



论文

双原子分子振动对热力学性质的影响

刘国跃^①, 孙卫国^{②③*}^① 绵阳师范学院理论物理研究所, 绵阳 621000^② 西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039^③ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065

*通讯作者, E-mail: swg@mail.edu.cn

收稿日期: 2011-10-17; 接受日期: 2011-11-25; 网络版发表日期: 2012-07-10

doi: 10.1360/032011-687

摘要 本文在分析了双原子分子振动能级的完备性和有限性及其对统计计算带来的影响的基础上, 借助代数(AM)方法得到的双原子分子振动能级完全集合, 采用量子力学统计系综方法, 讨论了双原子分子振动能量对宏观热力学性质的统计贡献, 并以氮气为例计算了相应的热力学函数和振动热容量. 结果表明, 真实的双原子分子振动能级是有限的; 确定最高振动量子数和振动能级完全集合是正确进行统计分析的基础和关键; 考虑振动能级的完备性和有限性后, 只能导致数值解而不是解析解, 所得的结果优于谐振子模型的解析结果, 与实验数据吻合得很好.

关键词双原子分子
最高振动量子数
量子系综理论
热力学性质
摩尔热容量

1 引言

振动是分子的内禀运动, 众多分子组成宏观热力学系统, 分子的内部振动对系统的宏观热力学性质都会产生贡献. 例如, 对实际气体的热力学态函数和可观测热物理量如热容量等产生直接影响. 因此, 双原子分子振动对宏观系统热力学性质的贡献一直都是值得研究的重要课题, 目前有不少有意义的成果^[1, 2].

如何处理双原子分子的振动能量是采用统计方法求解热力学性质的重要但不易正确处理的问题. 例如, 将双原子分子的内部振动视为简谐振动并借用经典理论的能量均分定理, 可得到形式简单的解析表示, 但与分子振动不是简谐振动、能量不是连续变化的实际情况不符, 更不能说明热容量等重要物理性质在不同温度范围的显著变化. 后来, 人们采用量子力学的简谐振动能级 $\varepsilon = \hbar\omega(\nu + \frac{1}{2})$, 并对无限

振动能级求和, 得到了热力学性质的解析形式^[3]. 但是, 把不是简谐振动的实际情况简化为简谐振动仍然是不合理的. 要正确求解双原子分子振动能级, 应以物理性质良好的势能函数为基础. 例如, 较好的解析势能函数有 Morse 函数^[4]、(Murrell-Sorbie)MS 势^[5]及 ECM(energy-consistent-method)势^[6, 7]等. 1932 年, Dunham^[8]提出了包含高阶修正、形式简单优美的双原子分子振动能级解析公式, 但由于高阶振动系数不好确定和振动量子数没有限定, 至今未见有用 Dunham 振动能级研究宏观热力学性质的工作报告. 1953 年, Herzberg 提出的采用相关振动光谱数据直接确定的包含多阶修正、按振动量子数作级数展开的双原子分子振动能级公式^[9], 至今仍是被广泛采用的振动能级的重要公式. 对于具有一套完整的振动光谱常数的稳定双原子分子电子态, 其表达式中的光谱展开项越多, 得到的能级往往就越精确, 但要获得全套振动光谱常数会随着阶次升高变得越来越困难, 技术上限制了 Herzberg 能级公式的精确度, 且由于

展开项数多、项数取舍不确定和解析式本身的复杂性, 也未见有用 Herzberg 振动能级研究宏观热力学性质的报道. 不仅如此, 在统计热力学的配分函数中对振动能级求和时, 不论是简单的谐振子模型, 还是包含各级高阶非谐振修正的 Herzberg 能级公式, 都没有限定振动量子数的取值, 不少情况下都是简单的无穷项求和^[2], 而事实上若使用无限量的振动能级, 将导致振动能级高于离解能的悖论. 可见, 振动能谱(振动能级的完全集合)的准确性和有限性对研究宏观热力学性质至关重要. 直接采用区别于双原子分子振动能级现有解析形式的数值振动能级应该是具有新意的途径. 量子力学从头计算可以直接得到振动能级的数值解, 但这种方法得到的振动能级, 随着振动量子数增大与实验的差异也增大, 对高振动量子态已没有多少意义, 还常常不能给出高振动能级和最大振动量子数^[10]. 也有不少象 RKR 数据^[11, 12, 13]这样的实验数据, 但这类数据常常难以给出高振动能级, 同样不能给出最高振动量子数. 本研究采用了孙卫国等人提出的确定双原子分子振动能级的代数方法^[14-16] (AM)所得到的振动能级完全集合和最大振动量子数, 采用量子统计系综理论讨论了双原子分子振动对宏观系统, 例如气体系统热力学性质的统计贡献, 并将结果与谐振模型无限能级的结果和实验数据进行了比较. 结果表明, AM 方法获得的数值振动能级完全集合是统计处理的真实基础, 计算结果与实验结果相吻合.

