

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
(ОИВТ РАН)

На правах рукописи

Мальцев Максим Александрович

**ДВУХАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АРГОНА В РАВНОВЕСНОЙ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Использование методов масс-спектрометрии для изучения состава веществ	10
1.2. Термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы для задач масс-спектрометрии	24
1.3. Базы данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ	30
1.4. Расчет термодинамических функций индивидуальных веществ в газовой фазе	32
1.5. Методы квантовой химии	37
1.6. Изучение потенциальных кривых межатомного взаимодействия двухатомных соединений инертных газов	50
Глава 2. Метод расчета термодинамических функций двухатомных молекул в газовой фазе на основе потенциалов межатомного взаимодействия	56
2.1. Квантово-химический расчет потенциальных кривых межатомного взаимодействия двухатомных соединений аргона	56
2.2. Аппроксимация потенциальной кривой	60
2.3. Численное решение уравнения Шредингера	67
2.4. Расчет термодинамических функций	69
2.5. Общая схема расчета и описание программы моделирования	73
2.6. Верификация метода расчета термодинамических функций на примере HCl	78
Глава 3. Термодинамические функции двухатомных соединений аргона и их ионов в газовой фазе при температурах до 10 000 К с учетом возбужденных электронных состояний	82

3.1.	Термодинамические свойства аргидов ванадия и кобальта	82
3.2.	Термодинамические свойства димеров Ar_2 и Ar_2^+	86
3.3.	Термодинамические свойства гидридов ArH и ArH^+	93
3.4.	Термодинамические свойства оксидов аргона ArO^+ и ArO	98
3.5.	Термодинамические свойства нитридов аргона ArN^+ и ArN	105
3.6.	Определение погрешностей, связанных с аппроксимацией потенциальной кривой межатомного взаимодействия	114
Глава 4. Влияние двухатомных соединений аргона на результаты масс-спектрометрических исследований в низкотемпературной плазме		
4.1.	Термодинамическое моделирование “холодной” индуктивно-связанной плазмы	119
4.2.	Термодинамическое моделирование “нормальной” индуктивно-связанной плазмы	124
Заключение		127
Список литературы		129

Введение

Актуальность темы исследования. Аргон является инертным газом и практически не реагирует с другими химическими веществами при нормальных условиях. Однако в некоторых случаях соединения аргона (аргиды) могут формироваться и играть определенную роль в теплофизических процессах. В частности, двухатомные соединения аргона, регистрируемые современными диагностическими методами, встречаются практически во всех видах низкотемпературной плазмы, где аргон используется в качестве буферного газа. Примерами такой плазмы являются тлеющий разряд и индуктивно-связанная плазма, используемые в качестве ионного источника в современной масс-спектрометрии. Соединения аргона наблюдаются также в инертных матрицах, применяемых для исследования химически активных частиц, а также в астрономических объектах, таких как межзвездные туманности. Таким образом, изучение соединений аргона является актуальной задачей.

Масс-спектрометрия является мощным аналитическим инструментом, который позволяет определить массу частиц и молекул, их состав, структуру и связи с помощью измерения ионов, создающихся путем ионизации исследуемой пробы. Этот метод обладает высокой чувствительностью и точностью, благодаря чему его применение важно для многочисленных научных, промышленных и медицинских направлений, при этом ионный источник является ключевым компонентом масс-спектрометра, определяя его эффективность, точность и универсальность.

Двухатомные соединения аргона в плазме масс-спектрометра относятся к так называемым фоновым ионам. Фоновые ионы определяют сигналы, которые возникают не от целевых аналитов, а от примесей используемых химических реагентов, контаминации анализируемого образца или окружающей среды и других источников. Так как плотность аргона высокая, то даже небольшая доля его соединений с другими компонентами плазмы (водород, кислород и др.), а также с ионами металлов M^+ из элементов матрицы может существенно влиять на получаемые масс-спектры, перекрывая сигналы от исследуемых веществ [1]. Эти ионы могут мешать идентификации и количественному определению искомого аналита, поэтому распознавание и учет фоновых ионов играют важную роль для

качественного масс-спектрометрического анализа. Хотя фоновые ионы в масс-спектрометрии неизбежны, их правильное распознавание, контроль и учет могут повысить точность и надежность результатов анализа.

В некоторых случаях соединения аргона могут использоваться для выявления проблем в работе установки, использующей низкотемпературную аргоновую плазму. Если концентрация аргидов оказывается далеко за пределами ожидаемых значений, это может указывать на загрязнение оборудования или сбой в нем. Например, наличие в масс-спектре большого количества соединений аргона с составными частями воздуха может свидетельствовать о нарушении вакуума или об избыточных примесях в используемом для создания плазмы аргоне.

Чтобы дать верную оценку влиянию фоновых ионов на результаты масс-спектрометрического анализа, а также чтобы нивелировать это влияние через подбор подходящих режимов работы установки (температуры плазмы, давления и скорости потока газа, типа и концентрации используемых реагентов), необходимо иметь теоретические методы расчета концентраций аргидов в заданных условиях эксперимента. В случае квазиравновесной плазмы наиболее информативным методом является термодинамическое моделирование, основанное на поиске минимума энергии Гиббса или максимума энтропии термодинамической системы. Термодинамическое моделирование позволяет определить равновесные концентрации различных компонентов плазмы, таких как нейтральные атомы, ионы, молекулы и радикалы, а также распределение их энергетических состояний. Однако для его применения необходимы достаточно точные данные о термодинамических свойствах всех рассматриваемых компонентов.

Расчет термодинамических свойств веществ в газовой фазе, как правило, ведется на основе принятых значений молекулярных постоянных [2], полученных, например, с помощью различного типа спектроскопических измерений. Однако в случае двухатомных соединений аргона проводить такие измерения не всегда представляется возможным из-за низкой энергии связи и нестабильности данных молекул. В целом применение стандартной методики для определения термодинамических свойств аргидов сталкивается с проблемами а) отсутствия надежных экспериментальных данных; б) использования модельных потенциалов межатомного взаимодействия (потенциал Морзе), которые в случае двухатомных

соединений аргона могут являться причиной заметных неточностей; в) необходимости учета возбужденных электронных состояний, что становится особенно существенным при температурах плазмы вблизи 10^4 К.

Альтернативой экспериментальным способам исследования потенциальной кривой межатомного взаимодействия являются современные вычислительные методы, основанные на квантово-химических расчетах энергетической структуры молекул и ионов. Так как рассматриваемые аргиды имеют относительно небольшое количество электронов, для расчета их потенциальных кривых можно использовать вычислительно сложные и точные методы квантовой химии. Двухатомные молекулы, хотя и представляют собой простейшие молекулярные системы, могут иметь сильную электронную корреляцию. Следовательно их может быть трудно описать относительно простыми однореференсными методами квантовой химии. В этом случае применение мультиреференсных методов, существенно повышающих точность расчета, в особенности при рассмотрении возбужденных состояний электронов, будет оправданным.

На данный момент сведения о применении мультиреференсных методов для исследования термодинамических свойств соединений аргона практически отсутствуют в научной литературе, поэтому проведение таких расчетов с последующей апробацией их результатов на основе термодинамического моделирования состава низкотемпературной плазмы в условиях современных масс-спектрометров является актуальной и важной для практического применения задачей.

Данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ играют существенную роль не только для описания низкотемпературной плазмы, но и для обширного круга других задач, включая задачи химической промышленности, ракетостроения, атомной энергетики, экологии и др. Для систематизации этих данных используются термодинамические базы данных, примерами которых являются база данных Института стандартов США (NIST) [3] и информационная система ИВТАНТЕРМО, развиваемая в ОИВТ РАН [4]. Расширение и уточнение информации в этих базах данных, в том числе для двухатомных соединений аргона, создает фундамент для будущих исследований в многих из указанных выше областей.

Цели и задачи диссертационной работы. Целями данной работы являются

ся изучение электронной структуры двухатомных соединений аргона с помощью мультиреференсных методов квантовой химии; разработка методики и программы расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе межатомного потенциала взаимодействия; применение разработанного подхода к ряду двухатомных соединений с аргоном, образующихся в низкотемпературной плазме современных масс-спектрометров; оценка влияния неточности определения потенциальной энергии взаимодействия атомов на погрешность расчета термодинамических функций; расчет равновесного состава индуктивно-связанной плазмы, используемой в масс-спектрометрии.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

- с применением квантово-химического моделирования, включая мультиреференсные методы, определены потенциальные кривые межатомного взаимодействия для основного и возбужденных электронных состояний ArN и ArN^+ ;
- проведен анализ различных методов аппроксимации и представления рассчитанных потенциальных кривых межатомного взаимодействия в виде аналитических функций;
- разработан метод расчета статистических сумм двухатомных молекул на основе определения колебательно-вращательного спектра энергетических уровней основного и возбужденного электронных состояний;
- разработана программа для расчета температурных зависимостей основных термодинамических функций двухатомных газов с учетом погрешностей, вносимых неточностью определения потенциалов межатомного взаимодействия;
- исследовано влияние возбужденных электронных состояний аргидов на термодинамические функции в диапазоне температур до 10 000 К;
- полученные данные использованы для предсказания концентрации аргидов, образующихся в индуктивно-связанной плазме современных масс-спектрометров.

