

NO 分子宏观气体热力学性质的理论研究*

蹇君¹⁾ 雷娇¹⁾ 樊群超^{1)†} 范志祥^{1)‡} 马杰²⁾
付佳¹⁾ 李会东¹⁾ 徐勇根¹⁾

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

(2019年11月11日收到; 2019年12月26日收到修改稿)

采用量子统计系综理论, 研究了基态 NO 分子宏观气体摩尔熵、摩尔内能、摩尔热容等热力学性质. 首先应用课题组前期建立的变分代数法 (variational algebraic method, VAM) 计算获得了基态 NO 分子的完全振动能级, 得到的 VAM 振动能级作为振动部分, 结合欧拉-麦克劳林渐进展开公式的转动贡献, 应用于经典的热力学与统计物理公式中, 从而计算得到了 1000—5000 K 温度范围内 NO 宏观气体的摩尔内能、摩尔熵和摩尔热容. 将不同方法计算得到的摩尔热容结果分别与实验值进行比较, 结果表明基于 VAM 完全振动能级获得的结果优于其他方法获得的理论结果. 振动部分采用谐振子模型对无限能级求和计算热力学性质的方法有一定的局限性, 应当使用有限的完全振动能级进行统计求和.

关键词: NO, 变分代数法, 振动能级, 热力学性质

PACS: 33.20.-t, 33.15.Mt, 33.20.Tp, 05.70.-a

DOI: 10.7498/aps.69.20191723

1 引言

在行星大气中扮演重要角色的 NO 气体是造成酸雨、光化学烟雾和臭氧层破坏等大气污染的主要成份之一^[1-3], 且 NO 的分子结构与性质在生物、原子分子物理和药物学等领域一直受到人们的广泛关注^[4-9]. 近年来, NO 气体宏观热力学性质也成为了人们感兴趣的研究课题之一. 早在 1987 年, Jaffe^[10] 将内能划分为振动、转动和电子贡献计算了 NO 气体的热容, 并通过这些热容数据计算了气体混合物 (含 NO) 的热力学温度和焓. 2005 年, Capitelli 等^[11] 获得了与火星大气相关的 NO, NO₂, N₂O 等成份的热力学性质, 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. 2009 年, Babou 等^[12] 在多温度模型框架下, 采用双温度分区计算了 NO 分子在高温和非平衡介质中的热力学函数、配分函数、平均能量和旋转比热. 2012 年, 邓伦华等^[13] 利用光外差-浓度调制吸收光谱技术测量了 NO 分子在 12530—12850 cm⁻¹ 波段的吸收光谱, 在该波段内标识出了 324 条跃迁谱线, 随后采用标准的 $^4\Sigma^- - ^4\Pi_i$ 哈密顿量模型并借助最小二乘法拟合其中的 267 条谱线, 获得了体系的主要分子常数和精细结构分子常数.

基于统计物理学的微观振动信息人们也能得到与双原子分子振动相关的宏观热力学量^[14]. 对于 NO 分子微观振动信息的理论研究主要基于 1950 年 Huber 和 Herzberg^[15] 建立的计算双原子

* 四川省杰出青年学术与技术带头人计划 (批准号: 2019JDJQ0050, 2019JDJQ0051)、国家自然科学基金 (批准号: 61722507, 11904295, 11605143) 和量子光学与光量子国家重点实验室开放基金 (批准号: KF201811) 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

分子振动能级表达式. 早在 1975 年, Billingsley^[16] 便采用优化价态构型多构型自洽场方法得到了基态 NO 分子的电子偶极矩函数和势能曲线. 2006 年, Reddy 等^[17] 依靠实验技术用改进的 RKR (Rydberg-Klein-Rees) 方法构建了基态 NO 和 NO⁺ 的势能曲线, 并采用五参数 (Hulbert-Hirschfelder, H-H) 函数拟合获得了这些电子态的离解能. 2018 年, Qin 等^[18] 使用 RKR 方法获得了 NO 分子低阶电子态的势能曲线, 利用该势能曲线通过求解薛定谔方程确定了振动能级, 计算了 NO 分子平衡和非平衡状态的热力学性质.

以上研究为了解 NO 分子电子态的势能曲线和振动信息做出了巨大贡献. 然而, 实验上现阶段的光谱测量技术一般只能获得体系低激发振量子态的物理信息, 对于大多数 NO 分子电子激发态而言, 高激发振量子态尤其是处于离解区的数据却很难得到. 由于这一客观事实的存在, 人们通常采用简单的谐振子模型 (simple harmonic oscillator model, SHO) 来计算体系的微观振动信息, 再借助量子统计系综理论来获得系统的宏观热力学量. 如此以来, 用 SHO 模型计算得到的一部分实际上不存在的虚高能级也参与了统计计算, 从而导致最终的热力学计算结果往往出现较大误差. 为了获得 NO 分子电子态可靠的完全振动能级从而进一步研究其微观振动对宏观热力学性质的影响, 本文基于课题组前期建立的变分代数法 (variational algebraic method, VAM) 和能精确计算分子离解能的新解析表达式^[19], 研究获得了基态 NO 分子的完全振动能级, 随后采用量子统计系综理论^[14] 计算了 NO 分子的热力学性质, 并将计算获得的理论结果与实验数据进行了分析和比较.