2 研究双原子分子精确振动能谱的代数方法

对于双原子分子体系, 孙卫国等^[14-16]人用二阶微扰理论导出了非相对论核运动的振动能级的高阶展开式

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

该能级公式比 Herzberg 能级公式^[9]多了 ω_0 和 ω_{e0} 两项新的小量, ω_e 、 $\omega_e x_e$ 、 $\omega_e y_e$, ... 是分子的振动光谱常数.

孙卫国等人^[14]提出了确定双原子分子振动能级的代数方法(algebraic method -- AM). 该方法可将振动能级公式(1)写为如下简洁的矩阵方程

$$AX = E \quad (2)$$

式中 A 是一个矩阵元为 $A_{v,k} = (v+0.5)^k$ 的 8×8 的系数方阵, 能级向量 E 和光谱常数向量 X_e 分别为

$$E = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \vdots \\ E_8 \end{pmatrix} \quad X_e = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega_e \\ \vdots \\ \omega_e r_e \end{pmatrix} \quad (3)$$

从现代实验技术测得的 $m(m \geq 8)$ 个振动能级中选 8 个代入(2)式, 使用标准的代数方法求解该方程, 即可解得一组振动光谱常数 X_e . 从这 m 个已知实验振动能级中选出 8 个能级的选法共有 $N = C_m^8$ 个, 所以可由(2)式求得 N 组解 X_e 's. 其中总有一组振动光谱数据集合能最好地满足下面的物理要求^[14-16]

$$\Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1} = E_{v_m} - E_{v_{m-1}} \rightarrow \text{尽可能小} \quad (4)$$

$$\overline{\Delta E(e, c)} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v, \exp} - E_{v, \text{cal}}|^2} \rightarrow 0 \quad (5)$$

$$E_{v_{\max}} \leq D_e \quad (6)$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{v_{\max}} + \Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1}^2 / (\Delta E_{v_{\max}, v_{\max-2}} - \Delta E_{v_{\max}, v_{\max-1}}) \quad (7)$$

$$0 < E_{\text{error}} = (D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{cal}}) / \Delta E_{v_{\max}, v_{\max-1}} \leq 1 \quad (8)$$

式中 $E_{v, \text{exp}}$ 是振动能级的实验值, $E_{v, \text{cal}}$ 是用 AM 方法计算得到的振动能级, 即 $E_{v, \text{cal}} = E_v^{\text{AM}}$. 这样确定的光谱数据就是该双原子分子电子状态的真实振动能谱集合的最佳物理表象. 利用该组振动光谱常数并考虑上述物理条件就能得到最大振动量子数 $v_{\max}$, 根据振动能级公式(1)就能求得振动能谱的完全集合 $\{E_v\}$, 同时得到了真实离解能 D_e 的最佳理论值.

这套由有限的精确实验能级通过上述代数方法获得的精确振动能级完全集合和最高振动量子数, 成为我们研究双原子分子系统, 例如实际气体宏观热力学性质的重要基础.

3 量子系综理论的统计方法和主要结果

量子统计系综理论的核心内容和重要基础是统

计系综的配分函数. 但本研究的基础是, 振动不是简谐振动而是包含众多高阶修正的非简谐振动, 能级的表达不是解析的而是数值的, 振动能级的真实情况是有限个而不是无限个. 当振动量子数大于最大振动量子数时, 对应的振动能级实际上不存在, 在计算配分函数时不应对这些实际上不存在的振动能级求和. 所以, 在求解配分函数时, 虽然统计原理和方法没有发生改变, 但不应该对无限能级求和而只应对有限能级求和, 这导致了配分函数没有解析解, 从而增加了计算的难度, 计算过程和结果都不同于无限振动能级的情况. 现将需要的统计方法和过程简述如下, 并将谐振子模型的解析结果也列出来进行对比.

