

# H<sub>2</sub> 和 HD 分子宏观热力学性质\*

刘显洋<sup>1)</sup> 姚嘉薇<sup>1)</sup> 杨俊锋<sup>1)</sup> 樊群超<sup>1)†</sup> 范志祥<sup>1)‡</sup> 田洪瑞<sup>2)</sup>

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) (四川大学原子核科学技术研究所, 成都 610064)

(2024 年 12 月 30 日收到; 2025 年 3 月 24 日收到修改稿)

本文通过扩展的改进多参数指数型 (the extended improved multiparameter exponential-type, EIMPET) 势能模型, 结合实验光谱数据, 研究了 H<sub>2</sub> 和 HD 分子的热力学性质. 首先利用解析势能曲线计算得到分子的振转能级, 其次结合量子统计系综理论计算了分子在 100—6000 K 温度下的配分函数、摩尔热容、摩尔熵、摩尔焓以及约化摩尔吉布斯自由能. 计算结果与美国国家标准与技术研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 数据库中的数据具有良好的一致性. 本文的理论方法可用于预测某些气态物质的热力学性质.

**关键词:** H<sub>2</sub> 分子, HD 分子, 扩展的改进多参数指数型势能模型, 热力学性质

**PACS:** 67.63.Cd, 51.30.+i, 33.15.Mt, 33.20.-t

**DOI:** 10.7498/aps.74.20241793

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241793

## 1 引言

气态分子的热力学性质是物理化学领域中的一个重要研究课题, 其在能源转化<sup>[1]</sup>、天体物理<sup>[2]</sup>、生态环境保护<sup>[3,4]</sup>、光学材料研究<sup>[5]</sup>等领域都有广泛应用. 2005 年, Angelova 和 Frank<sup>[6]</sup> 使用 Morse 势研究了 HCl, HF, KCl, K<sub>2</sub> 等分子的热力学性质, 分析了影响比热值的因素; 2010 年, Halpern<sup>[7]</sup> 通过量子化学和统计力学方法, 成功计算了氩二聚体的结构和热力学性质; 2015 年, Liu 等<sup>[8]</sup> 用代数方法 (algebraic method, AM) 计算了溴分子在 600—2100 K 温度范围内的振动亥姆霍兹自由能、熵和热容, 相比于简单谐振子模型 (simple harmonic oscillator, SHO) 计算精度提高了近 50%; 2017 年, Jia 等<sup>[9]</sup> 利用改进的 Manning-Rosen 势函数, 导出

包括振动热容和振动熵等热力学函数公式, 并以 Li<sub>2</sub> 分子为例讨论了热力学量与温度的关系, 在他们后续的研究中, 利用改进的 Rosen-Morse 势计算了磷二聚体在 298—6000 K 的摩尔焓以及通过建立硫二聚体的吉布斯自由能的表达式, 预测了硫二聚体的吉布斯自由能和熵值<sup>[10,11]</sup>; 2018 年, Iko 等<sup>[12]</sup> 使用渐进迭代法 (asymptotic iteration method, AIM) 研究了 K<sub>2</sub> 分子在不同振动量子数下配分函数、平均能量、熵、比热容等; 2020 年, Okorie 等<sup>[13]</sup> 利用改进的变形指数型势 (improved deformed exponential-type potential, IDEP) 推导出配分函数和热力学函数, 得到了 H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, LiH 分子的振动平均能、自由能、熵和比热容; 同年, Bakhti 等<sup>[14]</sup> 通过多参数指数型势 (multi-parameter exponential-type potential, MPETP) 描述分子内部的振动情况, 得到 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 分子在 5000—120000 K 的

\* 中央引导地方科技发展资金项目 (批准号: 2024ZYD0167) 和四川省自然科学基金青年科学基金 (批准号: 2022NSFSC1857) 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

熵、比热、自由能; 2022 年, Oluwadare 等<sup>[15]</sup>通过量子力学模型和 Hellmann-Feynman 定理, 系统地研究了一维谐振子系统中双原子分子的热力学性质、抗磁磁化率和 Massieu 函数, 并得出了这些性质与状态数、原子数、振动频率和温度之间的具体关系; 2024 年, Strekalov<sup>[16]</sup>使用乘积近似模型得到的配分函数进一步计算了 CO 分子的热力学性质. 上述研究为探索双原子分子的热力学性质做出了贡献.

除了以上方法, 还包括密度泛函理论、从头计算、分子动力学等<sup>[17-20]</sup>理论可用于计算分子的相关热力学性质. 需要注意的是, 构建解析势能函数求得分子体系完全振转能级来获得正确的配分函数, 是计算体系热力学性质的基础. 本文基于课题组扩展的改进多参数指数型 (the extended improved multiparameter exponential-type, EIMPET) 势能模型<sup>[21]</sup>, 研究获得了基态 H<sub>2</sub> 和 HD 分子的精确势能曲线以及完全振转能级, 然后通过量子统计系综理论计算了 H<sub>2</sub> 和 HD 分子的热力学性质, 并将所得计算结果与美国国家标准与技术研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST)<sup>[22]</sup>数据库数据进行了比较和分析.

## 2 理论与方法

扩展改进多参数指数型 (EIMPET) 势能模型是课题组前期从 IMEPT 势<sup>[23]</sup>和 Morse 势<sup>[24]</sup>导出的变分代数基础上的进一步改进, 表达式如下<sup>[21]</sup>:

$$U_{\text{EIMPET}}(r) = U_{\text{IMPET}}(r) + \Lambda(r)\delta U(r), \quad (1)$$

其中  $\Lambda(r)\delta U(r)$  为对 IMPET 函数的扩展项, 该部分旨在改善 IMPET 势的精度,  $\Lambda(r)$ ,  $\delta U(r)$  分别表示为

$$\Lambda(r) = \lambda \left( \frac{r}{r_e} \right)^4, \quad (2)$$

$$\delta U(r) = U_{\text{IMPET}}(r) - U_{\text{Morse}}(r). \quad (3)$$

$U_{\text{IMPET}}(r)$  为 IMPET 势,  $U_{\text{Morse}}(r)$  为 Morse 势, 分别表示为

$$U_{\text{IMPET}}(r) = D_e \left( 1 - \frac{e^{r_e/k} - q}{e^{r/k} - q} \right)^2, \quad (4)$$

$$U_{\text{Morse}}(r) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2, \quad (5)$$

$$k = \frac{1}{2\pi c \omega_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e} - \frac{32\pi^4 c^2 \mu^2 r_e^2 \alpha_e \omega_e}{3h^2} - \frac{1}{r_e}}}, \quad (6)$$

$$q = - \left( \frac{1}{\pi c \omega_e k} \sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} - 1 \right) e^{\frac{r_e}{k}}. \quad (7)$$