Научная новизна. Представленная в работе методика теоретического расчета термодинамических функций идеального газа двухатомных соединений аргона является новой. Оригинальность методики состоит в использовании наиболее точных алгоритмов квантово-химического моделирования, нового способа аппроксимации потенциальных кривых, основанного на учете погрешностей, вносимых различными параметрами, уточненной методики определения статистической суммы и аппроксимации итоговых данных. Преимуществом представленного подхода является способность рассчитывать внутренние статистические суммы в том случае, когда потенциальные кривые межатомного взаимодействия имеют сложную форму (например, два локальных минимума), а также учитывать квазисвязанные колебательные состояния. С помощью разработанной методики впервые получены термодинамические функции и молекулярные постоянные для следующих двухатомных соединений аргона: ArV^+ , ArCo^+ , Ar_2^+ , Ar_2 , ArO^+ , ArO , ArN^+ , ArN , ArH^+ , ArH . Впервые проведен расчет равновесного состава индуктивно-связанной плазмы в условиях современных масс-спектрометров, включающий все указанные выше химические соединения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика расчета термодинамических функций двухатомных молекул с низкой энергией связи на основе методов квантово-химического моделирования, включая мультиреференсные.
2. Межатомные потенциалы взаимодействия и молекулярные спектры для основного и возбужденных электронных состояний двухатомного нитрида аргона и его иона.
3. Термодинамические функции в газовой фазе при температурах до 10 000 К с учетом возбужденных электронных состояний для двухатомных соединений аргона и их ионов ArV^+ , ArCo^+ , Ar_2^+ , Ar_2 , ArO^+ , ArO , ArN^+ , ArN , ArH^+ , ArH .
4. Оценка влияния двухатомных соединений аргона на результаты масс-спектрометрических измерений в низкотемпературной индуктивно-связанной плазме.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на 34-й и 36-й международных конференциях “Взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом”, на 31-й, 33-й и 35-й международных конференциях “Уравнения состояния вещества”, на 65-й, 64-й, 63-й, 62-й, 61-й, 60-й и 59-й всероссийских научных конференциях Московского физико-технического института, на 21-й, 22-й и 23-й международной конференции по химической термодинамике (RCCT), на конференции "Исследование структуры и энергетики молекул", посвященной 100-летию со дня рождения К.С. Краснова, на 15-й российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (PKTC) с международным участием, на 7-й международной Ростовской конференции "Термодинамические свойства для технической термодинамики" (THERMAM), на всероссийской конференции с международным участием "Физика низкотемпературной плазмы - 2023" (ФНТП-2023). Всего работа была представлена в 23-х докладах на российских и международных конференциях.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 31-й печатной работе, из них 8 статей в рецензируемых научных журналах, 6 из которых входят в Перечень ВАК, и 23 тезиса докладов.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, включая обзор литературы, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 147 страниц, из них 129 страниц текста, включая 34 рисунка. Библиография включает 194 наименований на 18 страницах.

Глава 1

Обзор литературы

1.1. Использование методов масс-спектрометрии для изучения состава веществ

Одной из целей данной работы является определение влияния аргидов в плазме на результаты масс-спектрометрических исследований. Масс-спектрометрия — один из основных методов, используемых сегодня для анализа химического состава веществ. За счет ее высокой чувствительности, низких пределов обнаружения элементов и благодаря тому, что с ее помощью возможно анализировать очень малые объемы образца, данный метод позволяет проводить поверхностный и изотопный анализ, а также исследовать структуры органических и биоорганических соединений.

Масс-спектрометрию можно использовать также и для определения концентрации аргидов в плазме, поскольку этот метод признан высокоточным. Поэтому в данном разделе приведены принципы работы современных масс-спектрометров, которые в качестве источников ионов используют аргоновую плазму.

В основе работы масс-спектрометрии лежит принцип, использующий физические свойства атомного ядра. Масс-спектрометрия позволяет определять массу предварительно ионизованных атомов и молекул через измерение отношения их массы к заряду (m/z). Все типы масс-спектрометрических систем для анализа неорганических и органических соединений используют одинаковый базовый принцип. Образец, который нужно проанализировать (газ, жидкость или твердый материал), вводится в ионный источник. Жидкости попадают в область ионизации, например, рассеиванием раствора, а твердые материалы — такими видами испарения, как, например, электротермическое или метод Кнудсена, а также путем лазерной абляции. Например, метод Кнудсена обширно используется для экспериментального изучения термодинамических свойств различных керамик [5–7]. Кроме того, твердый образец можно напрямую поместить в источник (например, как электроды в масс-спектрометрии с искровой ионизацией (SSMS), как мишень

в масс-спектрометрии с ионизацией лазером (МСИЛ) или как материал катода в масс-спектрометрии с газовым разрядом (glow discharge mass spectrometry, GD-MS). В ионном источнике, который работает в условиях высокого вакуума, низкого давления или атмосферного давления, образец материала испаряется, атомизируется и ионизируется, при этом для аналитических целей используются в основном положительно заряженные однозарядные ионы. Эти частицы извлекаются из их первоначального места образования в ионном источнике и ускоряются к входной щели системы разделения масс (масс-анализатора). В то время как ионный источник обычно находится на положительном потенциале, входная щель имеет потенциал нуля. После извлечения ионов из ионного источника к входной щели масс-спектрометра, ионы имеют потенциальную энергию eV , где V — напряжение ускорения, а e — электрический заряд одиночного ионного заряда (с $z = 1$). Эта потенциальная энергия ионов после прохождения через входную щель полностью превращается в кинетическую энергию ($\frac{1}{2}mv^2$, где v — скорость ионов). Если начальная энергия ионов, которую они получают при образовании, ничтожно мала по сравнению с ускоряющей энергией ионов, извлеченных к входной щели, то справедливо следующее уравнение в соответствии с принципом сохранения энергии

$$eV = \frac{1}{2}mv^2. \quad (1.1)$$

Это уравнение объясняет, что скорость тяжелых ионов (v_1 ионов с массой m_1) меньше, чем скорость легких ионов (v_2 ионов с массой m_2 , при условии, что $m_1 > m_2$). Уравнение 1.1 используется напрямую в измерениях с временным разрешением, например, во времяпролетных масс-спектрометрах (ToF-MS). Заряженные ионы извлеченного и ускоренного ионного пучка разделяются по их отношению массы к заряду, m/z , в масс-анализаторе. Разделенные по массе ионные пучки затем регистрируются детекторной системой. Масс-спектрометры используются для определения абсолютной массы изотопов, атомных весов и для совершенно разных приложений в различных научных областях.

Ионный источник — это необходимая составляющая всех масс-спектрометров, где происходит ионизация газовой, жидкой или твердой пробы. В неорганической масс-спектрометрии для множества различных областей применения ис-

пользуются несколько типов ионных источников на основе различных процессов испарения и ионизации. Примерами таких источников ионов являются: искровой разряд, тлеющий разряд, лазер и индуктивно-связанная плазма.

Важным требованием для масс-спектрометрического анализа любого образца (твердого, жидкого или газообразного) является производство постоянного потока ионов достаточной интенсивности, генерируемого в соответствующем источнике ионов из компонентов образца. Образованные таким образом ионы затем извлекаются и ускоряются в масс-анализаторе, разделяются в соответствии с отношением их массы к заряду, а затем обнаруживаются чувствительным ионным детектором. Первый очень простой источник ионов, использующий свечение внутри так называемой канальной лучевой трубки, был предложен Гольдштейном [8] в 1886 году, который открыл, что анодные лучи состоят из положительно заряженных ионов. Позднее для анализа газов были разработаны и применены высоковакуумные источники ионов с ионизацией электронным пучком. В отличие от анализа газов, исследование твердых материалов сложнее, поскольку твердый образец должен быть испарен и атомизирован перед ионизацией. Чтобы решить эту проблему были разработаны специальные источники ионов для анализа твердых образцов: искровые, лазерные и источники с тлеющим разрядом. В то время как искровые и лазерные источники ионов работают в условиях ультравысокого вакуума, тлеющий разряд работает при низком давлении инертного газа (такого, как, например, рассматриваемый в данной работе аргон). Благодаря простой системе введения раствора пробы, при анализе жидкостей для ионизации в большей степени подходит индуктивно-связанная плазма, работающая при атмосферном давлении.

Различные техники масс-спектрометрии можно классифицировать по принципу процесса испарения и ионизации. Испарение твердых образцов может производиться путем теплового (например, на горячей танталовой нити или в нагретой графитовой печи) или лазерного испарения, а также электронным или ионным бомбардированием. В качестве методов ионизации могут использоваться электронная ионизация (EI), ионизация в процессе распыления первичным ионным пучком, резонансная или нерезонансная лазерная ионизация или термическая поверхностная ионизация.

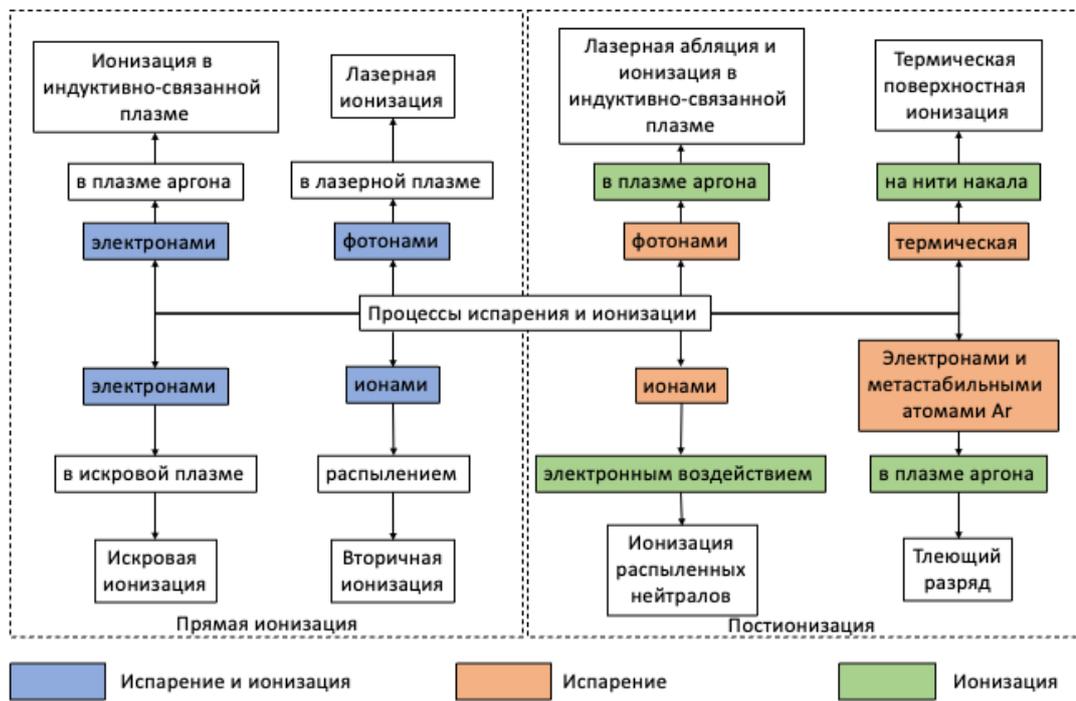


Рис. 1.1. Обзор различных типов источников ионов в неорганической масс-спектрометрии и их классификация относительно испарения и ионизации