2 理论与方法

量子统计系综理论的重要基础是获取系统正确的配分函数, 再将摩尔内能、摩尔熵、摩尔振动热容表示为含有配分函数的表达形式, 从而确定系统的全部热力学性质^[14]. 基态的 NO 分子在不考虑电子、振动和转动的相互作用时可由乘积近似模型得到其配分函数^[20]:

$$Q(T) = Q_n(T)Q_e(T)Q_v(T)Q_r(T), \quad (1)$$

式中, T 为系统的开氏温度, $Q_n(T)$, $Q_e(T)$, $Q_v(T)$, $Q_r(T)$ 分别表示核配分函数、电子配分函数、振动

配分函数以及转动配分函数. 电子配分函数为

$$Q_e(T) = \sum_i g_e(i) e^{-c_2 \cdot E_e(i)/T}, \quad (2)$$

式中, $g_e(i)$ 表示电子能级 i 的简并度, c_2 是第二辐射常数, $E_e(i)$ 表示第 i 个电子能级能量, 通常取基态能量 $E_e = 0$. 另外, 本文中的 NO 为异核双原子分子, 其核配分函数等于原子核基态的简并度 $d_s = 1$. 故 NO 的配分函数 $Q(T)$ 可表示为

$$Q(T) = Q_v(T)Q_r(T). \quad (3)$$

采用正则量子系综, 体系的振动配分函数可定义为

$$Q_v(T) = \sum_{v=0}^{v_{\max}} g_v e^{-\beta E_v}, \quad (4)$$

式中, g_v 表示能级的简并度, 此处 $g_v = 1$, E_v 是分子内部的振动能级, $\beta = 1/(kT)$, 玻尔兹曼常数 $k = 1.380062 \times 10^{-23}$ J/K.

由于 NO 具有两个电子的双重分裂影响, 其转动配分函数是 ${}^2\Pi_{1/2}$ 与 ${}^2\Pi_{3/2}$ 两个电子态的和^[21], 可表示为

$$Q_r(T) = \sum_{\text{all states } i} g_i e^{-hcE_i/(kT)}, \quad (5)$$

式中, g_i 表示能级的简并度, h 为普朗克常数, c 为光速, 再根据 McDowell 建立的解析公式^[22], NO 的转动配分函数可表示为

$$Q_r(T) = \sum_{J=0} (2J+1) e^{-\frac{hc}{kT} E_r}, \quad (6)$$

其中 E_r 是转动能量, 由转动光谱常数 B 和转动量子数 J 决定:

$$E_r = BJ(J+1). \quad (7)$$

将欧拉-麦克劳林公式应用于 (6) 式可以等价于如下的渐进的展开式^[22]:

$$Q_r(T) \sim \frac{T}{\Theta_r} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^3 \right]. \quad (8)$$

(8) 式中 $\Theta_r = hcB/k$, NO 的转动光谱常数 $B = 1.70488847 \text{ cm}^{-1}$ ^[23].

对于常见的双原子分子组成的宏观系统, 内能是系统能量在所有微观状态上的平均值, 摩尔内能可表示为

$$U = N_A k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T), \quad (9)$$

(9) 式中 N_A 为阿伏伽德罗常数. 统计系统的摩尔熵

表示为

$$S = N_A k \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q(T)) \right]. \quad (10)$$

统计物理中可观测的物理量是摩尔热容, 可表示为

$$C_m = N_A k \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T) \right]. \quad (11)$$

根据上述公式通过对系统的所有能级求和可计算得到宏观热力学量. 然而, 由于实验条件的限制, 对于大多数双核体系很难获得其电子态包含高激发态在内的完全振动能级, 因此, 人们通常采用简单谐振子模型 (SHO) 来描述振动运动对无限个振动能级进行求和获得热力学性质, 等同于认为最大振动量子数 $v_{\max} \rightarrow \infty$, 得到配分函数的解析形式:

$$Q_{\text{SHO}}^{\text{cal}}(T) = Q_v^{\text{SHO}}(T) Q_r(T) = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_e / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_e}} Q_r(T), \quad (12)$$

其中 $Q_v^{\text{SHO}}(T)$ 表示谐振子模型的振动配分函数, $\hbar = h/(2\pi)$, ω_e 为光谱常数, 通过 (12) 式可得到相关的热力学量的解析解. 实际上, 真实双原子分子各电子态的最大振动量子数 v_{\max} 并非是无穷大的, 且 (12) 式对高于离解能实际上不存在的虚高能级进行统计求和也是不合理的, 因此不应采用简单谐振子模型来计算宏观系统的热力学性质.