这里,  $\beta = [f_2/(2D_e)]^{\frac{1}{2}}$ ,  $f_2$  为二阶力常数<sup>[25]</sup>,  $f_2 = 4\pi^2 \mu \omega_e^2 c^2$ ,  $D_e$  是离解能,  $\mu$  为分子约化质量,  $h$  为普朗克常数,  $r$  是核间距,  $r_e$  是平衡核间距,  $\omega_e$  和  $\alpha_e$  为实验振动和转动光谱常数,  $c$  为光速. (2) 式中  $\lambda$  为拟合的无量纲参数, 最终的势能曲线由  $\lambda$  来决定. 而  $\lambda$  的最优值可以由 EIMPET 势与 RKR 势 (Rydberg-Klein-Rees) 数据的最小方均根误差 (RMS) 来确定:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (U_{\text{EIMPET}} - U_{\text{RKR}})^2}, \quad (8)$$

式中,  $U_{\text{RKR}}$  为 RKR 势能数据,  $N$  为根据实验光谱获得的 RKR 势能点个数.

通过 EIMPET 势计算得到分子的势能数据后, 将其代入一维薛定谔方程中进行求解就能得到分子全套的振转能级  $E_{v,J}$ <sup>[26]</sup>:

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2 \Psi_{v,J}(r)}{dr^2} + \left[ U(r) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \Psi_{v,J}(r), \quad (9)$$

其中  $\hbar = h/2\pi$ ;  $\Psi_{v,J}(r)$  为波函数;  $U(r)$  是势能函数, 借助 Le 发布的计算程序 LEVEL<sup>[26]</sup> 计算分子的完整振转能级.

要求解分子的相关热力学性质, 其中的重中之重就是获得分子在不同温度下的配分函数. 总的配分函数  $Q(T)$  由两部分组成: 一是内部配分函数  $Q_{\text{int}}(T)$ , 二是平动配分函数  $Q_{\text{t}}(T)$  组成, 表示为

$$Q(T) = Q_{\text{int}}(T) \cdot Q_{\text{t}}(T), \quad (10)$$

其中平动配分函数为  $Q_{\text{t}}(T) = (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2} V$ ;  $m$  为分子的质量;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为开尔文温度;  $V$  为体积.

在忽略自旋相互作用下内部配分函数为

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

其中  $\sigma$  是对称因子, 所若算分子是同核分子,  $\sigma = 0.5$ ; 若所算分子为异核分子, 则  $\sigma = 1$ , 本文中所计算

的  $\text{H}_2$  分子为同核分子,  $\sigma = 0.5$ , HD 分子为异核分子,  $\sigma = 1$ ;  $n$  为电子量子数;  $(2 - \delta_{A,0})(2S + 1)$  为电子简并度,  $A$  为投射到核间距轴上的电子轨道角动量量子数;  $S$  为电子自旋角动量量子数;  $(2J + 1)$  为旋转简并度;  $\varepsilon_0$  为最低能级.

通过量子统计系综理论可以计算分子体系的摩尔热容  $C_m(T)$ :

$$C_m(T) = N_A k_B \frac{\partial}{\partial T} \left[ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q(T) \right], \quad (12)$$

其中  $N_A$  为阿伏伽德罗常数; 类似地, 摩尔熵  $S_m(T)$  与  $Q(T)$  关系为

$$S_m(T) = N_A k_B \frac{\partial}{\partial T} [T \ln Q(T)]. \quad (13)$$

摩尔吉布斯自由能  $G_m(T)$  为

$$G_m(T) = -N_A k_B \ln Q(T). \quad (14)$$

约化摩尔吉布斯自由能  $G_r(T)$  为

$$G_r(T) = -\frac{[G_m(T) - H_m(T_r)]}{T}. \quad (15)$$

相对摩尔焓  $\Delta H_r(T)$  为

$$\Delta H_r(T) = H_m(T) - H_m(T_r), \quad (16)$$

其中  $H_m(T_r)$  表示在 298.15 K 温度条件下的摩尔焓.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分子势能曲线

准确的配分函数是计算摩尔热容、摩尔熵、摩尔吉布斯自由能等相关热力学性质的重要基础, 而

获得配分函数前需要通过精确分子势能来获得可靠的能级数据. 因此, 首先通过 EIMPET 势能函数来得到分子精确的势能曲线. 势能函数所需的参数列于表 1 中, 光谱常数来源于文献 [27,28]. 对于  $\text{H}_2$ , 计算用到的 RKR 数据取自文献 [29], 而 HD 的 RKR 数据是通过表 1 的实验光谱常数 [30,31] ( $D_e$ ,  $r_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\alpha_e$ ) 结合 RKR 程序反演得到.