Следующие методы масс-спектрометрии неорганических соединений могут быть классифицированы как “прямые методы ионизации” с одновременным испарением (атомизацией) и ионизацией испаренных компонентов образцов, и так называемые “постионизационные” методы [9]. В методах “постионизации” процессы атомизации путем испарения или распыления твердых образцов разделяются по времени и пространству от процессов ионизации атомных или полиатомных видов. В левой части рисунка 1.1 перечислено несколько методов масс-спектрометрии с одновременным испарением и ионизацией: ионизация индуктивно-связанной плазмой, лазерная ионизация, искровая ионизация и вторичная ионизация. “Постионизационные” методы (см. правую часть рисунка 1.1) — это лазерное испарение, сочетающееся с ионным источником на основе индуктивно-связанной плазмы, термическая поверхностная ионизация с использованием двух нитей (одна для испарения образца, другая для ионизации испаренных атомов), нейтральный ионный источник с пост-ионизацией распыленных нейтралов (например, электронным пучком, в плазменной среде или нерезонансным или резонансным лазерным облучением) или ионизация разрядом газа.

Во всех типах ионных источников в процессе ионизации образуются одно- и многозарядные атомные ионы, а также полиатомные или кластерные ионы с разной величиной заряда. Большинство масс-спектрометрических методов используют только положительные однозарядные атомные ионы. Кроме того, образование положительных однозарядных полиатомных и кластерных ионов в ионных источниках вызывает помехи с атомными ионами анализируемого в масс-спектрах вещества (например, ArX^+ с $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{C}$ или Ar).

Рассмотрим подробнее основные типы масс-спектрометров (МС), которые для ионизации используют плазму. Индуктивно-связанная плазма (ИСП), которая благодаря своим отличным свойствам в настоящее время является наиболее часто используемым источником ионов в неорганической масс-спектрометрии, была описана в 1964 году Гринфилдом и др. [10]. Индуктивно-связанную плазму впервые использовали в плазменной оптической эмиссионной спектрометрии (ОЭС) в качестве источников ионов для возбуждения атомов и молекул. Первый коммерческий инструмент для ИСП-ОЭС был создан в 1974 году. По сравнению с распространенными газообразными и твердотельными масс-спектромет-

рами, комбинация индуктивно-связанной плазмы с масс-анализатором является относительно молодым аналитическим методом. Первое успешное объединение индуктивно-связанной плазмы вместе с масс-анализатором квадрупольного типа было проведено Греем [11], Хоуком [12] и Дэйтом [13]. Только через девять лет после введения ИСП-ОЭС был создан первый коммерческий масс-спектрометр ИСП-МС (Elan 250, Perkin Elmer Sciex) для решения рутинных задач. ИСП-МС — это наиболее универсальная техника анализа следовых, ультра-следовых элементов и изотопов, кроме того, масс-спектры ИСП-МС гораздо менее сложны, чем оптические эмиссионные спектры.

Развитие ионных источников ИСП было объединено с фундаментальными исследованиями характеристик плазмы в отношении плазменного газа и температуры электронов, числа электронов, распределения однократно и двухкратно заряженных ионов. Кроме этих исследований разрабатывались ИСП с плазмой, состоящей из гелия или смешанных газов [14–16]). В данных работах большое внимание уделялось врожденному недостатку ИСП-МС, который заключается в формировании изобарных интерференций в масс-спектрах. Эти интерференции возникают, когда полиатомные ионы (например, $^{56}\text{Fe}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) или изобарные атомные ионы (например, $^{40}\text{Ca}^+$ и $^{40}\text{Ar}^+$) накладываются на атомные ионы анализируемых веществ на одной номинальной массе. Кроме того, проблему усугубляют дважды заряженные атомные ионы (например, $^{28}\text{Si}^+$ и $^{56}\text{Fe}^{2+}$) на одной номинальной массе m/z . Однако эти проблемы были частично решены в конце 1980-х с появлением ИСП-МС с двойным фокусированием. В дальнейшем удалось частично решить данную проблему, реализовав снижение скорости образования полиатомных ионов через специальные системы введения образца, генерацию гидридов, лазерную абляцию и электротермическое испарение, однако полностью влияние аргидных ионов устранить не удалось.

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие в масс-спектрометрии на ИСП. Индуктивно-связанная плазма поддерживается в кварцевом факеле, состоящем из трех концентрических труб разных диаметров. Аргон, который обычно используется в ИСП-МС, постоянно протекает через эти трубы факела. Можно расширить возможности ИСП-МС, установив демонтируемый факел с внутренней инъекционной трубой из Al_2O_3 . В этом случае образец в виде аэрозоля транс-

портируется вдоль оси факела через более холодный центральный канал трубы при скорости потока аргонного газа распылителя 0,5-1,2 л/мин. Вспомогательный аргон (промежуточный газ) протекает через среднюю трубу при скорости газа 0,8-1,2 л/мин. Поток вспомогательного аргонного газа поднимает плазму выше верхней части внутренней трубы факела, что позволяет предотвратить ее перегрев. В некоторых приложениях применяются другие газы, такие как азот, кислород или гелий (смешанная газовая плазма). Смешанная газовая плазма, содержащая лишь небольшое количество другого газа по сравнению с аргоном (например, Ar/He, Ar/Xe, Ar/H₂, Ar/O₂, Ar/воздух, Ar/CH₄ или Ar/N₂), используется для уменьшения скорости образования полиатомных ионов [14, 16] и для увеличения степени ионизации трудноионизируемых элементов [17, 18]. Применение более дорогостоящей гелиевой плазмы в ИСП-МС позволяет более эффективно ионизировать элементы с высокой энергией ионизации, такие как галогены [19], или уменьшить изобариические интерференции, например, при измерении соотношения изотопов кальция и калия.

Для решения большинства задач в качестве плазменного газа в ИСП-МС используется чистый аргон. Поток газа, протекающий между внешней трубкой и промежуточной трубкой со скоростью 10 – 20 л/мин, также охлаждает внешнюю трубку между плазмой и индуктивной катушкой. Источник ИСП обычно работает на частоте 27 – 40 МГц и мощности 1 – 2 кВт. Источник питания высокочастотного сигнала проводит ток через нагрузочную индукционную катушку из меди, охлаждаемую водой или воздухом. Переменный ток через нагрузочную катушку создает колеблющееся электромагнитное поле [14]. Энергия, поступающая от высокочастотного генератора, передается через эту нагрузочную катушку аргону при атмосферном давлении. Для зажигания плазмы из аргона используется тесла-катушка или высоковольтный искровой разряд, в результате чего в газе аргона появляются электроны. После возгорания плазменного разряда электроны в плазме ускоряются колеблющимся электромагнитным полем и сталкиваются с атомами и молекулами, что приводит к ионизации компонентов плазмы. При относительно высокой температуре плазмы происходит достаточно эффективное испарение образцов, десольватизация, диссоциация соединений и ионизация образовавшихся атомов в преимущественно одноядерные ионы. Температура и плотность элект-

тронов в плазме зависят от используемых экспериментальных параметров (мощность высокочастотного источника, скорость газа распылителя, скорость захвата раствора, конструкция горелки и прочие). Обычно индуктивно-связанная плазма образуется при температуре около 5000 – 8000 К, тогда как температура возбужденных атомов ниже (от 4000 до 6000 К). Температура электронов составляет от 8000 до 10 000 К, а плотность электронов составляет около $(1-3) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [19].