为了获得某分子电子态的完全振动能级, 孙卫国课题组在前期的研究工作中提出了变分代数方法 (VAM), 该方法的建立是根据 Born-Oppenheimer 近似, 利用二阶微扰理论求解薛定谔方程, 获得如下双原子分子体系振动能级的表达式^[24]:

$$\begin{aligned} E_v = & \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0}) \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \\ & + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 \\ & + \omega_e t_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^5 + \omega_e s_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^6 \\ & + \omega_e r_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^7 + \dots, \end{aligned} \quad (13)$$

其中 $(\omega_0, \omega_e, \omega_{e0}, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \dots)$ 是双原子分子的振动光谱常数, v 是振动量子数, E_v 是振动能级. 为了抵消实验上可能出现的测量误差, 在每个能级节点上添加了一个微小变分项 δE_{vi} ^[19], 并将 (13) 式改写为

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{E} + \delta\mathbf{E} = \mathbf{E}', \quad (14)$$

其中 \mathbf{A} 为系数矩阵, \mathbf{X} 为双核分子光谱常数, \mathbf{E} 为振动能级, 分别为

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{vk} = & \left(v + \frac{1}{2} \right)^k, \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \vdots \end{pmatrix}_{m \times 1}, \\ \mathbf{E} = & \begin{pmatrix} E_{v_1} + \delta E_{v_1} \\ E_{v_2} + \delta E_{v_2} \\ E_{v_3} + \delta E_{v_3} \\ \vdots \\ E_{v_m} + \delta E_{v_m} \end{pmatrix}_{m \times 1}, \end{aligned} \quad (15)$$

其中 $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$. 随着光谱实验装置的不断改进, 实验上产生的误差不会太大, 有约束条件

$$\delta E_{v_i} \rightarrow 0. \quad (16)$$

对于某双原子分子电子态, 只需从该电子态已测量获得的 n 个有限实验振动能级数据中选取 m 个能级, 由于不同分子的不同电子态的物理性质不同, 能级的展开形式应该存在一定的差异性, 因此贡献项的个数选择也有所不同, 根据不同电子态的能级性质自由选取贡献项的个数 (即 $m = 3, 4, 5, \dots$) 代入 (14) 式中进行数值计算, 就可获得 $N = C_n^m$ 组振动光谱常数 $(\omega_0, \omega'_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \dots)$. 再利用以下的物理判据选出一组最佳的振动光谱常数 X' :

$$\left. \frac{dE_v}{dv} \right|_{v=v_{\max}} = 0, \quad (17)$$

$$\Delta E_{v_{\max}, v_{\max-1}} = E_{v_{\max}} - E_{v_{\max-1}} \rightarrow \text{small enough}, \quad (18)$$

$$D_e^{\text{exp}} - E_{v_{\max}} \rightarrow \text{small enough}, \quad (19)$$

$$\Delta E(\text{exp, cal}) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v,\text{exp}} - E_{v,\text{cal}}|^2} \rightarrow 0, \quad (20)$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{v_{\max}} + \frac{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max-1}}^2}{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max-2}} - \Delta E_{v_{\max}, v_{\max-1}}}, \quad (21)$$

$$E_{v_{\max}} < D_e^{\text{cal}} \leq D_e^{\text{exp}}, \quad (22)$$

$$0 < \text{Error} = \frac{D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{cal}}}{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max-1}}} \leq 1. \quad (23)$$

(17)—(20) 式是振动收敛条件, (21) 式是 VAM 方法给出的离解能计算公式, (22) 式表示计算出的振动能级正确收敛于离解能, 得到最优的一组振动光谱常数后, 将其代入振动能级的精确表达式 (13) 式中, 就能够对体系未知的振动能级进行预

测. (17)—(23) 式中, “exp”表示实验已有的数据, “cal”表示 VAM 计算获得的数据, D_e 表示体系的离解能, D_e^{cal} 表示用最高的三个振动能级代入 (21) 式计算得到的离解能.

综上所述, 对于基态 NO 分子, 加入微小的变分项抵消实验振动能级误差并利用代数方法求解其完全振动能级 $\{E_v^{\text{VAM}}\}$ 和离解能 D_e^{cal} 的方法称为变分代数法 (VAM). 获得的 VAM 振动配分函数则为 $Q_v^{\text{VAM}}(T)$, 因此 (11) 式中的摩尔热容量表示为

$$C_{\text{VAM}}^{\text{cal}} = N_A k \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln [Q_v^{\text{VAM}}(T) Q_r(T)] \right). \quad (24)$$

相似地, 将 (24) 式中的 $Q_v^{\text{VAM}}(T)$ 替换成 $Q_v^{\text{RKR}}(T)$, $Q_v^{\text{MCSCF}}(T)$, $Q_v^{\text{SHO}}(T)$ 则可以获得 RKR 热容值 $C_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$, 偶极子的多构型自洽场 (multi-configuration self-consistent-field calculation of the dipole moment function, MCSCF) 热容值 $C_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$ 和谐振子热容值 $C_{\text{SHO}}^{\text{cal}}$.

如此一来, 用 VAM 方法求得的热力学量的具体表现形式就不同于谐振子模型无穷项求和的形式, 减小了对实际上不存在的虚高能级进行统计求和带来的误差.

3 应用与讨论

首先应用 VAM 方法计算了基态 NO 分子的完全振动能级. 表 1 列出了基态 NO 分子 VAM 完全振动能级 $\{E_v^{\text{VAM}}\}$ 并计算了相对于实验上获得的有限精确振动能级 $\{E_v^{\text{exp}}\}$ 的绝对误差. 如表 1 所列, VAM 方法选出了 6 条 ($v = 0, 1, 3, 5, 6, 7$) 最能反映基态 NO 分子振动行为的实验振动能级 (黑体标出). 利用这 6 条数据计算得到了收敛于离解能的完全振动能级, 并且在低激发振动能级区域与实验振动能级符合得很好. 表 1 还列出了 MCSCF 方法得到的振动能级 [16] 及其与实验振动能级的绝对误差.