表 1  $\text{H}_2$  和 HD 分子电子基态的实验光谱常数和可调参数  $\lambda$  的值

Table 1. Experimental spectral constants and adjustable parameter  $\lambda$  of the ground electronic states of  $\text{H}_2$  and HD molecules.

| 分子           | $D_e/\text{cm}^{-1}$      | $r_e/\text{\AA}$        | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | $\alpha_e/\text{cm}^{-1}$ | $\lambda$ |
|--------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|
| $\text{H}_2$ | 38292.984 <sup>[28]</sup> | 0.74144 <sup>[28]</sup> | 4401.213 <sup>[27]</sup>  | 3.0622 <sup>[27]</sup>    | -0.01     |
| HD           | 38295.8 <sup>[30]</sup>   | 0.74141 <sup>[30]</sup> | 3813.15 <sup>[31]</sup>   | 1.986 <sup>[31]</sup>     | -0.04     |

图 1 为  $\text{H}_2$  和 HD 分子的势能曲线, 该图对 IHH (improved Hulburt-Hirschfelder)<sup>[32]</sup>, IMPET, EIMPET 势能模型和 RKR 数据进行了比较. 由图可知, 与 IHH 和 IMPET 势能模型相比, EIMPET 势能模型有较高的精度. 值得注意的是,  $\text{H}_2$  和 HD 分子的 EIMPET 与 IMPET、IHH 曲线, 在平衡构型附近, 与 RKR 值有很大程度上的重叠. 随着核间距的增加,  $\text{H}_2$  和 HD 分子的势能曲线都逐渐偏离 RKR 数据; 对于  $\text{H}_2$  分子, 在 1.13  $\text{\AA}$  ( $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) 处势能曲线与 RKR 数值点开始出现明显偏差, 而 IHH 势能曲线在 1.02  $\text{\AA}$  附近出现偏离情况, 在核间距  $r \geq 1.2 \text{\AA}$  可观察到 EIMPET 和 IMPET 曲线的偏差愈加明显, 而 EIMPET 曲线能更快地收敛

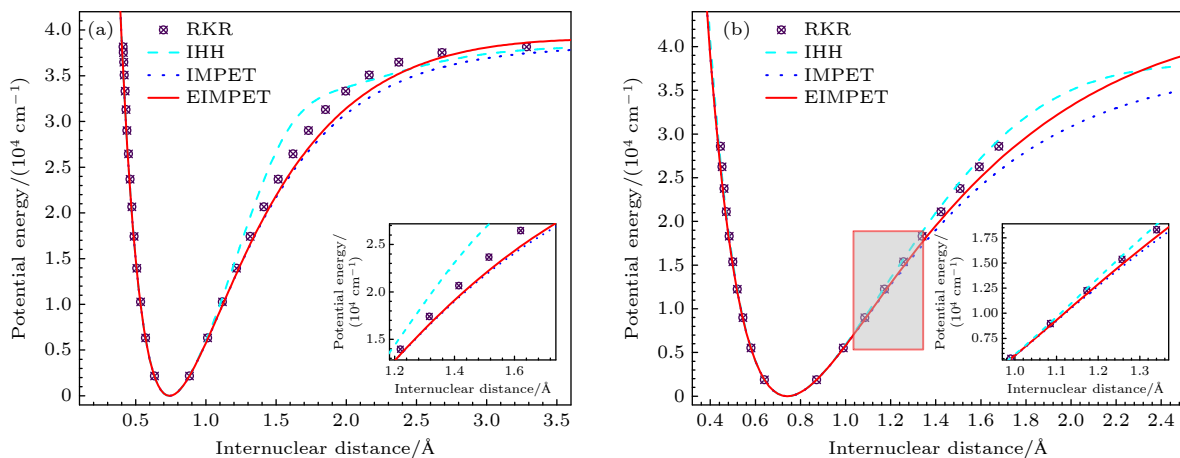


图 1  $\text{H}_2$  和 HD 分子电子基态势能曲线 (a)  $\text{H}_2$  分子不同势能曲线对比图; (b) HD 分子不同势能曲线对比图

Fig. 1. Potential energy curves of the ground electronic states for  $\text{H}_2$  and HD molecules: (a) Comparison of different potential energy curves for the  $\text{H}_2$  molecule; (b) comparison of different potential energy curves for the HD molecule.

于离解能. 类似地, 对于 HD 分子, 在  $r \geq 0.99$  Å 处观察到 EIMPET 势能数据更接近 RKR 值. 以上结果表明,  $H_2$  和 HD 分子 EIMPET 势可作为求解薛定谔方程获取可靠能级数据的解析势.

另外, 还给出了 EIMPET 势能在不同  $\lambda$  值势能曲线的变化趋势, 如图 2 所示. 从图 2(a) 可以看到, 对于  $H_2$  而言, EIMPET 势能曲线取  $\lambda = -0.01$  的结果更接近 RKR 值; 而取  $\lambda = 0.05$  时, 随着核间距增大, 势能曲线逐渐小于实验值; 当  $\lambda = -0.1$  时, 计算得到的势能曲线结果在核间距  $r > 1.75$  Å 却大于 RKR 值. 而对于 HD 分子, 如图 2(b) 所示, 相比于  $\lambda$  取值为  $-0.2$  和  $0.05$  的势能结果,  $\lambda$  值为  $-0.04$  的 EIMPET 势在渐近区附近与 RKR 值更接近.

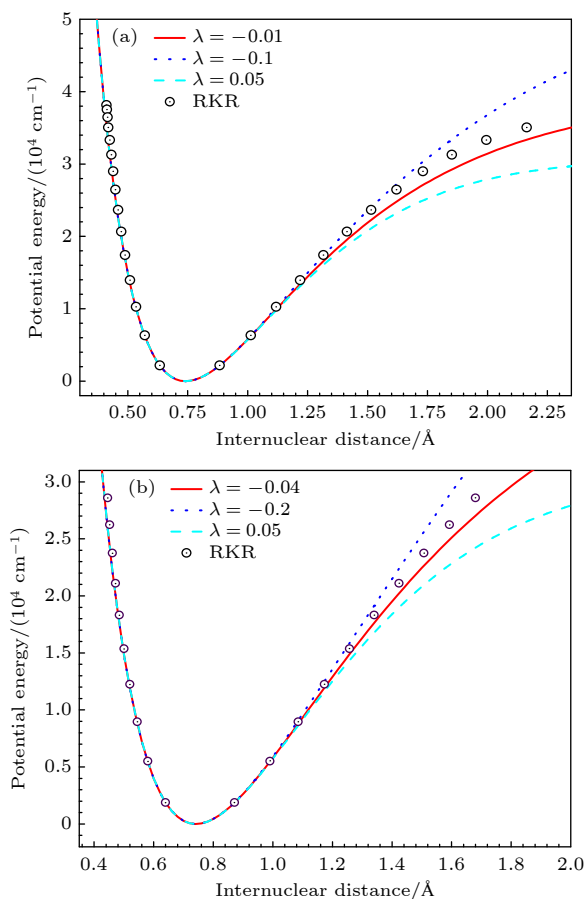


图 2 (a)  $H_2$  和 (b) HD 分子不同  $\lambda$  值的 EIMPET 势能曲线  
Fig. 2. EIMPET potential energy curves for (a)  $H_2$  and (b) HD molecules with various  $\lambda$  values.