采用正则量子系综, 体系的配分函数^[3]为

$$Q(T) = \sum_{v=0}^{\nu_{\max}} g_v e^{-\beta E_v} \quad (9)$$

式中双原子分子振动能级的简并度 $g_v = 1$, 且 $\beta = 1/kT$, k 是玻尔兹曼常数. 对于常见的双原子分子组成的宏观系统, 一般温度下, 可认为只有分子电子基态的振动才对振动热力学性质有实际贡献. 一种常见的做法是, 人们采用简单谐振子(SHO)模型来描述振动运动、并对无限个振动能级进行求和, 等同于认为 $\nu_{\max} \rightarrow \infty$, 得到配分函数的解析形式^[3]为

$$Q_{\text{SHO}}^{\text{cal}}(T) = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_e / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_e}} \quad (10)$$

这个解析形式导致了相关的热力学量也有解析形式. 统计系统中的摩尔内能为^[3]

$$U = N_A k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T) \quad (11)$$

谐振子振动摩尔内能的解析形式为

$$U_{\text{SHO}}^{\text{cal}}(T) = N_A \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_e + \frac{\hbar \omega_e}{e^{\beta \hbar \omega_e} - 1} \right) \quad (12)$$

N_A 为阿伏伽德罗常数. 统计系统的摩尔熵

$$S = N_A k \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q) \right] \quad (13)$$

谐振子振动摩尔熵的解析形式为

$$S_{\text{SHO}}^{\text{cal}} = N_A k \left[\frac{\beta \hbar \omega_e}{e^{\beta \hbar \omega_e} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_e}) \right] \quad (14)$$

统计物理中, 很重要的可观测物理量是摩尔振动热容量^[3]

$$C_m^v = N_A k \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T) \right] \quad (15)$$

如果采用简单谐振子模型并对无限项振动能级进行求和, 振动热容量有解析形式

$$C_m^v = N_A k (\beta \hbar \omega_e)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_e}}{(e^{\beta \hbar \omega_e} - 1)^2} \quad (16)$$

实际上不应采用谐振子振动模型, $\nu_{\max}$ 也不是无穷大的. 但真实双核电子体系的振动能级一般有几十项甚至上百项, 使得计算热力学量时难以有解析解, 且计算繁琐复杂. 更困难的是, 在 AM 方法之前, 人们很难获得大多数双核体系电子态正确的完全振动能谱. 本文采用 AM 方法求得的分子电子基态的振动能级完全集合和 $\nu_{\max}$ 的实际取值, 求得分子振动对统计体系的内能、熵和可观测的热容量等宏观热力学性质的贡献. 这时, 统计原理没有变化, 但热力学量的具体表现形式不同于无穷项求和的形式. 例如, (15)式中的摩尔振动热容量可表达为^[3]

$$C_{\text{AM}}^{\text{cal}} = \frac{N_A}{k T^2} (\langle E_v^2 \rangle - \langle E_v \rangle^2) \quad (17)$$

式中振动能量平均值 $\langle E_v \rangle$ 和振动能量平方的平均值 $\langle E_v^2 \rangle$ 是基本的统计量, 它们分别由下面的公式决定^[3]

$$\langle E_v \rangle = \frac{\sum_{v=0}^{\max} g_v E_v e^{-\beta E_v}}{\sum_{v=0}^{\max} g_v e^{-\beta E_v}} \quad (18)$$

$$\langle E_v^2 \rangle = \frac{\sum_{v=0}^{\max} g_v E_v^2 e^{-\beta E_v}}{\sum_{v=0}^{\max} g_v e^{-\beta E_v}} \quad (19)$$

振动对统计系统摩尔内能的贡献为^[3]

$$U_{\text{AM}}^{\text{cal}} = N_A \langle E_v \rangle \quad (20)$$

振动对统计系统摩尔熵的贡献为^[3]

$$S_{\text{AM}}^{\text{cal}} = -N_A k \sum_{v=0}^{\nu_{\max}} p_v \ln p_v \quad (21)$$

其中, $p_v = e^{-\beta E_v} / Q(T)$ 是每个振动量子态出现的几率.