将 VAM 方法和 MCSCF 方法计算的振动能级与实验能级进行比较, VAM 的误差明显小于 MCSCF 的误差. 在实验上获得的有限精确振动能级区域, 除振动量子数为 2 的能级外, VAM 振动能级与实验值的误差均在 $[-0.2, 0.067] \text{ cm}^{-1}$ 范围内. 振动量子数为 2 的能级误差很大, 实验上获得的数据为 4627.300 cm^{-1} , VAM 计算值为

4672.274 cm^{-1} , MCSCF 的计算值为 4672.000 cm^{-1} , 两种方法误差均达到 45 cm^{-1} 左右. 王建坤等 [25] 用多组态相互作用理论 (multireference configuration interaction, MRCI) 以 cc-pVDZ 为基组得到的理论计算结果也在 4672 cm^{-1} 附近. 更直观地, 从图 1 可以看出, 使用 (18) 式和 (19) 式来判断 VAM 振动能级的数值结果在其离解区的收敛性是可靠的.

获得基态 NO 分子精确的完全振动能级后, 根据量子统计系综理论计算了 1000—5000 K 温度范围内 NO 分子气体系统摩尔内能、摩尔熵和摩尔热容. 在高温低压气体条件下, 系统处于理想气体状态, 去掉分子热运动的热容量, 剩余分子振动和转动对应热容量 $C_{\text{exp}} = C_p^{\text{exp}} - R - 3R/2 = C_p^{\text{exp}} - 5R/2$, 其中普适气体常数 $R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 采用 Chase [26] 得到的 NO 分子气体定压摩尔热容量的实验数据与理论计算结果进行比较. 表 2 和表 3 列出了量子统计系综理论在考虑不同振动配分函数贡献 ($Q_v^{\text{RKR}}(T)$, $Q_v^{\text{MCSCF}}(T)$, $Q_v^{\text{SHO}}(T)$, $Q_v^{\text{VAM}}(T)$) 条件下计算得到的内能和熵.

内能、熵、热容均是重要的热力学参数, 但在实验中常常测定的是热容的值 C_{exp} . 在表 4 中将得到的热容 $C_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$ 与实验测量的热容 C_{exp} 进行比较, 在 1200 K 时与实验值的相对误差仅为 1.16%. 在整个温度区间范围内, 虽然相对误差随着温度的升高而增大, 但是最大值仅为 2.36%, 小于采用其他方法计算的误差.

表 4 还列出了 $C_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$, $C_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{\text{SHO}}^{\text{cal}}$ 以及这些结果与实验测量的热容 C_{exp} 的相对误差. 由表 4 知, 仅将实验获得的 8 个振动能级进行统计求和计算热容 $C_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 时, 由于大量缺乏高阶振动能级对系统的统计贡献, 热容结果总是小于实验测得的结果, 且与实验值的误差随着温度的升高而增大, 在 5000 K 时与实验值的相对误差达到了 3.37%. 将 MCSCF 振动能级用于统计公式计算热容 $C_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$ 时, 其参与计算的最高振动能级能量为 29023.2 cm^{-1} , 仅达到离解能的 55.65%, 仍然缺乏高阶振动能级对热容的贡献. 因此其结果与实验值的误差还是很大, 相对误差达到了 3.38%. 而简单谐振子模型对实际上不存在的虚高能级进行统计求和, 偏离了物理事实, 计算得到的热容误差与实验值相比误差最大. 其相对误差最小时也有 6.85%, 远大于使用 VAM 完全振动能级计算的热容与实验测得的热容值的误差. 说明简单谐振子模型对无限能级求和方法对求解宏观气体系统的热力学性质有一定的局

表 1 基态 NO 分子不同振动能级间的比较 (单位: cm^{-1})
Table 1. Comparison of different vibrational levels of NO in the ground state (in cm^{-1}).

v	E_v^{exp} [17]	E_v^{MCSCF} [16]	E_v^{VAM}	$E_v^{\text{exp}} - E_v^{\text{MCSCF}}$	$E_v^{\text{exp}} - E_v^{\text{VAM}}$	v	E_v^{VAM}
0	948.50	948.60	948.50	-0.10	0	26	40240.70
1	2824.50	2824.60	2824.50	-0.10	0	27	41310.84
2	4627.30	4672.40	4672.27	-45.10	-44.97	28	42340.94
3	6491.90	6492.10	6491.90	-0.20	0	29	43329.70
4	8283.50	8283.90	8283.43	-0.40	0.07	30	44275.74
5	10046.90	10047.80	10046.90	-0.90	0	31	45177.59
6	11782.30	11783.70	11782.30	-1.40	0	32	46033.69
7	13489.40	13491.70	13489.60	-2.30	-0.20	33	46842.41
8		15171.80	15168.73			34	47602.00
9		16823.90	16819.60			35	48310.62
10		18448.00	18442.06			36	48966.35
11		20044.00	20035.93			37	49567.15
12		21611.80	21600.99			38	50110.90
13		23151.30	23136.97			39	50595.35
14		24662.40	24643.56			40	51018.15
15		26144.80	26120.38			41	51376.86
16		27598.50	27567.04			42	51668.92
17		29023.20	28983.04			43	51891.64
18			30367.88			44	52042.23
19			31720.95				
20			33041.62				
21			34329.18				
22			35582.84				
23			36801.78				
24			37985.07				
25			39131.73				
D_e^{exp}	52155.68					D_e^{cal}	52155.68