### 3.2 分子热力学性质

分子热力学性质可由热力学方程 (10)—(16) 计算获得. 表 2 展示了计算得到的  $H_2$  分子摩尔热

容  $C_m(T)$  以及计算值与 NIST 数据库 [22] 中数据的绝对误差  $\Delta C_m$ ,  $\Delta C_m$  总体上随着温度的升高而增加, 这是因为  $H_2$  在较高温度下易解离成两个原子, 从而导致误差的增大, 而在 100—500 K 的温度区域  $\Delta C_m$  出现由大变小的趋势, 且在低温区域差异很大, 这可能是  $H_2$  分子在低温区正氢和仲氢的存在比例不同, 低温区以仲氢为主, 随着温度的升高仲氢会向正氢转换, 而纯正氢在气态时的热力学性质与混合态截然不同, 因此出现这样的差异 [33]. 对于三种势能模型得到的数据, 在高温区域 ( $T \geq 900$  K), 由 IMPET 势得到的摩尔热容绝对误差均大于 EIMPET 势, 另外, IHH 势得到的计算结果在 100—900 K 和 5300—6000 K 温度区间的误差虽小于 EIMPET 势 (图 3), 但 EIMPET 势的平均绝对误差相对更小. 对于 HD 分子而言, 它的总体趋势与  $H_2$  分子相似, 随着温度升高, 误差逐渐增大, 且相对于 IHH 和 IMPET 势, HD 分子的 EIMPET

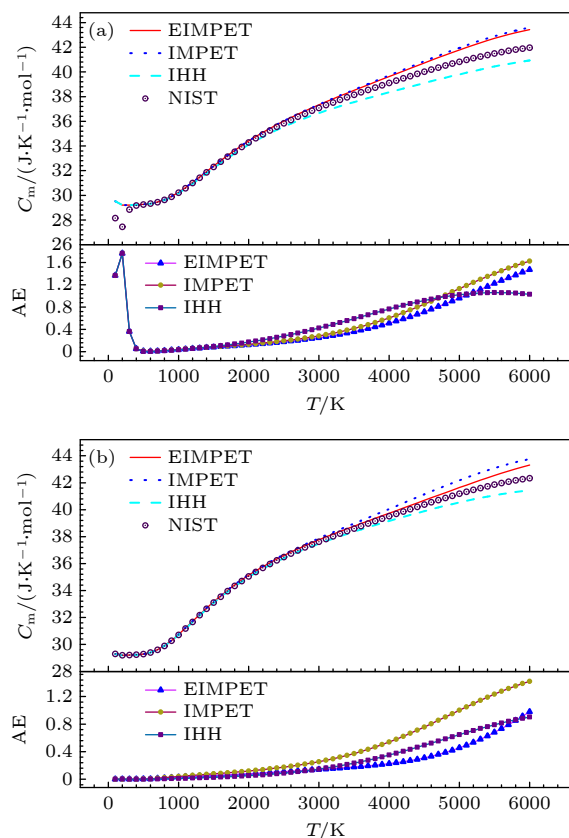


图 3  $H_2$  和 HD 分子的摩尔热容与 NIST 实验数据的比较图 (AE 为绝对误差) (a)  $H_2$  分子的摩尔热容; (b) HD 分子的摩尔热容

Fig. 3. Comparison of molar heat capacity of  $H_2$  and HD molecules with NIST experimental data (AE represents absolute error): (a) Molar heat capacity of  $H_2$  molecule; (b) molar heat capacity of HD molecule.

表 2  $\text{H}_2$  分子不同温度下的摩尔热容以及绝对误差  
Table 2. Molar heat capacity of  $\text{H}_2$  molecule at different temperatures and absolute errors.

