, vibrational energy levels and spin-orbit coupling interaction on $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ ion

物理学报. 2021, 70(15): 153301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210450>

磁场中HD分子振转跃迁的超精细结构

Hyperfine structure of ro-vibrational transition of HD in magnetic field

物理学报. 2021, 70(17): 170301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210512>

基于宏观方程数值本构关系的气体动理论加速收敛方法

Method of accelerating convergence for gas kinetic algorithm based on digital constitutive relation of macroscopic equations

物理学报. 2020, 69(20): 204702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200602>