Энергия высокочастотного поля передается электронам, после чего ускорившиеся электроны ионизируют инертный газ, который используется для переноса аэрозоля. В случае аргона данный процесс описывается формулой:

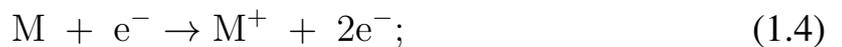


Для того чтобы ионизировать атомы аргона, электроны передают свою энергию посредством столкновений атомам газа плазмы. В это же время столкновения с электронами вызывают возбуждения атомов аргона, в результате чего за счет процесса рекомбинации образуются фотоны. Эти фотоны приводят к увеличению инструментального фона в ИСП-МС [20]:

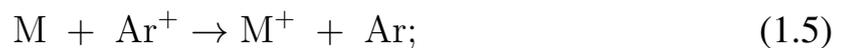


Перечислим основные ионизационные процессы аналита (M) в аргонной индуктивно-связанной плазме:

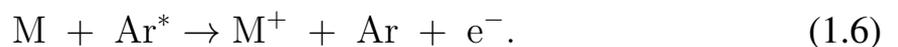
- электронная ионизация



- ионизация переносом заряда



- ионизация Пеннинга



Более того, в аргоновой плазме присутствуют такие метастабильные атомы как Ar^* и M^* вследствие следующих процессов:

- электронное возбуждение атомов аналита



- электронное возбуждение аргона



- электрон-ионная рекомбинация



В большинстве применений ИСП-МС использует “горячую” плазму при мощности высокочастотного источника 1200 – 1300 Вт, что примерно соответствует температуре плазмы в 8000 К. Эффективность ионизации ИСП зависит от энергии ионизации E_i исследуемого элемента. Элементы с энергией ионизации меньше чем 8 эВ ионизируются с почти 100 % эффективностью. С увеличением энергии ионизации эффективность ионизации уменьшается. Авторы [13] зафиксировали уменьшение эффективности ионизации с 91 % до 12 % с ростом энергии ионизации с 8 эВ до 11 эВ. При пониженной температуре индуктивно-связанной плазмы формирование мешающих полиатомных ионов аргона (ArH^+ , ArO^+ , ArC^+ , Ar_2^+) или ионов остаточных газов (C^+ , CO^+ , O^+ , O_2^+ , N^+ , NO^+) может быть значительно подавлено. Например, интенсивность ионов Ar^+ и ArH^+ может быть снижена на шесть и четыре порядка соответственно при условии “холодной” плазмы [21]. В результате использования “холодной” плазменной техники в ИСП-МС наблюдается значительное улучшение пределов обнаружения, например, для К, Са и Fe. Авторы [22] использовали “холодную” плазменную технику для определения калия в ИСП-МС с использованием аргона в качестве плазменного газа. В этом случае элементы с низкой первой ионизационной энергией (Li, Na, К, Rb, Cs, Mg, Са, Sr, Ва, Fe и другие) образуются с более высокой интенсивностью ионов.

В [23] авторам удалось детектировать Fe, Ca, K, Na и Li методом ИСП-МС при условиях “холодной” плазмы. В данном эксперименте высокочастотный генератор был настроен на низкую мощность (750–850 Вт). Эта техника позволяет, например, осуществлять ультрачувствительное определение ^{90}Sr благодаря подавлению образования $^{90}\text{Zr}^+$, который приводит к изобарной интерференции. Генерация мешающих дважды заряженных ионов вольфрама при $m/z = 90$ также может быть исключена. Основным недостатком ИСП-МС является образование полиатомных ионов, которые могут привести к мешающим изобарным интерференциям с атомными ионами аналита. Поэтому мощность источника ИСП, скорость потока газа растворителя и положение горелки ИСП авторами эксперимента были оптимизированы перед проведением эксперимента.

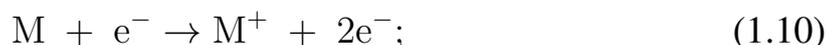
Другим распространенным методом ионизации в масс-спектрометрии является использование тлеющего разряда (glow discharge, GD). Данный вид источников ионов прост, универсален и обеспечивает информацию для эмиссионных и масс-спектрометрических методов [24]. Тлеющий разряд, на протяжении многих десятилетий вытеснял искровой источник ионов с позиции преобладающего метода ионизации в масс-спектрометрии, если рассматривать задачу определения концентраций примесей элементов в различных типах твердых образцов. Сегодня масс-спектрометрия тлеющего разряда (GD-MS) является общепризнанным аналитическим методом анализа твердых образцов. Основное преимущество GD-MS над масс-спектрометрией с искровым разрядом (SSMS) заключается в том, что испарение твердого материала и ионизация нейтральных частиц пространственно разделены. Кроме того, в источнике ионов тлеющего разряда генерируется более стабильный ионный пучок по сравнению с искровым источником ионов. В результате в GD-MS по сравнению с SSMS достигается более высокая точность аналитических данных. Чтобы использовать тлеющий разряд для различных применений, были разработаны многочисленные конфигурации источника, которые были совмещены с масс-спектрометром, а также с спектрометром оптической эмиссии [25].

Тлеющий разряд в GD-MS представляет собой частично ионизированный газ (плазму), состоящий из почти равных концентраций положительных и отрицательных зарядов и большого количества нейтральных частиц. Данный ионный

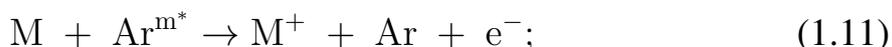
источник состоит из двух электродов: анода, который также служит корпусом элемента, и катода, который выполняет функцию образца и выполнен в виде иглы или плоской пластины. Благодаря стабильности аргоновой плазмы при разряде и относительно простому масс-спектру при давлении около 10^2 Па [24], обычно именно этот газ используется в качестве разрядного. Для работы в плазме тлеющего разряда подойдут и другие благородные газы (He, Ne, Kr и Xe) [26, 27]. Однако, как было продемонстрировано в [24], тип газа сильно влияет на спектр создаваемых ионов в плазме.

Тлеющий разряд постоянного тока (dc) наиболее часто применяют для анализа проводящих образцов в качестве источника плазменных ионов низкой энергии при низком давлении $10 - 10^{-3}$ Па в масс-спектрометрии. Ионы Ar^+ , образующиеся в тлеющем разряде, ускоряются по направлению к катоду из исследуемого образца. Материал образца на катоде испаряется и распыляет под воздействие ионной бомбардировки. Распыленные атомы и молекулы ионизируются в плазме тлеющего разряда (“отрицательное свечение”) с помощью следующих механизмов ионизации [25]:

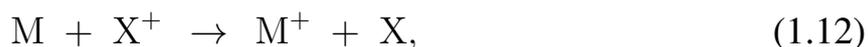
- ионизация электронным ударом



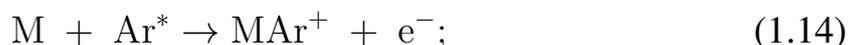
- ионизация Пеннинга



- перенос заряда



- ассоциативная ионизация



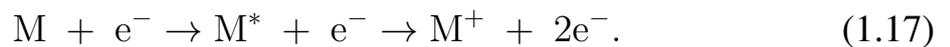
- фотоионизация



при этом возбужденные (метастабильные) атомы M^* образуются в результате реакции:



- кумулятивная ионизация



Ионизация электронным ударом и ионизация Пеннинга являются основными процессами ионизации, тогда как все остальные типы ионизации являются второстепенными. В тлеющем разряде, ионизация электронным ударом происходит, когда атом сталкивается с электроном с энергией, превышающей энергию ионизации этого атома. Первичные электроны испускаются с поверхности катода и электрическое поле придает им ускорение для попадания в область отрицательного свечения, куда они попадают с большой скоростью [25]. Для вторичных электронов, образующихся в ходе реакций ионизации, предполагается распределение, близкое к больцмановскому. Эти электроны обладают средней энергией порядка 4 эВ и отвечают за ионизацию в области отрицательного свечения [28]. Ионизация Пеннинга в тлеющем разряде происходит при столкновении между атомами метастабильного плазменного газа и атомами образца. Энергии метастабильных атомов аргона составляют 11,55 и 11,72 эВ, что достаточно для ионизации большинства элементов периодической таблицы Менделеева [28].

Авторы [25, 29, 30] провели численное моделирование различных процессов столкновения в тлеющем разряде постоянного тока (dc). В результате было предложено, что диагностика плазмы (определение электронной и ионной плотности, электронной температуры и потенциала плазмы) для проверки теоретических результатов может быть выполнена с помощью измерений зондом Ленгмюра [31, 32].

Моделирование плазмы в приложении к тлеющему разряду осложнено отсутствием в ней локального термодинамического равновесия. Поэтому для решения этой задачи были развиты различные модели для разных компонент плазмы [33].

На настоящее время используется три основных способа моделирования [34]. Первый из них — это представление плазмы тлеющего разряда как гидродинамической среды. Для этого предполагается, что все вещества находятся в гидродинамическом равновесии. Их состояние описывается уравнением непрерывности потока, учитывающим диффузию и миграцию компонентов. Эта модель приближительна, особенно для быстрых электронов, которые далеки от гидродинамического равновесия. Другим методом является кинетическая (Больцмановская) модель, которая охватывает неравновесные состояния различных компонентов, описываемых уравнением переноса Больцмана. Третий вид — моделирование методом Монте-Карло. Компоненты плазмы при этом рассматриваются последовательно друг за другом. Их траектории описываются законом Ньютона, а столкновения осуществляются случайным образом. Даже при минимальном количестве частиц данная модель позволяет описать поведение системы достаточно точно. Однако для обеспечения результата с максимальной достоверностью моделирование необходимо выполнять с большим числом частиц, что требует существенного увеличения расчетного времени. Каждый способ моделирования имеет свои достоинства и недостатки. Поэтому для успешного описания физического поведения различных компонентов плазмы тлеющего разряда целесообразно комбинировать модели (использовать гибридные модели) [33, 35–37]. Компоненты, не находящиеся в гидродинамическом равновесии (например, быстрые электроны, быстрые атомы аргона и ионы аргона) должны описываться методом Монте-Карло [33]. Компоненты, которые находятся вблизи локального термодинамического равновесия, могут быть описаны гидродинамической моделью (например, медленные электроны, атомы и ионы материала катода) [36].

В качестве примера можно привести источник ионов тлеющего разряда, разработанного с геометрией по Гримму [38, 39], который может быть подключен к коммерческому масс-спектрометру. Положительно заряженные ионы, образующиеся в аргоновой плазме источника тлеющего разряда, извлекаются и ускоряются в масс-спектрометре секторного поля с двойной фокусировкой. Но также для тех же задач можно использовать квадрупольный масс-анализатор, ионную ловушку или времяпролетный масс-спектрометр.