| $T/\text{K}$ | $C_{\text{m}}^{\text{NIST}}$<br>/( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $C_{\text{m}}^{\text{IHH}}$<br>/( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $C_{\text{m}}^{\text{IMPET}}$<br>/( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $C_{\text{m}}^{\text{EIMPET}}$<br>/( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $\Delta C_{\text{m}}^{\text{NIST-IHH}}$<br>/( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $\Delta C_{\text{m}}^{\text{NIST-IMPET}}$<br>/( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $\Delta C_{\text{m}}^{\text{NIST-EIMPET}}$<br>/( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 100          | 28.154                                                                                | 29.521                                                                               | 29.520                                                                                 | 29.520                                                                                  | 1.367                                                                                            | 1.366                                                                                              | 1.366                                                                                               |
| 300          | 28.849                                                                                | 29.210                                                                               | 29.212                                                                                 | 29.212                                                                                  | 0.361                                                                                            | 0.363                                                                                              | 0.363                                                                                               |
| 500          | 29.260                                                                                | 29.265                                                                               | 29.270                                                                                 | 29.270                                                                                  | 0.005                                                                                            | 0.010                                                                                              | 0.010                                                                                               |
| 700          | 29.441                                                                                | 29.432                                                                               | 29.452                                                                                 | 29.452                                                                                  | 0.009                                                                                            | 0.011                                                                                              | 0.011                                                                                               |
| 900          | 29.881                                                                                | 29.857                                                                               | 29.910                                                                                 | 29.908                                                                                  | 0.024                                                                                            | 0.029                                                                                              | 0.027                                                                                               |
| 1100         | 30.581                                                                                | 30.535                                                                               | 30.629                                                                                 | 30.626                                                                                  | 0.046                                                                                            | 0.048                                                                                              | 0.045                                                                                               |
| 1300         | 31.423                                                                                | 31.354                                                                               | 31.491                                                                                 | 31.487                                                                                  | 0.069                                                                                            | 0.068                                                                                              | 0.064                                                                                               |
| 1500         | 32.298                                                                                | 32.204                                                                               | 32.384                                                                                 | 32.378                                                                                  | 0.094                                                                                            | 0.086                                                                                              | 0.080                                                                                               |
| 1700         | 33.139                                                                                | 33.017                                                                               | 33.243                                                                                 | 33.236                                                                                  | 0.122                                                                                            | 0.104                                                                                              | 0.097                                                                                               |
| 1900         | 33.917                                                                                | 33.763                                                                               | 34.040                                                                                 | 34.031                                                                                  | 0.154                                                                                            | 0.123                                                                                              | 0.114                                                                                               |
| 2100         | 34.624                                                                                | 34.432                                                                               | 34.768                                                                                 | 34.757                                                                                  | 0.192                                                                                            | 0.144                                                                                              | 0.133                                                                                               |
| 2300         | 35.263                                                                                | 35.029                                                                               | 35.430                                                                                 | 35.416                                                                                  | 0.234                                                                                            | 0.167                                                                                              | 0.153                                                                                               |
| 2500         | 35.842                                                                                | 35.560                                                                               | 36.036                                                                                 | 36.018                                                                                  | 0.282                                                                                            | 0.194                                                                                              | 0.176                                                                                               |
| 2700         | 36.370                                                                                | 36.036                                                                               | 36.595                                                                                 | 36.573                                                                                  | 0.334                                                                                            | 0.225                                                                                              | 0.203                                                                                               |
| 2900         | 36.856                                                                                | 36.464                                                                               | 37.119                                                                                 | 37.091                                                                                  | 0.392                                                                                            | 0.263                                                                                              | 0.235                                                                                               |
| 3100         | 37.311                                                                                | 36.856                                                                               | 37.616                                                                                 | 37.581                                                                                  | 0.455                                                                                            | 0.305                                                                                              | 0.270                                                                                               |
| 3300         | 37.740                                                                                | 37.218                                                                               | 38.096                                                                                 | 38.051                                                                                  | 0.522                                                                                            | 0.356                                                                                              | 0.311                                                                                               |
| 3500         | 38.149                                                                                | 37.558                                                                               | 38.565                                                                                 | 38.508                                                                                  | 0.591                                                                                            | 0.416                                                                                              | 0.359                                                                                               |
| 3700         | 38.544                                                                                | 37.882                                                                               | 39.029                                                                                 | 38.958                                                                                  | 0.662                                                                                            | 0.485                                                                                              | 0.414                                                                                               |
| 3900         | 38.928                                                                                | 38.196                                                                               | 39.491                                                                                 | 39.405                                                                                  | 0.732                                                                                            | 0.563                                                                                              | 0.477                                                                                               |
| 4100         | 39.301                                                                                | 38.502                                                                               | 39.952                                                                                 | 39.849                                                                                  | 0.799                                                                                            | 0.651                                                                                              | 0.548                                                                                               |
| 4300         | 39.665                                                                                | 38.803                                                                               | 40.412                                                                                 | 40.292                                                                                  | 0.862                                                                                            | 0.747                                                                                              | 0.627                                                                                               |
| 4500         | 40.017                                                                                | 39.099                                                                               | 40.868                                                                                 | 40.732                                                                                  | 0.918                                                                                            | 0.851                                                                                              | 0.715                                                                                               |
| 4700         | 40.355                                                                                | 39.388                                                                               | 41.316                                                                                 | 41.164                                                                                  | 0.967                                                                                            | 0.961                                                                                              | 0.809                                                                                               |
| 4900         | 40.676                                                                                | 39.671                                                                               | 41.750                                                                                 | 41.585                                                                                  | 1.005                                                                                            | 1.074                                                                                              | 0.909                                                                                               |
| 5100         | 40.976                                                                                | 39.942                                                                               | 42.163                                                                                 | 41.988                                                                                  | 1.034                                                                                            | 1.187                                                                                              | 1.012                                                                                               |
| 5300         | 41.252                                                                                | 40.199                                                                               | 42.548                                                                                 | 42.369                                                                                  | 1.053                                                                                            | 1.296                                                                                              | 1.117                                                                                               |
| 5500         | 41.498                                                                                | 40.439                                                                               | 42.900                                                                                 | 42.721                                                                                  | 1.059                                                                                            | 1.402                                                                                              | 1.223                                                                                               |
| 5700         | 41.712                                                                                | 40.656                                                                               | 43.211                                                                                 | 43.038                                                                                  | 1.056                                                                                            | 1.499                                                                                              | 1.326                                                                                               |
| 5900         | 41.890                                                                                | 40.849                                                                               | 43.476                                                                                 | 43.315                                                                                  | 1.041                                                                                            | 1.586                                                                                              | 1.425                                                                                               |
| 6000         | 41.965                                                                                | 40.934                                                                               | 43.590                                                                                 | 43.436                                                                                  | 1.031                                                                                            | 1.625                                                                                              | 1.471                                                                                               |
| MAE          | —                                                                                     | —                                                                                    | —                                                                                      | —                                                                                       | 0.564                                                                                            | 0.587                                                                                              | 0.519                                                                                               |

\*  $\Delta C_{\text{m}}^{\text{NIST-model}} = |C_{\text{m}}^{\text{NIST}} - C_{\text{m}}^{\text{model}}|$ ; MAE: mean absolute error

势计算误差更小. 虽然在高温和低温区域  $\Delta C_{\text{m}}$  较大, 但  $\text{H}_2$  和  $\text{HD}$  分子的 EIMPET 势平均绝对误差最小, 分别为  $0.519$  和  $0.236 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 因此, 使用该势计算  $C_{\text{m}}(T)$  是更好的选择.