注: E_v^{VAM} 中表示VAM计算所需的已知实验振动能级用黑体标出。

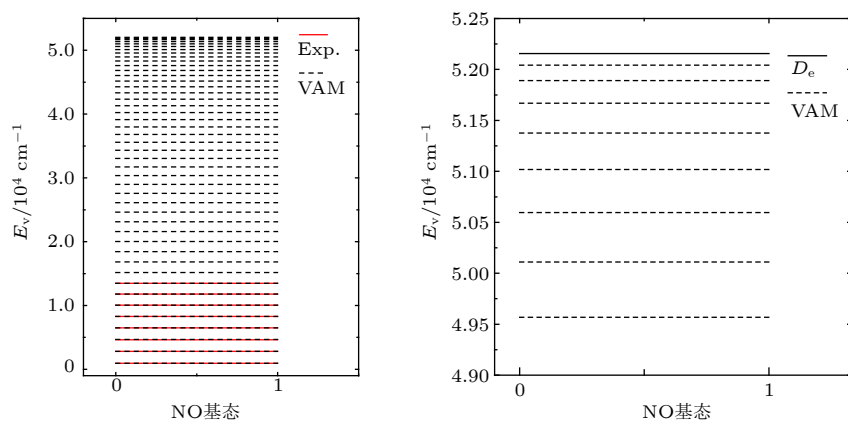


图 1 VAM 完全振动能级和实验能级的对比图

Fig. 1. Comparison between the VAM full vibrational energies and experimental ones.

表 2 使用 RKR, MCSCF, SHO 和 VAM 振动能级计算的摩尔内能 (单位: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 2. Calculated molar internal energy using RKR, MCSCF, SHO, and VAM vibrational energies as the vibrational contributions, respectively (in $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

T/K	$U_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$	$U_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$	$U_{\text{SHO}}^{\text{cal}}$	$U_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$
1000	21.28	21.28	21.27	21.28
1100	22.61	22.61	22.59	22.61
1200	23.98	23.99	23.95	23.98
1300	25.39	25.40	25.34	25.39
1400	26.84	26.84	26.77	26.84
1500	28.31	28.31	28.23	28.31
1600	29.80	29.80	29.70	29.80
1700	31.31	31.31	31.20	31.31
1800	32.84	32.84	32.71	32.84
1900	34.38	34.39	34.24	34.38
2000	35.94	35.94	35.77	35.94
2100	37.51	37.51	37.32	37.51
2200	39.09	39.09	38.88	39.09
2300	40.68	40.68	40.45	40.68
2400	42.28	42.28	42.03	42.28
2500	43.89	43.89	43.61	43.89
2600	45.50	45.50	45.19	45.50
2700	47.12	47.12	46.79	47.12
2800	48.75	48.75	48.38	48.75
2900	50.38	50.38	49.99	50.38
3000	52.01	52.01	51.59	52.01
3100	53.66	53.65	53.20	53.66
3200	55.30	55.30	54.81	55.30
3300	56.95	56.95	56.43	56.95
3400	58.60	58.60	58.05	58.60
3500	60.26	60.26	59.67	60.26
3600	61.92	61.92	61.29	61.92
3700	63.58	63.58	62.91	63.59
3800	65.25	65.24	64.54	65.25
3900	66.91	66.91	66.17	66.92
4000	68.58	68.58	67.80	68.60
4100	70.26	70.25	69.43	70.27
4200	71.93	71.93	71.07	71.95
4300	73.61	73.61	72.70	73.63
4400	75.29	75.28	74.34	75.32
4500	76.97	76.96	75.97	77.01
4600	78.65	78.64	77.61	78.69
4700	80.33	80.32	79.25	80.39
4800	82.01	82.01	80.89	82.08
4900	83.69	83.69	82.53	83.78
5000	85.38	85.37	84.17	85.48

表 3 使用 RKR, MCSCF, SHO 和 VAM 振动能级计算的摩尔熵 (单位: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 3. Calculated molar entropy using RKR, MCSCF, SHO, and VAM vibrational energies as the vibrational contributions, respectively (in $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