4 氮气系统的理论结果与实验数据的比较

本文以氮气系统为例, 讨论氮分子振动对上述

热力学性质的贡献. 氮分子是介于简单分子与复杂分子之间的非球对称小分子, 一直是理论和实验研究的典型分子原型. 过去, 人们对氮分子电子基态的振动能级结构的研究结果是不完备的, 高阶振动光谱数据不全, 给出的振动能级不全, 尤其缺乏高振动能级. 1977 年, Lofthus 和 Krupenie^[10]研究了 N_2 基态的光谱数据和振动能级, 结果只给到 $\nu=21$ 的振动能级 44014.1 cm^{-1} , 仅是离解能的 55%, 尚缺大量的高振动能级, 也没有给出最大振动量子数. 1980 年, Ermiler 和 Mclean^[17]采用组态相关理论(CI)研究了 N_2 电子基态的振动光谱数据和振动能级, 也没有给出更多的高阶振动光谱数据和高阶振动能级. 2004 年, 任维义等人^[18]采用研究双原子分子振动能级的代数方法(AM)得到了众多分子精确的高阶振动光谱数据、全套振动能谱、最高振动量子数和离解能, 给出了氮气分子电子基态的全部 53 个振动能级, 远比 Lofthus 和 Krupenie 的研究给出的能级多得多, 还给出了其他文献未曾给出的最高振动量子数 $\nu_{\max}=52$, 这个振动能级完全集合和最高振动量子数成为本文研究氮分子内部振动运动对氮气系统热力学性质影响的关键基础.

根据上述量子统计系综理论的方法, 利用氮分子基态精确的全套振动能谱和最高振动量子数, 可求得不同温度范围内氮分子振动对系统的内能、熵和热容量的贡献.

为验证理论研究结果的正确性, 本文将理论结果与可靠的实验数据进行比较. 多数文献只给出双原子分子气体系统的熵、焓和定压摩尔热容量 $C_{m,p}$ ^[2]. 这里采用了 Chase 于 1998 年得到的氮分子气体定压摩尔热容量 $C_{m,p}$ 的实验数据^[19]. 为将其转化为振动的摩尔内能、摩尔熵和摩尔振动热容量 C_m^v , 必须对实验数据进行处理. 为减少实际气体中由分子间相互作用引起的处理过程的复杂化, 我们选择适合理想气体处理的温度条件, 从而使相关结果不至于产生明显的误差. 本研究选择的温度范围是 1000~2400 K. 表 1 分别列出了使用简单谐振子(SHO)和真实的非谐振有限 AM 能级计算的热力学结果. 采用真实的非谐振有限个 AM 振动能级^[18]时, 振动热容 $C_{\nu,AM}^{\text{cal}}$ 、内能 U_{AM}^{cal} 和熵 S_{AM}^{cal} 依据公式(17)、(20)和(21)计算得到; 采用简单谐振子振动能级时, 内能 $U_{\text{sho}}^{\text{cal}}$ 、熵

$S_{\text{sho}}^{\text{cal}}$ 和振动热容 $C_{\nu,SHO}^{\text{cal}}$ 依据公式(12)、(14)和(16)式计算. 波尔兹曼常数 $k = 1.380062 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$, 普适气体常数 $R = 8.31441\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

比较表 1 中的各个对应物理量可见, 同温度下, 双原子分子的实际振动内能(AM)比简单谐振子(SHO)模型预言的大, 这是由谐振子模型的抛物线势能和无限能级求和所致, 比实际能级多出的虚高 SHO 能级是不应参加统计求和的. 简单谐振子模型预计的熵 $S_{\text{sho}}^{\text{cal}}$ 明显高于实际振动熵 S_{AM}^{cal} , 还是由于虚高能级太多, 增加了激发的混乱度; 谐振子模型预计的振动热容量 $C_{\nu,SHO}^{\text{cal}}$ 过早地进入了经典理论的能均分定理预计的范围, 在这么大的温度范围内接近定值, 上升缓慢, 而实际的振动热容量 $C_{\nu,AM}^{\text{cal}}$ 有明显的渐进上升过程, 在给定的温度范围内也比谐振模型的结果小. 虽然随着温度升高, 两者的差异逐渐在减少, 但始终都存在.

内能和熵都是重要的热力学量, 但实验工作中常常测量的是热容. 为了对上述结果有一个客观的分析判断, 将 AM 振动热容量 $C_{\nu,AM}^{\text{cal}}$ 和简单谐振模型无限能级振动热容量 $C_{\nu,SHO}^{\text{cal}}$ 与实验测量数据 C_{ν}^{exp} 进行比较, 计算了相对百分误差 δ_{AM} 和 δ_{SHO} , 将相关结果列入表 2 中. 其中的实验数据来自于参考文献[16], 并按照理想气体行为将定压摩尔热容量换算成了定容摩尔热容量(已减去了刚性转子模型的转动热容