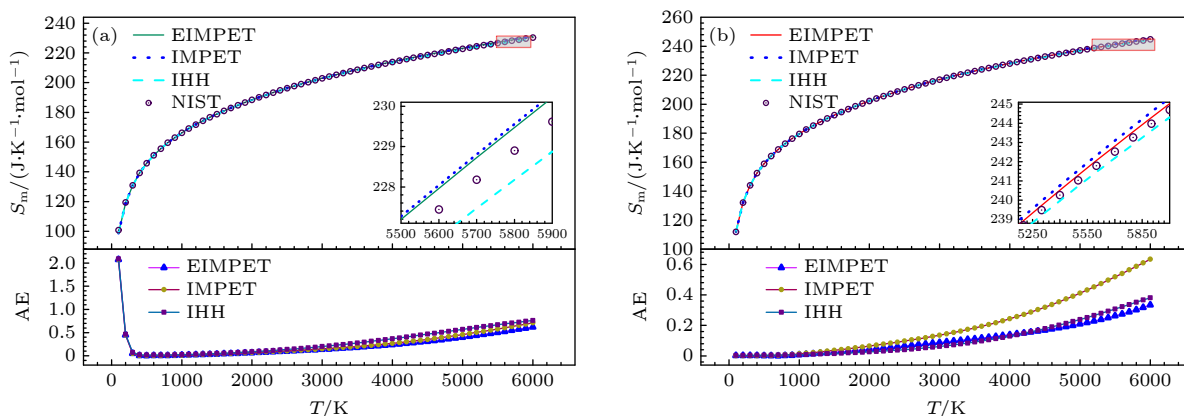
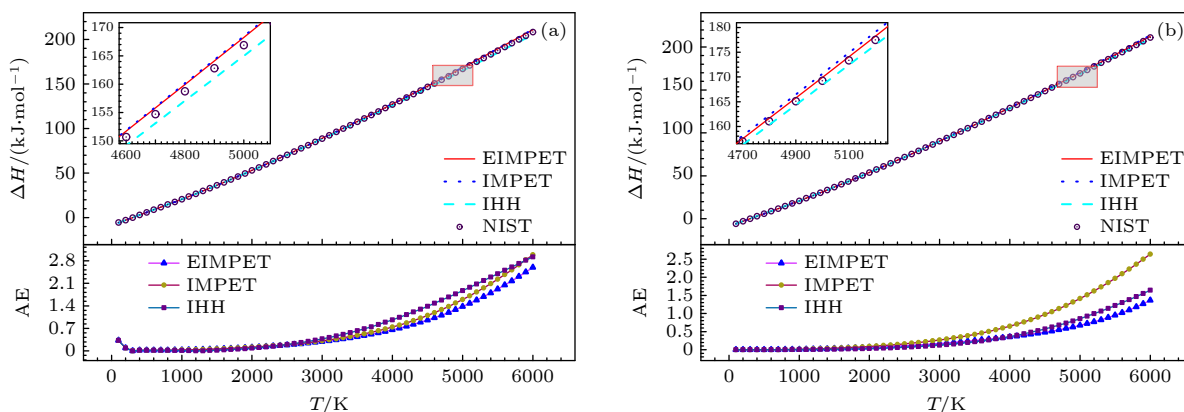
借助 (13) 式—(16) 式, 进一步计算了分子的  $S_{\text{m}}(T)$ ,  $H_{\text{r}}(T)$  和  $G_{\text{r}}(T)$ , 从表 3 看到, 以 EIMPET 势能函数为基础的计算模型计算得到的  $\text{H}_2$  和  $\text{HD}$  分子的  $S_{\text{m}}(T)$  方均根误差为  $0.3824 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  和

$0.1443 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{r}}(T)$  分别为  $0.9586 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $0.4863 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $G_{\text{r}}(T)$  分别为  $0.1754 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $0.0495 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 对于上述四个热力学量, EIMPET 势计算  $\text{H}_2$  分子得到的方均根误差值均小于 IHH 和 IMPET 势计算所得结果, 而对于  $\text{HD}$  分子的  $G_{\text{r}}(T)$  而言, 虽然 IHH 的误差略小于 EIMPET 势的结果, 但后者仍得到了较为精确的计算值.



表 3  $\text{H}_2$  和  $\text{HD}$  分子不同势能模型下的预测数据与 NIST 数据的方均根误差Table 3. Root mean square error of predicted data for  $\text{H}_2$  and  $\text{HD}$  molecules under different potential energy models compared to NIST data.

| 热力学量                                                   | $\text{H}_2^{\text{EIMPET}}$ | $\text{H}_2^{\text{IMPET}}$ | $\text{H}_2^{\text{IHH}}$ | $\text{HD}^{\text{EIMPET}}$ | $\text{HD}^{\text{IMPET}}$ | $\text{HD}^{\text{IHH}}$ |
|--------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| $C_m/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 0.6894                       | 0.7750                      | 0.7019                    | 0.3431                      | 0.6338                     | 0.4055                   |
| $S_m/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 0.3824                       | 0.4096                      | 0.4591                    | 0.1443                      | 0.2732                     | 0.1575                   |
| $\Delta H_r/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$           | 0.9586                       | 1.1052                      | 1.2110                    | 0.4863                      | 0.9749                     | 0.5946                   |
| $G_r/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 0.1754                       | 0.1805                      | 0.2005                    | 0.0495                      | 0.0859                     | 0.0452                   |

图 4  $\text{H}_2$  分子 (a) 和  $\text{HD}$  分子 (b) 的摩尔熵与 NIST 实验数据的对比Fig. 4. Comparison of the molar entropy of  $\text{H}_2$  (a) and  $\text{HD}$  molecules (b) with NIST experimental data.图 5 (a)  $\text{H}_2$  分子的摩尔焓; (b)  $\text{HD}$  分子的摩尔焓Fig. 5. (a) Molar enthalpy of the  $\text{H}_2$  molecule; (b) molar enthalpy of the  $\text{HD}$  molecule.