T/K	$S_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$	$S_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$	$S_{\text{SHO}}^{\text{cal}}$	$S_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$
1000	60.50	60.50	60.42	60.50
1100	61.76	61.76	61.67	61.76
1200	62.96	62.96	62.86	62.96
1300	64.09	64.09	63.97	64.09
1400	65.16	65.16	65.03	65.16
1500	66.17	66.17	66.03	66.17
1600	67.13	67.13	66.99	67.13
1700	68.05	68.05	67.89	68.05
1800	68.92	68.92	68.76	68.92
1900	69.76	69.76	69.58	69.76
2000	70.56	70.56	70.37	70.56
2100	71.32	71.32	71.13	71.32
2200	72.06	72.06	71.85	72.06
2300	72.77	72.77	72.55	72.77
2400	73.45	73.45	73.22	73.45
2500	74.10	74.10	73.87	74.10
2600	74.73	74.73	74.49	74.73
2700	75.35	75.35	75.09	75.35
2800	75.94	75.94	75.67	75.94
2900	76.51	76.51	76.23	76.51
3000	77.06	77.06	76.78	77.06
3100	77.60	77.60	77.30	77.60
3200	78.12	78.12	77.82	78.12
3300	78.63	78.63	78.31	78.63
3400	79.12	79.12	78.80	79.13
3500	79.60	79.60	79.27	79.61
3600	80.07	80.07	79.72	80.07
3700	80.53	80.53	80.17	80.53
3800	80.97	80.97	80.60	80.97
3900	81.41	81.40	81.03	81.41
4000	81.83	81.83	81.44	81.83
4100	82.24	82.24	81.84	82.25
4200	82.65	82.64	82.24	82.65
4300	83.04	83.04	82.62	83.05
4400	83.43	83.42	83.00	83.43
4500	83.80	83.80	83.36	83.81
4600	84.17	84.17	83.72	84.18
4700	84.53	84.53	84.08	84.55
4800	84.89	84.89	84.42	84.90
4900	85.24	85.23	84.76	85.25
5000	85.58	85.57	85.09	85.60

表 4 不同摩尔热容及其与实验值的相对误差 (单位: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 Table 4. Comparisons of different molar capacities with observed experimental C_{exp} (in $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

T/K	C_{exp}	$C_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$	$C_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$	$C_{\text{SHO}}^{\text{cal}}$	$C_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$	$\delta_{\text{RKR}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{MCSCF}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{SHO}}^{\text{c}}$	$\delta_{\text{VAM}}^{\text{d}}$
1000	13.20	13.04	13.04	10.72	13.04	1.22%	1.22%	18.82%	1.22%
1100	13.68	13.52	13.52	11.24	13.52	1.18%	1.18%	17.85%	1.18%
1200	14.09	13.93	13.93	11.73	13.93	1.16%	1.16%	16.77%	1.16%
1300	14.44	14.27	14.27	12.17	14.27	1.17%	1.17%	15.69%	1.17%
1400	14.74	14.56	14.56	12.58	14.56	1.19%	1.19%	14.66%	1.19%
1500	14.99	14.81	14.81	12.94	14.81	1.21%	1.21%	13.70%	1.21%
1600	15.22	15.03	15.03	13.26	15.03	1.23%	1.23%	12.83%	1.23%
1700	15.41	15.22	15.21	13.55	15.22	1.26%	1.26%	12.04%	1.26%
1800	15.58	15.38	15.38	13.81	15.38	1.29%	1.29%	11.35%	1.29%
1900	15.73	15.52	15.52	14.04	15.52	1.33%	1.33%	10.73%	1.33%
2000	15.86	15.65	15.64	14.25	15.65	1.36%	1.37%	10.18%	1.36%
2100	15.98	15.76	15.76	14.43	15.76	1.41%	1.41%	9.71%	1.41%
2200	16.09	15.86	15.86	14.59	15.86	1.45%	1.45%	9.29%	1.45%
2300	16.18	15.95	15.94	14.74	15.95	1.48%	1.49%	8.92%	1.48%
2400	16.27	16.03	16.03	14.88	16.03	1.52%	1.53%	8.59%	1.52%
2500	16.35	16.10	16.10	15.00	16.10	1.56%	1.57%	8.31%	1.56%
2600	16.43	16.17	16.17	15.10	16.17	1.61%	1.61%	8.07%	1.61%
2700	16.50	16.23	16.23	15.20	16.23	1.65%	1.65%	7.85%	1.65%
2800	16.56	16.28	16.28	15.29	16.28	1.69%	1.70%	7.67%	1.69%
2900	16.62	16.34	16.33	15.38	16.34	1.74%	1.74%	7.51%	1.73%
3000	16.68	16.38	16.38	15.45	16.39	1.77%	1.78%	7.37%	1.77%
3100	16.73	16.43	16.43	15.52	16.43	1.82%	1.83%	7.25%	1.80%
3200	16.78	16.47	16.47	15.58	16.47	1.87%	1.88%	7.16%	1.85%
3300	16.83	16.51	16.51	15.64	16.51	1.91%	1.92%	7.08%	1.88%
3400	16.88	16.55	16.54	15.69	16.55	1.96%	1.97%	7.01%	1.92%
3500	16.92	16.58	16.58	15.74	16.59	2.01%	2.02%	6.96%	1.95%
3600	16.96	16.61	16.61	15.79	16.62	2.06%	2.07%	6.91%	1.99%
3700	17.00	16.64	16.64	15.83	16.66	2.12%	2.13%	6.89%	2.03%
3800	17.04	16.67	16.67	15.87	16.69	2.18%	2.19%	6.86%	2.06%
3900	17.08	16.69	16.69	15.91	16.72	2.24%	2.25%	6.85%	2.09%
4000	17.11	16.72	16.71	15.94	16.75	2.31%	2.32%	6.85%	2.13%
4100	17.15	16.74	16.74	15.97	16.78	2.38%	2.40%	6.86%	2.16%
4200	17.18	16.76	16.75	16.00	16.81	2.46%	2.48%	6.86%	2.18%
4300	17.21	16.77	16.77	16.03	16.83	2.55%	2.57%	6.88%	2.21%
4400	17.24	16.79	16.79	16.05	16.86	2.64%	2.66%	6.90%	2.24%
4500	17.28	16.80	16.80	16.08	16.89	2.74%	2.76%	6.93%	2.26%
4600	17.31	16.81	16.81	16.10	16.91	2.85%	2.86%	6.96%	2.29%
4700	17.34	16.82	16.82	16.12	16.94	2.96%	2.99%	7.00%	2.31%
4800	17.36	16.83	16.83	16.14	16.96	3.09%	3.11%	7.04%	2.32%
4900	17.39	16.83	16.83	16.16	16.99	3.22%	3.25%	7.08%	2.35%
5000	17.42	16.84	16.83	16.18	17.01	3.37%	3.38%	7.13%	2.36%