В целом, источник ионов тлеющего разряда по Гримму демонстрирует ста-

бильную работу в режиме постоянного тока (dc) и импульсном режиме (с частотой 600 Гц и длительностью импульса 20 с), обеспечивая либо непрерывную подачу ионов, либо ионный пучок с временным изменением. Авторы [24] анализировали тлеющие разряды, соединенные с времяпролетным масс-спектрометром, и сравнили использование традиционных инертных газов [40] с методом, в основе которого выбрали альтернативные реакционноспособные газы (т.е. где аргон систематически заменялся азотом или кислородом). С увеличением добавления азота или кислорода в аргоновую среду наблюдалась значительная потеря интенсивности ионов Ar^+ и ArH^+ , но интенсивность ионов O_2^+ увеличивалась. При использовании азота в качестве плазменного газа были измерены только небольшие интенсивности ионов N_2^+ , N_2H^+ , N_3^+ и N_4^+ . В данном эксперименте тлеющий разряд был создан импульсно, но при этом поддерживался постоянным током.

В то время как тлеющий разряд постоянного тока подходит для прямого анализа электропроводящих образцов, непроводящие сыпучие материалы или слоистые системы не подходят для анализа с помощью GD-MS из-за эффекта подзарядки на поверхности катода образца, поскольку тогда положительные ионы перестают бомбардировать катод. Чтобы расширить область применения GD-MS постоянного тока, особенно для определения характеристик непроводников, были введены дополнительные модификации. Например, была применена вторичная катодная диафрагма перед плоской непроводящей поверхностью образца [41], где она становится тонким проводящим слоем на поверхности образца. Кроме того, также в GD-MS постоянного тока используется электропроводящее порошкообразное связующее (например, графит высокой чистоты, Ag, Au, Cu, Ga). Его смешивают с непроводящим порошкообразным образцом перед прессованием гомогенной смеси с образованием электрода. Оба метода анализа непроводников с помощью GD-MS постоянного тока имеют серьезные недостатки. Во-первых, в масс-спектрах наблюдается образование новых многоатомных ионов (например, аргидных или оксидных ионов, вторичного катодного или связующего материала). Во-вторых, поверхность образца загрязнена вторичным катодным материалом, и пределы обнаружения элементов ухудшаются из-за разбавления порошкообразного образца проводящим связующим. Кроме того, можно столкнуться с загрязнением образца и при подготовке смешанных электродов. Чтобы избежать

этих трудностей в GD-MS постоянного тока, для прямого твердотельного анализа в нескольких лабораториях были разработаны источники радиочастотного тлеющего разряда. Особенно эти источники подходят для изучения изоляторов (например, керамики, стекла или толстых оксидных слоев на сверхпрочных сплавах) [42–44]. С помощью радиочастотного GD-MS были проведены исследования интенсивностей и энергетических распределений атомарных ионов анализируемого вещества, а также ионов плазменного газа, остаточного газа и многоатомных ионов (аргидов, гидридов, оксидов и других), образующихся в радиочастотном тлеющем разряде. Цель данных исследований — оптимизация анализа микроэлементов в полупроводниковых и непроводящих материалах. За счет использования дополнительного магнитного поля, расположенного за плоским образцом (радиочастотного GD-MS с магнитным усилением (радиочастотный MGD-MS)) повышается эффективность распыления и ионизации, а также значительно снижается образование плазменных газовых ионов, остаточных газовых ионов, многоатомных и кластерных ионов.

Благодаря представленным исследованиям, можно сделать следующие выводы: а) наличие соединений с аргоном влияет на состав плазмы, и как следствие, на получаемые результаты масс-спектрометрических экспериментов; б) состав плазмы зависит от внешних параметров установки, так как, варьируя такие параметры, как скорость накачки аргона или температуры плазмы, можно влиять на количество соединений аргона в плазме. Вместо проведения большого количества опытов при различных параметрах плазмы для оптимизации состава и подготовки проб, можно провести компьютерное моделирование, что, в свою очередь, сократит объем экспериментов и поможет быстрее получить оптимальные значения параметров МС.

1.2. Термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы для задач масс-спектрометрии

В предыдущем разделе были рассмотрены процессы, приводящие к образованию аргидов в плазме. Их понимание может иметь большое значение при

решении многих научных и технических задач. Однако экспериментальные методы исследования таких процессов, как правило, дороги и не всегда доступны. В этой ситуации может помочь компьютерное моделирование, поскольку с его помощью возможно анализировать состояния и теплофизические процессы. Наиболее простым в сравнении с описанными выше является метод термодинамического моделирования [45]. При этом применять математический аппарат равновесной термодинамики для проведения численных расчетов позволяет принятое предположение, что система находится в локальном термодинамическом равновесии.

Термодинамическое равновесие представляет собой предельное состояние, к которому стремится изолированная от внешних воздействий термодинамическая система [46]. Это значит, что в каждой точке системы происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции проходят до конца, устанавливая термическое, механическое и химическое равновесие. На практике условие изолированности означает, что процессы установления равновесия происходят гораздо быстрее, чем изменения на границах системы, и система не обменивается веществом и энергией с окружающей средой.

Методы равновесной термодинамики чаще всего используются в сочетании с моделью, в соответствии с которой поведение газов описывается уравнением состояния идеального газа, а все растворы также являются идеальными. Идеальная модель проста и универсальна, она обеспечивает широкий спектр возможностей для моделирования. В большинстве случаев идеальная модель позволяет адекватно описать процессы или явления. Если исследуется химически реагирующая гетерогенная система, то параметры модели могут быть определены достаточно точно на основе термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Целью термодинамического моделирования в первую очередь является определение состава термодинамической системы при равновесном состоянии. Из первого и второго законов термодинамики следует, что в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна. В некоторых случаях из-за того, что для системы заданы температура и давление, удобнее использовать вместо энтропии потенциал Гиббса, который в равновесии должен быть минимален. Для определения экстремума функции существуют методы оптимизации первого и второго порядков, а также методы линейного [47] и геометрического программи-

рования [48]. В некоторых случаях используется “кинетический” метод, в котором процедуры расчета равновесного состава сводятся к поиску стационарного решения задачи формальной кинетики [49]. Методы оптимизации первого порядка позволяют определить приближенные значения равновесных концентраций веществ [50], однако в окрестности экстремума их эффективность падает. Для расчета равновесного состава в окрестности решения наиболее эффективными считаются методы оптимизации второго порядка, требующие использования первых и вторых производных оптимизируемой функции [49].

Метод равновесного термодинамического моделирования также позволяет проводить моделирование насыщенных паров [45]. В качестве моделируемой системы был выбран насыщенный пар над конденсированным веществом, состоящим из оксидов некоторых элементов. В результате расчетов было выявлено, что значения теоретических и экспериментальных давлений согласуются друг с другом. Таким образом, метод термодинамического моделирования показал свою эффективность для описания термодинамических систем в условиях равновесия. Другим примером успешного применения термодинамического моделирования является описание термохимических процессов в графитовой печи электротермического атомизатора [51].

Указанный подход можно применить для описания низкотемпературной плазмы. В этом случае моделирование основывается на представлении плазмы как совокупности различных частиц — свободных электронов, ионов, нейтральных атомов и молекул — количество которых изменяется в результате таких процессов, как, например, ионизация и диссоциация, подобных химическим реакциям в веществах.

В случае высоких температур можно считать, что ионизация составных веществ — единственная форма химического превращения. Такое предположение позволяет упростить моделирование и, как результат, можно описать систему уравнением Саха [46]. Данная модель особенно полезна при исследовании систем, состоящих из различных элементов и/или ионов с разной кратностью ионизации. В качестве входных параметров требуется указать потенциал ионизации и статистические суммы выбранных компонент плазмы. Уравнение Саха в общем случае

имеет вид

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{1}{\lambda_e^3} \frac{g_e g_i}{g_a} e^{-\beta(I - \Delta I)}, \quad (1.18)$$

где n_a — концентрация атомов, g_e , g_i и g_a — статистические суммы электрона, иона и атома, I — потенциал ионизации атома, ΔI — величина снижения потенциала ионизации.

Уравнение Саха может быть обобщено и на случай неидеальной плазмы, в которой близкие столкновения частиц имеют существенное значение. В физике неидеальной плазмы и плотного разогретого вещества данный подход получил название “химической модели“. Эта модель успешно применяется для описания неидеальной плазмы в астрофизических объектах, ударных волнах, при электро-взрыве проводников и воздействию на конденсированные мишени интенсивных лазерных импульсов и потоков частиц. Многие работы в рамках химической модели посвящены исследованию атомарного водорода или частично ионизованной водородной плазмы в применении к задачам астрофизики [52–56].

Обзор различных подходов для расчета электронно-ионного, атом-ионного и атом-атомного взаимодействий при создании химических моделей был представлен в статье [57]. В работах [58, 59] было введено понятие базовых химических моделей. Результаты этих исследований позволили получить выражения для давления и снижения потенциала ионизации атомов плазмы в зависимости от параметра неидеальности.

Авторами [60] предложен подход, основанный на химической модели плазмы и учитывающий эффекты кулоновского взаимодействия, отталкивания атомов и молекул на малых расстояниях, а также вырождение свободных электронов для описания равновесного состава и термодинамических функций неидеальной плазмы. Представлены результаты расчетов термодинамических параметров с использованием моделей, основанных на этом подходе. Параметры теплового и калорического уравнения состояния для водородной плазмы были рассчитаны от умеренных до высоких плотностей в широком диапазоне температур.

В [61] авторы включили в модель Саха учет конечных объемов ионных ядер. Это усовершенствование позволило расширить модель Саха на сверхвысокие плотности и умеренные температуры. В этой области термодинамика модели

Саха существенно близка к термодинамике модели Томаса-Ферми, которая обычно используется для конденсированных сред. Сравнение с экспериментальными данными по ударной адиабате показало хорошее соответствие для очень широкого диапазона давлений.

Как было указано ранее, модель Саха не учитывает никакие другие химические превращения, кроме ионизации атомов и молекул. Однако в ионных источниках для масс-спектрометрии в плазме присутствуют и полиатомные ионы, для которых необходимо рассчитывать условия их образования. В этом случае системы уравнений Саха оказывается недостаточно, и необходимо в рамках моделирования учитывать не только процессы ионизации, но и процессы образования и диссоциации полиатомных молекул. Для реализации данного подхода необходимо иметь больше первоначальных данных об индивидуальных веществах, входящих в плазму. Приведем примеры успешного использования термодинамического моделирования для анализа низкотемпературной плазмы в масс-спектрометрии.