本研究利用 EIMPET 势计算得到的摩尔熵、相对摩尔焓和约化摩尔吉布斯自由能等热力学量与温度的关系, 见图 4—图 6. 图 4 在 100—6000 K 温度区间内, 对使用 IHH, IMPET 和 EIMPET 势能计算得到的摩尔熵与 NIST 数据库数据进行了对比. 图上方展示了计算值与 NIST 数据的比较, 下方显示了三种势能计算所得摩尔熵与 NIST 数据库数据之间的绝对误差, 结果表明,  $\text{H}_2$  和  $\text{HD}$  分子的计算值与 NIST 数据具有良好的一致性. 对于  $\text{H}_2$  分子, IHH 势、IMPET 势与 EIMPET 势计

算结果在较低温度下的误差几乎一致, 随着温度升高, 特别在 3600 K 以上, 三种势能模型计算结果之间的差异变得明显, 且 EIMPET 势所得结果的绝对误差较小; 类似地,  $\text{HD}$  分子也呈现出相似趋势, 并且三种模型在  $\text{HD}$  分子上的差异更加显著, 不同的是, IHH 势在 1100—4200 K 温度下误差出现小于其他两种势能的情况. 图 5(a), (b) 展示了两个分子的相对摩尔焓随温度升高的变化趋势, 总体与 NIST 数据保持一致. 如图 6(a), (b) 所示, 分子的约化摩尔吉布斯自由能误差在整个温度区间

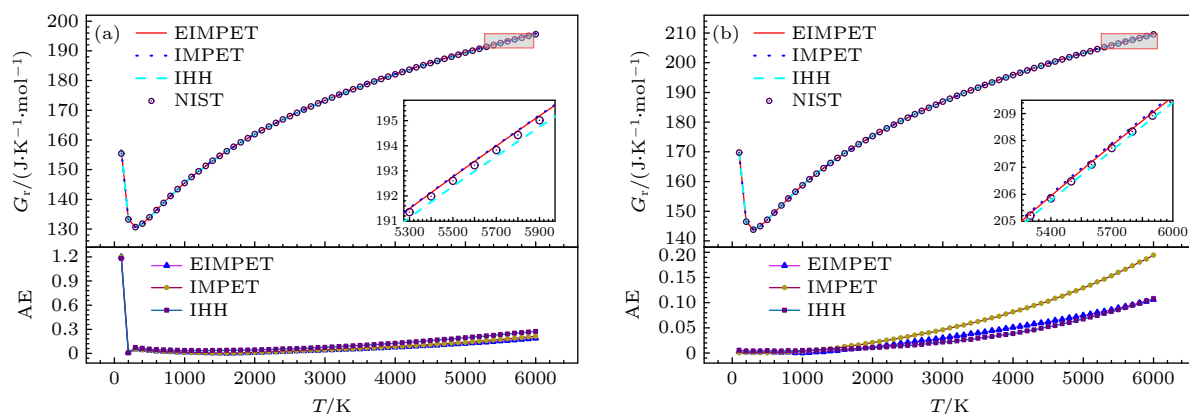
图6 (a)  $\text{H}_2$  分子的约化摩尔吉布斯自由能; (b)  $\text{HD}$  分子的约化摩尔吉布斯自由能

Fig. 6. (a) The reduced molar Gibbs free energy of the  $\text{H}_2$  molecule; (b) the reduced molar Gibbs free energy of the  $\text{HD}$  molecule.

内较小, 并且  $\text{H}_2$  分子的 EIMPET 势结果优于 IHH 和 IMPET 势, EIMPET 势数据的绝对误差在  $0.187 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  以内, 且在低温区域出现较大偏差, 原因与摩尔热容的变化趋势类似; 而  $\text{HD}$  分子的绝对误差范围在  $0.001\text{--}0.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间. 需要注意的是, 随着温度升高, 分子内部运动剧烈, 分子的高振转能级贡献增加, 进而可能使得振转能级误差引起的热力学量计算值与实验值在高温区域会出现相对较大的偏差. 总体来说, 这些结果仍验证了 EIMPET 势能模型在计算气体双原子分子热力学性质方面的优势及其实际应用价值.

## 4 结 论

本文基于扩展的改进多参数指数型 (EIMPET) 势能模型确定了  $\text{H}_2$  和  $\text{HD}$  分子的解析势能曲线, 并通过数值方法求解了分子的完全振转能级. 此外, 根据量子统计系综理论计算了  $\text{H}_2$  和  $\text{HD}$  分子的摩尔热容、摩尔熵、约化摩尔吉布斯自由能和相对摩尔焓, 结果与 NIST 数据库中的数据相吻合. 本文提出了一种以 EIMPET 势能模型为基础来计算气相双原子分子热力学性质的量子化学方法, 可为进一步研究三原子分子的热力学性质提供参考.

## 参考文献

- [1] Wang C W, Peng X L, Liu J Y, et al. 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 27821
- [2] Fan X, Bañados E, Simcoe R A 2023 *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **61** 373
- [3] Abramowitz S, Chase M W 1991 *Pure Appl. Chem.* **63** 1449
- [4] Grein F 2023 *Struct. Chem.* **34** 317
- [5] Yahiatène I, Hennig S, Huser T 2013 *Chem. Phys. Lett.* **587** 1
- [6] Angelova M, Frank A 2005 *Phys. At. Nucl.* **68** 1625
- [7] Halpern A M 2010 *J. Chem. Educ.* **87** 174

- [8] Liu G Y, Sun W G, Liao B T 2015 *Indian J. Phys.* **89** 1109
- [9] Jia C S, Zhang L H, Wang C W 2017 *Chem. Phys. Lett.* **667** 211
- [10] 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
- [11] Jia C S, Wang C W, Zhang L H, Peng X L, Tang H M, Zeng R 2018 *Chem. Eng. Sci.* **183** 26
- [12] Ikot A N, Chukwuocha E O, Onyeyaju M C, Onate C A, Ita B I, Udoh M E 2018 *Pramana-J. Phys.* **90** 22
- [13] Okorie U S, Ikot A N, Chukwuocha E O, Rampho G J 2020 *Results Phys.* **17** 103078
- [14] Bakhti H, Diaf A, Hachama M 2020 *Comput. Theor. Chem.* **1185** 112879
- [15] Oluwadare O J, Oyewumi K J, Abiola T O 2022 *Indian J. Phys.* **96** 1921
- [16] Strekalov M L 2024 *Chem. Phys. Impact* **8** 100444
- [17] Coveney P V, Wan S 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 30236
- [18] Fang Z, Vasiliu M, Peterson K A, Dixon D A 2017 *J. Chem. Theory. Comput.* **13** 1057
- [19] Startsev A N 2019 *J. Sulfur Chem.* **40** 435
- [20] van Speybroeck V, Gani R, Meier R J 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1764
- [21] Kang D, Fan Q, Fan Z, Li H, Fu J 2024 *Int. J. Quantum Chem.* **124** e27373
- [22] National Institute of Standards and Technology (NIST), 2017 NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [23] Xie B J, Jia C S 2020 *Int. J. Quantum Chem.* **120** e26058
- [24] Morse P M 1929 *Phys. Rev.* **34** 57
- [25] Desai A M, Mesquita N, Fernandes V 2020 *Phys. Scr.* **95** 085401
- [26] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **186** 167
- [27] Ding Q C, Jia C S, Wang C W, Peng X L, Liu J Y, Zhang L H, Jiang R, Zhu S Y, Yuan H, Tang H X 2023 *J. Mol. Liq.* **371** 121088
- [28] Hooydonk G V <http://hdl.handle.net/1854/LU-1212652> [2024-12-18]
- [29] Tobias I, Vanderslice J T 1961 *J. Chem. Phys.* **35** 1852
- [30] Fink E H, Akins D L, Bradley Moore C 1969 *Chem. Phys. Lett.* **4** 283
- [31] Wilkinson P G 1968 *Can. J. Phys.* **46** 1225
- [32] Tian H, Fan Q, Fan Z, Fu J, Li H, Ma J, Xie F 2022 *Int. J. Quantum Chem.* **122** e26983
- [33] Leachman J W, Jacobsen R T, Penoncello S G, Lemmon E W 2009 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38** 721