注: a, $\delta_{\text{RKR}} = |C_{\text{exp}} - C_{\text{RKR}}^{\text{cal}}| / C_{\text{exp}} \times 100\%$; b, $\delta_{\text{MCSCF}} = |C_{\text{exp}} - C_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}| / C_{\text{exp}} \times 100\%$; c, $\delta_{\text{SHO}} = |C_{\text{exp}} - C_{\text{SHO}}^{\text{cal}}| / C_{\text{exp}} \times 100\%$; d, $\delta_{\text{VAM}} = |C_{\text{exp}} - C_{\text{VAM}}^{\text{cal}}| / C_{\text{exp}} \times 100\%$.

限性. 本文未考虑激发态对配分函数的影响, 所以计算得到的热容值均小于实验值. 综上所述, 使用 VAM 完全振动能级作为振动贡献计算获得的热容量 $C_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$ 与实验测得热容 C_{exp} 相比误差最小.

图 2 可以更直观地体现不同方法获得的热容计算值与热容实验值的相对误差. 由图 2 可知 VAM 热容 $C_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$ 与实验上测得的热容 C_{exp} 误差最小, 谐振子热容 $C_{\text{SHO}}^{\text{cal}}$ 与实验上测得的热容 C_{exp} 误差最大. 在 1000—2800 K 温度范围内, $C_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$, $C_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$ 三者的值较为吻合, 在 2900—5000 K 较高温度范围内, 较 $C_{\text{VAM}}^{\text{cal}}$ 而言, $C_{\text{RKR}}^{\text{cal}}$ 和 $C_{\text{MCSCF}}^{\text{cal}}$ 热容值明显偏离了实验热容 C_{exp} . 这一结果表明, 计算热容时振动部分采用 VAM 方法获得完全振动能级的计算结果精度优于其他方法获得的计算结果.

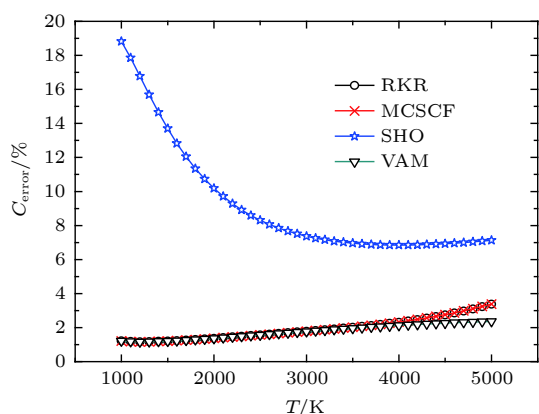


图 2 不同热容相对误差的比较

Fig. 2. Comparison of the relative errors of different heat capacities.

4 结 论

使用前期建立的 VAM 方法, 基于实验上获得的基态 NO 分子 8 个振动能级得到了正确收敛于实验离解能的 45 个完全振动能级. 发现振动量子数为 2 的振动能级与实验值有较大的差异, 但其他理论研究者的结果也在本文的研究结果附近. 分别将 VAM 完全振动能级、实验上得到的有限的振动能级、MCSCF 方法得到的振动能级和简谐振子模型得到的振动能级作为振动贡献, 将欧拉-麦克劳林渐近展开公式的计算结果作为转动贡献, 用量子系综理论计算了 NO 气体系统的摩尔内能、摩尔熵和摩尔热容. 将不同方法计算获得的摩尔热容与实验值进行比较发现: 缺乏高阶振动能级会给求解系统的热力学性质带来较大误差; 对实际上不存在的虚高能级进行统计求和也会给计算结果带来很大

误差; 振动部分采用 VAM 完全振动能级所计算的热容与实验上测得的热容最为吻合. 这说明使用谐振子模型和不完全振动能级对计算热力学性质均有一定的局限性, 应当使用有限的完全振动能级进行统计求和.