Термодинамическое моделирование было применено для разработки методики анализа ферровольфрама на основе ИСП-АЭС [62]. Были исследованы три различных способа подготовки образцов ферровольфрама к анализу (растворение с использованием смеси кислот и два варианта сплавления), изучено влияние щелочных элементов на эмиссию вольфрама и продемонстрирована эффективность внутренней стандартизации для снижения погрешностей, вызванных случайными колебаниями операционных параметров прибора. Были выбраны оптимальные спектральные линии для определения вольфрама и внутреннего стандарта. Для моделирования были рассчитаны термодинамические свойства некоторых вольфрам-содержащих комплексов в кристаллическом состоянии и в растворе с использованием метода групповых составляющих. Разработана теоретически обоснованная схема экспрессной методики ИСП-АЭС для определения вольфрама в ферровольфраме. Ее экспериментальное тестирование на стандартных образцах показало значительное снижение погрешности результатов анализа при использовании Sc II 424,683 нм в качестве внутреннего стандарта.

В [63] для ряда элементов представлены теоретические и экспериментальные основания формирования двукратно заряженных ионов в масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. Путем использования метода термодинамиче-

ского моделирования рассчитаны эффективности образования одно- и двухзарядных ионов с наименьшим значением второго потенциала ионизации. Проведено сравнение результатов теоретических и экспериментальных исследований, выполненных на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Определена точность расчетных результатов и возможность их применения для прогнозирования эффективности образования двукратно заряженных ионов M^{++} в ИСП-МС.

В [64] предложен новый метод для определения дейтерия (D) методом ИСП-МС, основанный на использовании сигнала, получаемого от полиатомных ионов, содержащих водород, образующихся в индуктивно связанной плазме. Предварительно было проведено теоретическое исследование для оценки концентрации полиатомных видов в равновесной Ar-O-D-H плазме при разных температурах и стехиометрических соотношениях. Было установлено, что наивысшая чувствительность и линейность измерения концентрации D в широком диапазоне могут быть достигнуты путем мониторинга ионов D_2 и ArD при массах 4 и 42, соответственно. Результаты расчетов соответствуют экспериментам. Также была оценена стабильность сигнала, спектральные интерференции и влияние параметров плазмы. Достигнутые значения предельной чувствительности и диапазон динамического измерения от 4 до 5 порядков величины позволяют легко измерять концентрации дейтерия около естественного уровня и выше, практически до 100% (или 1 млн. ppm) на стандартных квадрупольных ИСП-МС установках. Аналогичное или даже более высокое качество измерения ожидается при использовании высокоразрешающих ИСП-МС с системами ввода образца с более низкой мертвой зоной.

Таким образом, термодинамическое моделирование является подходящим методом для изучения состава индуктивно-связанной плазмы и явлений внутри неё. При этом подобное моделирование сравнительно редко применялось к соединениям с аргоном. Как указано выше, для использования данного метода необходимо обладать информацией о термодинамических функциях индивидуальных веществ в газовой фазе. Источником таких данных могут быть соответствующие термодинамические базы данных или, если такие данные в справочной литературе и базах данных отсутствуют, расчет. В случае соединений аргона именно недоста-

ток информации о термодинамических свойствах аргидов делает невозможным их использование в термодинамическом моделировании.

1.3. Базы данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ

В теплофизике методы систематизации данных имеют большое значение. С начала XX века, термодинамические и теплофизические свойства веществ были представлены в известных справочных сериях, таких как Landolt-Bornstein (данные для физики и инженерии), Beilstein's Handbook of Organic Chemistry и Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry [65]. В настоящее время справочно-аналитическая деятельность является самостоятельным направлением исследований, которое характеризуется экспоненциальным ростом масштабов данных.

На данный момент существует ряд широко используемых баз данных (БД). Одной из самых известных в США баз данных по термодинамическим свойствам веществ является банк данных NASA [66, 67]. Однако, несмотря на ее популярность, она не сопровождается подробным описанием методов получения информации и содержит только ссылки на источники данных.

В рамках проекта "Active Thermochemical Tables" (АТсТ) в Аргоннской национальной лаборатории США была разработана база данных, целью которой является получение наиболее точных и согласованных данных о термохимических свойствах веществ [68]. Кроме рекомендованных значений энтальпий образования и их погрешностей, в этой БД содержатся первичные экспериментальные и расчетные данные, а также информация об источниках. Специалисты проекта разработали метод согласования термохимических величин, который предполагает построение матрицы, отображающей все доступные термохимические взаимосвязи между веществами (энтальпии и энергии Гиббса реакций, константы равновесия, энергии ионизации и т.д.). Перед включением в БД все величины критически оценивались.

Существует несколько исследовательских центров по разработке термоди-

намических баз данных и соответствующего программного обеспечения (например, NIST [3]), включая международные организации, такие как Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) [69]. Большинство информации в этих базах данных не является открытой и предоставляется за плату. Кроме БД, охватывающих наиболее полный список элементов и их соединений, существуют такие специализированные БД, как ThermoChimie [70], которая содержит термодинамические свойства около 2300 веществ, относящихся к ядерным отходам, а также возникающих при их утилизации и хранении. Некоторые из этих баз данных были объединены международными организациями.

С 1980-х годов в Термоцентре им. В.П. Глушко ведутся работы по созданию и поддержанию БД “ИВТАНТЕРМО” с компетентно подтвержденными данными о термодинамических свойствах индивидуальных веществ. На первом этапе был разработан программный комплекс для работы на компьютерной системе HP-3000, включающий БД. Позже был создан программный комплекс для персональных компьютеров с операционной системой Windows, связанный с БД “ИВТАНТЕРМО” и предназначенный для моделирования равновесных состояний сложных термодинамических систем [71].

С начала 2016 года в ОИВТ РАН началась работа над обновленной версией БД “ИВТАНТЕРМО”, которая получила название “ИВТАНТЕРМО-онлайн” [4, 72]. Эта система имеет новый расширяемый дизайн БД, клиент-серверную архитектуру, удобный веб-интерфейс и ряд новых функций для онлайн-сервисов и автономной обработки данных. В системе наборы данных сопровождаются унифицированными подробными описаниями источников и методов получения этих данных. В ней реализованы функции для хранения исходных экспериментальных или расчетных данных, использованных значений констант с оценками их погрешностей. Для регулярных обновлений данных с сохранением истории всех изменений создана двухступенчатая система внесения изменений с подтверждением со стороны экспертного совета. Современный интерактивный веб-интерфейс предоставляет возможность удаленной работы пользователей и экспертов. Также БД дополнена программами расчета и анализа термодинамических функций в конденсированной и газовой фазах, имеющими веб-интерфейс, совместимый с основным интерфейсом системы.

В том случае, когда информации о термодинамических функциях нет в базах данных, существует необходимость расчета этих функций. Соединения аргона являются примером веществ, термодинамические функции которых отсутствуют в широко используемых базах данных.

1.4. Расчет термодинамических функций индивидуальных веществ в газовой фазе

В основе расчета термодинамических функций индивидуальных веществ стоит разделение статистической суммы на две части. Одна часть связана с поступательным движением частиц, а вторая — с ее внутренним движением. Поступательная часть статистической суммы вычисляется по формуле

$$Q_{\text{tr}}(T) = \left(\frac{2\pi M k T}{N h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p}, \quad (1.19)$$

где M — молекулярный вес газа, p — давление газа, N , h , k и R — число молекул вещества, постоянная Планка, постоянная Больцмана и универсальная газовая постоянная соответственно. Расчет внутренней составляющей статистической суммы имеет ряд особенностей.

Статистическая сумма по внутримолекулярным состояниям представляет собой сумму по всем связанным электронным, колебательным, вращательным состояниям и состояниям, обусловленным ориентацией спинов ядер атомов, образующих молекулу газа. Состояния атомов и молекул, имеющих различную ориентацию спинов ядер, имеют практически одинаковые энергии, а при отсутствии ядерных реакций спины ядер остаются неизменными. Поэтому для атомов и молекул, не имеющих плоскостей или осей симметрии второго порядка или выше, составляющая в статистической сумме, обусловленная спинами ядер, не зависит от температуры и является дополнительным статистическим весом для состояний, связанных с другими внутримолекулярными движениями.

Для молекул с плоскостями симметрии или осями симметрии второго порядка или выше статистические веса вращательных состояний зависят от спинов

ядер атомов, образующих молекулу. На величину статистической суммы по вращательным состояниям влияет превышение температуры над разностью энергий между соседними вращательными уровнями симметричной молекулы. Для всех молекул, кроме молекулы водорода, ее изотопных модификаций и некоторых соединений других элементов, разность между энергиями соседних вращательных состояний существенно ниже kT уже при 100 К. Даже для водорода, при температурах более 500 К, можно исключить составную часть ядерных спинов из значений термодинамических функций, так как ошибки в связи с небольшим различием в статистических весах состояний с четными и нечетными значениями квантового числа вращения достаточно невелики.

С тех пор, как в начале 30-х годов были созданы статистические методы, основные проблемы расчета внутримолекулярных составляющих термодинамических функций газов связаны с трудоемкостью достаточно корректного расчета статистической суммы и ее производных, особенно для двух- и многоатомных газов. Вместо этого, чтобы получить таблицы термодинамических функций многих десятков газов, не вычисляя значений непосредственно, использовались различные приближенные методы, удовлетворительные при умеренных температурах, но менее точные при высоких. Основные выводы из критического анализа различных методов расчета были опубликованы в [73].