Macroscopic thermodynamic properties of H<sub>2</sub> and HD<sup>\*</sup>

LIU Xianyang<sup>1)</sup> YAO Jiawei<sup>1)</sup> YANG Junfeng<sup>1)</sup> FAN Qunchao<sup>1)†</sup>  
 FAN Zhixiang<sup>1)‡</sup> TIAN Hongrui<sup>2)</sup>

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

2) (*Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

( Received 30 December 2024; revised manuscript received 24 March 2025 )

## Abstract

H<sub>2</sub> molecule and their isotopes represent one of the modern clean energy sources. It is imperative to understand their thermodynamic properties for comprehending their behaviors under various conditions. Thereby promoting their more in-depth applications. In this paper, an extended improved multiparameter exponential-type potential (EIMPET) combined with the quantum statistical ensemble theory is used to investigate and analyze the thermodynamic properties of H<sub>2</sub> and HD molecules. Firstly, reliable energy level data for molecules are obtained using the EIMPET potential. Subsequently, the one-dimensional Schrödinger equation is solved with the LEVEL program to determine the rovibrational energy levels of the molecules. Finally, the quantum statistical ensemble theory is integrated to determine the partition functions, molar heat capacity, molar entropy, molar enthalpy, and reduced molar Gibbs free energy of H<sub>2</sub> and HD in a temperature range of 100–6000 K. The calculation results indicate that compared with IHH potential and IMPET potential, the EIMPET potential is closer to RKR data. A comparison of the calculated thermodynamic properties of the molecules reveals that the results from the EIMPET potential-based method accord well with those from the NIST database. Specifically, for H<sub>2</sub>, the root mean square (RMS) errors for  $C_m(T)$ ,  $S_m(T)$ ,  $G_r(T)$ , and  $\Delta H_r(T)$  are 0.6894 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, 0.3824 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, 0.1754 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, and 0.9586 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively, while for HD, the RMS errors are 0.3431 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, 0.1443 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, 0.0495 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, and 0.4863 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. All of these results are superior to those obtained using IMPET potential, and to those obtained using IHH potential as a whole. These findings demonstrate the advantages and practical applications of the EIMPET potential in calculating the thermodynamic properties of diatomic gas molecules, providing a foundation for subsequently studying the thermodynamic properties of triatomic molecules.

**Keywords:** H<sub>2</sub> molecule, HD molecule, the extended improved multiparameter exponential-type potential energy model, thermodynamic properties

**PACS:** 67.63.Cd, 51.30.+i, 33.15.Mt, 33.20.-t

**DOI:** 10.7498/aps.74.20241793

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241793

\* Project supported by the Central Government Funds of Guiding Local Scientific and Technological Development for Sichuan Province, China (Grant No. 2024ZYD0167) and the Fund for the Natural Science Foundation of Sichuan Province, China (Grant No. 2022NSFSC1857).

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

‡ Corresponding author. E-mail: [fanzhixiang@mail.xhu.edu.cn](mailto:fanzhixiang@mail.xhu.edu.cn)



## $H_2$ 和HD分子宏观热力学性质

刘显洋 姚嘉薇 杨俊锋 樊群超 范志祥 田洪瑞

### Macroscopic thermodynamic properties of $H_2$ and HD

LIU Xianyang YAO Jiawei YANG Junfeng FAN Qunchao FAN Zhixiang TIAN Hongrui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 106702 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241793

CSTR: 32037.14.aps.74.20241793

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241793>

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

#### LLM-105的分子间相互作用和热力学性质

Intermolecular interactions and thermodynamic properties of LLM-105

物理学报. 2024, 73(4): 046501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231696>

#### $NO^+$ 离子系统热力学性质的理论研究

Theoretical study on macroscopic thermodynamic properties of  $NO^+$  ion system

物理学报. 2023, 72(16): 165101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230541>

#### 氩-碳-硅等离子体热力学性质和输运系数计算

Calculation of thermodynamic properties and transport coefficients of Ar-C-Si plasma

物理学报. 2023, 72(12): 125202 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222390>

#### 钼掺杂 $\gamma$ -U (100)表面上 $H_2$ 分子解离、H原子和O原子扩散的第一性原理研究

First principles study of  $H_2$  dissociation, H atom and O atom diffusion on Mo doped  $\gamma$ -U (100) surface

物理学报. 2023, 72(14): 146401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230033>

#### 第一性原理计算研究 $\gamma'$ - $Co_3(V, M)$ ( $M = Ti, Ta$ )相的结构稳定性、力学和热力学性质

First principles study on structural stability, mechanical, and thermodynamic properties of  $\gamma'$ - $Co_3(V, M)$  ( $M = Ti, Ta$ ) phase

物理学报. 2024, 73(8): 086104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231755>

#### 沸石分子筛对 $CH_4/H_2$ 的吸附与分离性能

Molecular simulation for adsorption and separation of  $CH_4/H_2$  in zeolites

物理学报. 2021, 70(15): 156801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210101>