表 1 用简单谐振子能级和真实的非谐振 AM 有限振动能级计算的内能和熵

$T\text{ (K)}$	U_{AM}^{cal} (kJ mol^{-1})	U_{SHO}^{cal} (kJ mol^{-1})	S_{AM}^{cal} ($\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)	S_{SHO}^{cal} ($\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)
1000	15.076	8.115	1.205	13.537
1100	15.456	9.329	1.673	14.312
1200	15.887	10.145	2.047	15.022
1300	16.362	10.964	2.427	15.678
1400	16.875	11.784	2.807	16.286
1500	17.422	12.606	3.185	16.853
1600	17.999	13.429	3.557	17.384
1700	18.602	14.253	3.922	17.883
1800	19.227	15.078	4.280	18.355
1900	19.872	15.904	4.628	18.801
2000	20.535	16.730	4.968	19.225
2100	21.219	17.556	5.299	19.628
2200	21.907	18.384	5.622	20.013
2300	22.612	19.211	5.93505	20.381
2400	23.328	20.039	6.240	20.733

表 2 不同振动热容量的比较

T (K)	$C_{v,AM}^{cal}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$C_{v,SHO}^{cal}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_v^{exp} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ_{AM} (%)	δ_{SHO} (%)
1000	3.440	8.115	3.344	2.87	142.67
1100	4.060	8.149	3.890	4.37	109.49
1200	4.532	8.176	4.320	4.91	89.26
1300	4.946	8.196	4.710	5.01	74.01
1400	5.308	8.212	5.080	4.49	61.65
1500	5.623	8.225	5.420	3.75	51.75
1600	5.899	8.236	5.750	2.59	43.23
1700	6.141	8.245	6.050	1.50	36.28
1800	6.353	8.252	6.320	0.52	30.57
1900	6.540	8.259	6.580	-0.61	25.52
2000	6.710	8.264	6.810	-1.47	21.35
2100	6.858	8.269	7.020	-2.31	17.79
2200	6.990	8.273	7.210	-3.05	14.73
2300	7.108	8.276	7.390	-3.82	11.99
2400	7.214	8.280	7.540	-4.32	9.81

量), 再得到振动热容量的实验值.

从表 2 的数据可见, 在 1000~2400 K 的温度范围内, 谐振模型无限能级导致的振动热容量 $C_{v,SHO}^{cal}$ 与实验数据相差很大, 1000 K 时的相对误差高达 142.67%, 虽然随着温度升高相对误差随之降低, 但到 2000 K 时相对误差仍高达 21.35%, 将以上分析通过百分误差图 1 来比较, 两者的差异更加直观明显. 可见, 势能函数的粗糙和无限能级求和的确偏离了实际情况. 因此, 谐振模型无限能级导致的振动热容量在该温度范围内是不可信的, 那么相应的内能和熵的表现也值得怀疑. 而实际有限振动能级 AM 导致的振动热容量 $C_{v,AM}^{cal}$ 却很接近实验数据, 最高相对误差为在 1300 K 时的 5.01%, 而且在所研究的温度区域内变化不大. 表明在该温度范围内有限振动能级 AM 导致的振动热容量 $C_{v,AM}^{cal}$ 是较为可靠的, 相应的内能和熵的表现也应该是可靠的. 另外, 实验的定容热容量还包

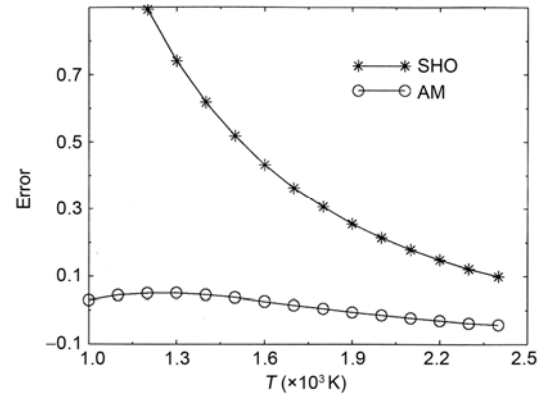


图 1 两种热容量的百分误差比较

含了分子非刚性转动和分子振动-转动相互作用对热容的贡献, 而此处的理论值 $C_{v,AM}^{cal}$ 则没有包含此部分贡献.

5 结论

双原子分子的势能函数采用简单谐振模型(SHO)与无限振动能级和实际情况都极不相符, 物理性质良好的势能函数导致的有限非谐振能级集合才是实际情况的客观表现. 最高振动量子数和正确的振动能级完全集合是求解双原子分子振动对宏观系统热力学性质贡献的基础和关键, 产生的结果不再是解析解而是数值解, 且结果与实验数据吻合得更好. 该方法可用于研究氢气、氧气、一氧化碳、氯化氢气体和双原子分子离子等各种双核体系的分子振动对其热力学性质的影响. 原则上该方法也可以用于研究三原子分子气体的热力学性质, 但因为三原子分子体系振动能级的严格解析表达式过于复杂, 因此需要首先正确解析完全振动能谱, 才能继续进行与本文类似的研究工作.