Статистическая сумма по внутримолекулярным состояниям двухатомных молекул является суммой по их электронным, колебательным и вращательным состояниям. В общем виде эта статистическая сумма может быть записана как

$$Q_{\text{int}} = \sum_{i=X}^{i_{\text{max}}} \sum_{v=X}^{v_{\text{max}}} \sum_{J_{\text{min}}}^{J_{\text{max}}} p(i, J) \exp \left(- \frac{hc}{kT} [T_e^i + G^i(v) + F_v^i(J) - G^X(0) - F_0^X(J_{\text{min}})] \right), \quad (1.20)$$

где T_e^i — энергия i -го электронного состояния, равная разности энергии минимумов потенциальных кривых в i -м и основном состоянии молекулы; $G^i(v)$ — функция, описывающая колебательную энергию молекулы в i -м электронном состоянии как функцию квантового числа v , где $v = 0, 1, 2, \dots, v_{\text{max}}^i$; $F_v^i(J)$ — функция, описы-

вающая вращательную энергию молекулы в i -м электронном и v -м колебательном состояниях как функцию квантовых чисел v и J , где J принимает ряд целых или полуцелых значений от J_{\min}^i до J_{\max}^i ; $G^X(0)$ — колебательная энергия молекулы в ее основном состоянии при $v = 0$; $F_0^X(J_{\min})$ — вращательная энергия в основном электронном состоянии при $v = 0$, $J = J_{\min}$; $p(i, J)$ — статистический вес J -го вращательного уровня в i -м электронном состоянии, равный $(2J + 1)c$, где c — целое число, зависящее от типа данного электронного состояния молекулы; X — символ основного состояния молекулы.

Развитие электронно-вычислительной техники избавило от ограничений, которые ранее были связаны с трудоемкостью расчетов статистической суммы и ее производных путем суммирования по уровням энергии. При этом возникли другие проблемы, связанные с ограничением точности вычисления термодинамических функций газов, поэтому для правильного расчета, особенно при высоких температурах, необходимо учитывать все связанные состояния молекул газа. Экспериментальные исследования могут дать информацию только о небольшом количестве электронно-колебательно-вращательных состояний молекул, главным образом о состояниях с относительно низкими энергиями возбуждения двух- и многоатомных молекул и электронных состояний атомов и одноатомных ионов.

Выражение для $F_v(J)$ существенно зависит от характера взаимодействия механического момента количества движения молекулы, орбитального момента ее электронов и суммарного момента электронных спинов. Например, для состояний симметрии $^1\Sigma(^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^1\Sigma_g^+, \dots)$:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 - L_v J^4(J+1)^4 + \dots, \quad (1.21)$$

где

$$B_v = B_e - \alpha_1 \left(v + \frac{1}{2}\right) + \alpha_2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha_3 \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots, \quad (1.22)$$

$$D_v = D_e - \beta_1 \left(v + \frac{1}{2}\right) + \beta_2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \dots, \quad (1.23)$$

$$H_v = H_e - h_1 \left(v + \frac{1}{2}\right), B_e = h/8\pi^2 c \mu r_e^2, \quad (1.24)$$

где D_e — постоянная центробежного растяжения; α_k, β_k, h_k — постоянные колебательно-вращательного взаимодействия, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведенная масса молекулы; r_e — равновесное межъядерное расстояние в данном электронном состоянии молекулы.

Уровни колебательной энергии двухатомной молекулы описываются уравнением

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots, \quad (1.25)$$

где ω_e — частота колебаний молекулы, $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$ — постоянные ангармоничности.

Все постоянные в уравнениях 1.22 – 1.25 определяются в результате анализа вращательных, колебательно-вращательных и электронно-колебательно-вращательных спектров молекул. Поскольку коэффициенты в уравнениях для низких колебательно-вращательных уровней энергии могут хорошо аппроксимироваться, исследователи интерпретируют спектры молекул именно в таких условиях. Однако, если использовать полученные таким образом молекулярные постоянные для описания более высоких уровней, можно получить грубые ошибки в расчете, так как энергия колебательных уровней молекулы не должна превышать энергии диссоциации или разрыва химической связи. Таким образом, точность расчетов термодинамических функций газов, особенно при высоких температурах, зависит от полноты данных об энергетических состояниях атомов и молекул.

Расчет статистической суммы по электронным состояниям атома вызывает трудности из-за того, что при количестве состояний, стремящемся к бесконечности, их энергии не превышают потенциал ионизации серии термов и ограничены снизу. В результате возникает расходимость статистической суммы атома и ее производных. При невысоких температурах индивидуальные значения состояний быстро сходятся, поэтому суммирование прекращается задолго до того, как вклады начнут расти из-за увеличивающегося статистического веса. Однако при высоких температурах электронная статистическая сумма, ее производные и термодинамические функции существенно зависят от способа ограничения верхнего предела суммирования.

Во многих работах, начиная с трудов Планка [74] и Ферми [75], была затронута проблема расходимости статистической суммы атомов и были предложены различные способы ограничения этой суммы по электронным состояниям атомов. Некоторые из них основывались на представлениях об атомах как о жестких сферах, некоторые связаны с образованием континуума при энергиях, меньших потенциала ионизации атома [76], а другие базировались на совместном рассмотрении связанных и несвязанных состояний атома [74, 77]. Однако большинство методов, кроме тех, которые ограничивают статистическую сумму на состояниях с энергией, не превышающей потенциала ионизации атома, основываются на учете взаимодействия частиц газа, поэтому не применимы к идеальному газовому состоянию. Некоторые методы, разработанные Планком и Ларкиным, применимы только к водородоподобным атомам и должны быть расширены для многоэлектронных атомов и молекул. Обзор этих методов можно найти в работе [78].

Проблема ограничения электронной статистической суммы атомов не может быть рассмотрена изолированно от аналогичной проблемы, возникающей при расчете статистической суммы по электронным состояниям молекул. Если учет ридберговских состояний в статистической сумме атома можно ограничить с помощью одного из указанных выше методов, то для расчета статистической суммы молекул, при условии использования подобного метода ограничения, аналогичные состояния учесть также необходимо.

На практике при расчете статистических сумм двухатомных и особенно многоатомных молекул невозможно учесть ридберговские электронные состояния в связи с отсутствием для большинства молекул соответствующих данных. Та же проблема характерна и для значительной части состояний атомов и одноатомных ионов, возникающих при возбуждении одного из электронов в состояния с большими значениями орбитального квантового числа l . На основании конфигурации электронной оболочки атома для большинства атомов можно определить число таких состояний и оценить приблизительные значения энергий этих состояний с достаточной точностью, однако эта задача становится сложной для молекул, в том числе для простейших двухатомных, включая аргиды. В случае с аргидами информацию об электронной структуре возбужденных электронных состояний можно получить исходя из квантово-химических расчетов, которые за последнее

время получили большое распространение в связи с развитием вычислительных технологий.

1.5. Методы квантовой химии

Квантовая химия — это раздел химии, основанный на квантовой механике, который изучает строение, свойства, реакционную способность атомов и молекул, а также механизмы химических реакций. Она включает в себя теорию строения молекул, химических связей, межмолекулярных взаимодействий и химических реакций на атомарном уровне. Из-за сложности описания квантовых систем часто используются приближенные методы расчета. Квантовая химия тесно связана с вычислительной химией, которая применяет математические методы при создании компьютерных программ, помогающих в анализе молекулярных свойств и взаимодействий.

С помощью методов квантовой химии можно использовать информацию о наборе ядер и электронов для определения геометрического расположения ядер стабильных молекул, расчета их относительной энергии, исследования свойств (дипольный момент, поляризуемость, константы ЯМР-связи и т.д.), скорости, с которой одна стабильная молекула может трансформироваться в другую, временной зависимости молекулярных структур и их свойств, а также взаимодействия различных молекул. Точные расчеты возможны только для систем, состоящих из одного или двух атомов, которые с помощью системы координат центра масс можно разделить на две одночастичные задачи. Сравнительно точные численные решения могут быть получены и для молекул с большим числом атомов, но они требуют выполнения большого количества математических операций. Современные вычислительные системы позволили исследователям на протяжении последних десятилетий обрабатывать даже очень сложные системы с высокой точностью. В результате компьютеризации химии появилась новая область – вычислительная химия. Здесь компьютер используется в качестве “экспериментального” инструмента, который аналогичен, например, ЯМР-спектрометру.

Основной целью вычислительной химии является получение практически важных результатов, а не создание новых теоретических методов. Тем не менее,

для изучения актуальных проблем эффективно сочетать методы вычислительной химии с традиционной теоретической: разработка новых теоретических моделей может помочь в исследовании, а по результатам расчетов можно выявить ограничения в теориях и предложить улучшения для них. На данный момент можно получить полезную информацию для систем, содержащих до нескольких тысяч частиц, в зависимости от требуемой точности и характера системы. Выбор подходящего уровня приближений для конкретной задачи и возможность оценки качества полученных результатов — основные проблемы в этой области.

Ключевым элементом в вычислительной химии является разделение электронного и ядерного движений (приближение Борна-Оппенгеймера) [79, 80]. При таком приближении расположение ядер в молекуле фиксируется, и для каждой подобной геометрии молекулы решается уравнение Шредингера для электронов. В результате в зависимости от различного расположения ядер рассчитывается потенциальная энергия системы. Такая зависимость потенциальной энергии от координат ядер называется поверхностью потенциальной энергии (ППЭ). Если необходимо, движение ядер на поверхности потенциальной энергии может быть решено с помощью классических (метод Ньютона) или квантово-механических методов (уравнение Шредингера).