参考文献

- [1] Brown W A, King D A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 2578
- [2] Palmer R M J, Ferrige A G, Moncada S 1987 *Nature* **327** 524
- [3] Wang Z Z, Zhao Y Y, Sun R, et al. 2019 *Fuel* **253** 1424
- [4] Goldstein I, Lue T F, Padma-Nathan H, et al. 1998 *N. Engl. J. Med.* **338** 1397
- [5] Meng Q T, Liu X G, Zhang Q G, Han K L 2005 *Chem. Phys.* **316** 93
- [6] Wang D L, Wang Y J, Xue Y L, Li H Y, Lin S L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6209 (in Chinese) [王德华, 王雅静, 薛艳丽, 李洪云, 林圣路 2007 *物理学报* **56** 6209]
- [7] Shrestha K P, Seidel L, Zeuch T, Mauss F 2019 *Combust. Sci. Technol.* **191** 1628
- [8] Chen L, Wang D, Wang J D, Weng D, Cao L 2019 *J. Rare Earths* **37** 829
- [9] Matzkin A, Raoult M, Gauyacq D 2003 *Phys. Rev. A* **68** 061401
- [10] Jaffe R L 1987 *AIAA 22nd Thermophysics Conference* New York, USA, June 8–10, 1999 p1633
- [11] Capitelli M, Colonna G, Giordano D, et al. 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) pp3–19
- [12] Babou Y, Rivière P, Perrin M Y, Soufiani A 2009 *Int. J. Thermophys.* **30** 416
- [13] Deng L H, Li C L, Zhu Y Y, He W Y, Chen Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 194208 (in Chinese) [邓伦华, 李传亮, 朱圆月, 何文艳, 陈扬斐 2012 *物理学报* **61** 194208]
- [14] Pathria R K 1977 *Statistical Mechanics* (London: Pergamon press) pp100–107
- [15] Huber K P, Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) pp9–11
- [16] Billingsley F P 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 864
- [17] Reddy R R, Ahammed Y N, Basha D B, et al. 2006 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **97** 344
- [18] Qin Z, Zhao J M, Liu L H 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **210** 1
- [19] Zhang Y, Sun W G, Fu J, Fan Q C, et al. 2014 *Spectrochim. Acta Part A* **117** 442
- [20] Zhou J W, Li J C, Shi Z G, Chen X T, Lu X W 2014 *Acta Optic. Sin.* **34** 130001 (in Chinese) [周金伟, 李吉成, 石志广, 陈小天, 卢晓卫 2014 *光学学报* **34** 130001]
- [21] Gamachea R R, Kennedy S, Hawkins R, Rothman L S 2000 *J. Mol. Struct.* **517** 407
- [22] McDowell R S 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 356
- [23] Amiot C 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **94** 150
- [24] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [25] Wang J K, Yang Z Y, Wu Z S 2010 *Acta Photonica Sin.* **39** 1312
- [26] Chase M W 1998 *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No.9* (New York: National Institute of Standards and Technology Gaithersburg) pp641–643

Theoretical study on thermodynamic properties of NO gas*

Jian Jun¹⁾ Lei Jiao¹⁾ Fan Qun-Chao^{1)†} Fan Zhi-Xiang^{1)‡} Ma Jie²⁾
Fu Jia¹⁾ Li Hui-Dong¹⁾ Xu Yong-Gen¹⁾

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*)

(Received 11 November 2019; revised manuscript received 26 December 2019)

Abstract

Nitric oxide (NO) is one of atmospheric molecules of interest and has attracted considerable attention due to its important role in the chemical process taking place in a flow field of hypersonic vehicle, in which the thermodynamic properties are required in the calculation of the aerothermodynamic flow field. Moreover, the total internal partition function is the key to calculating the thermodynamic properties of high-temperature gases. For diatomic molecules, according to the product approximation, the total internal partition function is split into three parts: electronic, vibration and rotation partition function. In this paper, by using the quantum statistical ensemble theory based on some classical thermodynamic and statistical formulae, the thermodynamic properties of NO are analyzed and discussed.

Firstly, in order to obtain an accurate energy of molecule, the variational algebraic method (VAM) is employed to calculate the full vibrational energy, the results in good agreement with the experimental result and thus yielding the realistic predictions of the unobserved higher vibrational energy that converges to the dissociation limit. Secondly, an attempt is to use the full VAM vibrational energy, the Rydberg-Klein-Rees (RKR) vibrational energy, the simple Harmonic oscillator (SHO) model and the quantum-mechanical vibrational energy obtained by the multiconfiguration self-consistent-field (MCSCF) to calculate the vibrational partition function. Then, with the rotational contributions from the Müller-McDowell formula, the internal partition function can be determined by combining the product of electronic, vibration and rotation partition functions. Thirdly, according to the thermodynamic and statistical formulae, it is easy to calculate the internal energy, entropy and heat capacity for the NO molecule in a range of 1000–5000 K. Comparison of different calculated heat capacities with the experimental ones reveals the heat capacity, of which vibrational contributions determined by the full VAM vibrational energy accord better with the experimental ones, with the maximum relative error being no more than 2.4%, whereas it can be seen that those thermodynamic results evaluated from the SHO model attest to a failure for the summation of infinite vibrational energy. The thermodynamic results of NO may have proper applications in areas that can be of great importance in theoretical and (or) experimental aspects.

Keywords: NO molecule, variational algebraic method, vibrational energy, thermodynamic properties

PACS: 33.20.-t, 33.15.Mt, 33.20.Tp, 05.70.-a

DOI: 10.7498/aps.69.20191723

* Project supported by the Program for Academic and Technical Leaders of Distinguished Young of Sichuan Provincial, China (Grant Nos. 2019JDJQ0050, 2019JDJQ0051), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61722507, 11904295, 11605143), and the Open Fund of State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Laser Spectroscopy Laboratory(Shanxi University), China (Grant No. KF201811).

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

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