致谢 本工作得到国家自然科学基金 (11074204)、教育部博士点基金 (20100181110085)、四川省教育厅重点科研项目(2010ZA109)、高性能科学计算四川省高校重点实验室基金和西华大学原子与分子物理重点学科资助, 特此致谢.

参考文献

1 Ambaye H, Manson JR. Calculations of accommodation coefficients for diatomic molecular gases. *Phys Rev E*, 2006, 73: 031202 (1–6)
2 Pavitra T, Uttam KN. Thermodynamic properties of platinum diatomics. *Platinum Met Rev*, 2009, 53: 123–134

- 3 Pathria RK. *Statistical Mechanics, 2nd ed.* London: Pergamon press, 1977. 100–107
- 4 Morse PM. Diatomic molecules according to wave mechanics.II. Vibrational levels. *Phys Rev*, 1929, 34: 57–60
- 5 Murrell JN, Sorbie KS. New analytic form for the potential energy curves of stable diatomic states. *J Chem Soc, Faraday Trans II*, 1974, 70: 1552–1557
- 6 Sun WG. The energy-consistent method for the potential energy curves and the vibrational eigenfunction of stable diatomic states. *Mol Phys*, 1997, 92: 105–109
- 7 Sun WG, Feng H. An energy consistent method for potential energy curves of diatomic molecules. *J Phys B*, 1999, 32: 5109–5113
- 8 Dunham JL. The energy levels of a rotating vibrator. *Phys Rev*, 1932, 41: 721–731
- 9 Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure (I), Spectra of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand, 1953, 1: 92
- 10 Lofthus A, Krupenie PH. The spectrum of molecular nitrogen. *J Phys Chem Ref Data*, 1977, 6: 113–289
- 11 Redberg R. The ro-vibrational energy levels of diatomic molecules. *Z Phys*, 1931, 73: 376–385
- 12 Klein O. Zur berechnung von Potential kurven für zweiatomige molecule. *Z Phys*, 1932, 76: 226–334
- 13 Rees ALG. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data. *Proc Phys Soc*, 1947, 59: 998–1010
- 14 Sun WG, Hou S, Feng H, Ren WY. Studies on the vibrational and rovibrational energies and vibrational force constants of diatomic molecular states using algebraic and variational methods. *J Mol Spectrosc*, 2002, 215: 93–105
- 15 Sun WG, Fan QC, Ren WY. Accurate studies on dissociation energies of diatomic molecules. *Sci China Phys*, 2007, 50: 611–621
- 16 Fan QC, Sun WG. Studies on the full vibrational spectra and molecular dissociation energies for some diatomic electronic states. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, 72: 298–305
- 17 Ermiler WC, Mclean AD. The effects of basis set quality and configuration mixing in *ab initio* calculations of the ionization potentials of the nitrogen molecule. *J Chem Phys*, 1980, 73: 2297–2303
- 18 任维义, 孙卫国, 侯世林, 冯灏. N₂ 分子部分电子态的完全振动能谱和分子离解能的精确研究. 中国科学: 物理, 2004, 36: 655–670
- 19 Chase J. Gas phase thermochemistry data of N₂. *J Phys Chem Ref Data*, 1998, 27: 156–178

Effect of vibration on the thermodynamic properties of diatomic molecules

LIU GuoYue¹, SUN WeiGuo^{2,3*}

1 Institute of theoretical physics, Mianyang normal university, Mianyang 621000, China

2 School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China

3 Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

*Corresponding author (email: swg@mail.xhu.edu.cn)

Abstract: Based on the analysis of completeness and finite bound of diatomic molecular vibrational levels, the relative influence of correct vibrational motion to statistical quantities are discussed. Using the creditable AM (algebraic method) vibrational energies, the nitrogen vibrational heat capacity and thermodynamic quantities are studied. The results show that correct vibrational description and vibrational energies are key factors in calculating thermodynamic quantities, the AM thermodynamic quantities are much superior to the ones of harmonic oscillator model, and the agreement between the AM results and the known experiment data is much better than that of the harmonic model.

Key words: diatomic molecules, vibrational energies, quantum ensemble, thermal properties, molar heat capacity