Решение уравнения Шредингера для электронов заключается в нахождении волновых функций и значений энергии для возможных вариаций координат ядер в молекуле. Обычно такие методы называют “расчетами электронной структуры”. Определение точной электронной волновой функции представляет собой сложную задачу, и построение полной ППЭ для молекул, содержащих более чем три или четыре атома, является практически невозможным. Например, расчет ППЭ в диапазоне расстояний до 1 Å с шагом 0,1 Å, являющийся достаточно грубым описанием молекулы, может привести к расчету тысячи точек. Для молекул, содержащих четыре или более атомов, это число возрастает до 10^6 , и для проведения такого расчета потребуются значительные вычислительные мощности. В таких случаях можно ограничиться расчетом только “химически интересной” части потенциальной поверхности. Такой интерес представляет, например, геометрия ядер с низкой потенциальной энергией. Обычно эта область ППЭ описывает колебания молекулы. В свою очередь, протекание химических реакций сопутствует круп-

ным движением ядер. В таком случае самым простым приближением является использование только наименьшей энергии между соседними минимумами на поверхности потенциальной энергии.

В рамках данной работы, целью квантово-химических расчетов является нахождение ППЭ, которая является отправной точкой для определения свойств изучаемого вещества. Для определения этой поверхности было разработано большое количество различных методов, которые имеют как свои преимущества, так и свои недостатки. Рассмотрим основные методы, которые на данный момент применяются на практике.

1.5.1. Метод Хартри-Фока и полуэмпирические методы

Одной из важных составляющих квантово-химических расчетов является определение не только оптимальных ядерных геометрий, но также и распределения электронов в молекуле. Только квантовая механика может дать возможность подробно изучить это распределение. Электроны очень легкие частицы, и даже в качественном аспекте их нельзя правильно описать классической механикой. В основе всех методов лежит решение стационарного уравнения Шредингера, которое является независимым от времени и представлено в операторной форме

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi. \quad (1.26)$$

Если решения находятся без использования экспериментальных данных, то такие методы обычно называются *ab initio* (лат. "от начала").

Расчеты многоэлектронных систем требуют сложных вычислительных методов, поэтому для упрощения можно ввести приближение о независимости частиц в молекуле. Наиболее точной моделью, в основе которой лежит это приближение, является модель Хартри-Фока (Hartree-Fock (HF)) [81], в которой каждый электрон описывается орбиталью и общая волновая функция является произведением таких орбиталей. Так как электроны являются фермионами, то итоговая волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки любых двух электронов. Это достигается представлением орбитали в виде определителя

Слейтера

$$\Phi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (1.27)$$

В этой модели наилучший набор орбиталей определяется с помощью вариационного принципа, который гарантирует, что получаемые орбитали Хартри-Фока имеют наименьшую энергию. При такой постановке задачи молекулярная волновая функция определяет вероятность нахождения любого электрона при усредненном отталкивании и притяжении в поле других электронов.

Так как каждый электрон описывается своей собственной волновой функцией, решения уравнения Хартри-Фока должны зависеть от самой волновой функции. Таким образом, решение уравнения Хартри-Фока должно получаться итерационными методами. Обычно любые волновые функции представляются в качестве разложения на так называемые базисные функции с варьируемыми коэффициентами. Совокупность базисных функций называется базисным набором (basis set). Если уравнения Хартри-Фока переписать через базисный набор, то задача решения уравнений переформулируется в задачу по нахождению собственных значений матрицы Фока. Каждый элемент матрицы Фока соответствует одно- и двухэлектронным интегралам, умноженным на матрицу плотности.

Каждая орбиталь является произведением пространственной орбиты и спиновой функции (α или β). Если нет ограничений на форму пространственных орбиталей в зависимости от спиновой функции, то такая орбиталь называется неограниченной орбиталью Хартри-Фока (Unrestricted Hartree–Fock (UHF)) [82]. Иногда используется термин “разные орбитали для разных спинов” (DODS). Если речь идет о системах с четным числом электронов и синглетной волновой функцией (система с замкнутой оболочкой), обычно применяется ограничение, заключающееся в том, что каждая пространственная орбиталь должна содержать два электрона — один со спином α и один со спином β . Такие волновые функции называются ограниченными Хартри-Фокскими функциями (Restricted Hartree–Fock (RHF)) [82]. Системы с открытой оболочкой также могут быть описаны с использованием ограниченных волновых функций, где пространственная

часть дважды занятых орбиталей вынуждена быть одинаковой (Restricted Open-shell Hartree-Fock (ROHF)) [82]. Для систем с открытой оболочкой метод UHF приводит к четко определенным орбитальным энергиям, которые можно интерпретировать как ионизационные потенциалы, что нельзя сделать для волновых функций ROHF.

Модель HF может быть использована как отправная точка расчета, которая может либо лечь в основу полуэмпирических методов, либо быть усовершенствована путем добавления более точных определителей для описания волновых функций. Эти модификации могут привести к созданию моделей, более близких к точному решению электронного уравнения Шредингера [83].

Для построения матрицы Фока требуется много двухэлектронных интегралов, и это обуславливает масштабирование стоимости расчета HF, который зависит от числа базисных функций в четвертой степени. Полуэмпирические методы позволяют снизить вычислительные затраты, уменьшая количество этих интегралов [84]. Хотя линейные методы масштабирования могут ограничить расходы на выполнение методов HF для больших наборов базисов, методы *ab initio* все равно потребуют гораздо большего количества вычислительных ресурсов, чем полуэмпирические методы.

В первую очередь для уменьшения вычислительной сложности и сокращения количества рассматриваемых электронов используются только валентные электроны, в то время как оставшиеся электроны (которые также называются электронами кора) учитываются после уменьшения заряда ядра или с помощью функций, которые моделируют комбинированные отталкивания, происходящие между ядрами и электронами кора. Кроме того, для валентных электронов используется только минимальное количество базисных функций, которые нужны для описания нейтрального атома. Например, водород имеет только одну базисную функцию, в то время как атомы во второй и третьей строках периодической таблицы имеют четыре базисные функции (одна s-функцию и один набор p-орбиталей). В настоящее время большинство методов полуэмпирической обработки используют только s-функции и базисные функции типа Слейтера.

Пренебрежение некоторыми двухэлектронными интегралами сокращает построение матрицы Фока. Однако масштабирование полуэмпирических методов в

пределе больших молекул увеличивается кубически по числу базисных функций. Для решения уравнений требуется диагонализация матрицы Фока, что становится проблемой при размере матрицы более 10000 x 10000 и при нескольких итерациях и оптимизациях геометрии молекулы. Текущий предел использования полуэмпирических методов составляет около 1000 атомов. Традиционный метод решения уравнений Хартри-Фока путем диагонализации матрицы Фока быстро становится ограничивающим скорость в полуэмпирических методах, поэтому были разработаны альтернативные методы получения орбиталей без диагонализации матрицы Фока [85]. Эти методы обеспечивают линейное масштабирование по числу атомов, что позволяет проводить вычисления для систем, содержащих несколько тысяч атомов.

Полуэмпирические методы показывают свою эффективность, если имеются обширные экспериментальные данные, но прогнозировать новые типы соединений с их помощью не представляется возможным. Таким образом, полуэмпирические методы являются нульмерными, что означает отсутствие возможности оценки достоверности результатов. Это связано с выбором базисного набора, который не идеально подходит для всех систем. Единственный способ оценки достоверности результатов — сравнивать точность с другими расчетами в аналогичных системах с использованием экспериментальных данных.

Полуэмпирические модели предоставляют метод для расчета электронной волновой функции, который может использоваться для прогнозирования различных свойств молекул. Однако некоторые расчеты могут быть затруднены из-за необходимости использования большого числа базисных функций, в том числе диффузных, и включения электронной корреляции. Некоторые полуэмпирические методы имеют только минимальный набор базисных функций без поляризационных и диффузионных функций, а электронная корреляция включается неявно через параметры. Такие расчеты не всегда дают правильные результаты в сравнении с экспериментальными данными, поэтому требуется тщательная калибровка для повышения достоверности результатов. Однако следует отметить, что возможность выполнить расчет не гарантирует правильность результатов.

Метод Хартри-Фока и, как следствие, полуэмпирические методы уделяют внимание только средним значениям взаимодействия между электронами, не учи-

тивная корреляции между ними. Для включения электронной корреляции необходимо использовать многодетерминантную волновую функцию, так как метод Хартри-Фока использует только один определитель и не способен учесть корреляцию явно.

1.5.2. Методы, учитывающие электронную корреляцию

Метод Хартри-Фока позволяет решить уравнение Шредингера путем замены реального взаимодействия электронов на их среднее взаимодействие. Метод обеспечивает точность на уровне 99 % общей энергии в большом базисном наборе, но оставшиеся 1 % могут иметь важное значение для описания химических процессов. Эта разница в энергии между методом Хартри-Фока и минимально возможной энергией в заданном базисном наборе называется энергией электронной корреляции (ЕС) [86]. Это явление связано с коррелированным движением электронов. Из-за того, что корреляция между электронами с противоположным спином включает внутриорбитальный и межорбитальный вклады, она является более сильной, чем корреляция между электронами с одинаковым спином. Это связано с тем, что, согласно принципу Паули, внутриорбитальная корреляция между парами одинаковоспиновых электронов должна равняться нулю. Корреляцию между электронами с противоположным спином называют кулоновской корреляцией, тогда как та же самая корреляция между электронами с одинаковыми спинами называется корреляцией Ферми. Кулоновская корреляция вносит наибольший вклад в общую корреляцию. Еще один способ интерпретировать электронную корреляцию основан на понятии электронной плотности. Когда один электрон находится близко к другому, вероятность найти там еще один электрон снижается.

Другой способ систематизации различных корреляций заключается в разделении корреляции на динамическую и статическую. Динамический вклад связан с мгновенной корреляцией между электронами, например, между теми, которые занимают одну и ту же пространственную орбиталь. Статическая часть связана с тем, что электроны избегают друг друга на более постоянной основе, например, занимая разные пространственные орбитали. Это также называется эффектом, близким к вырождению, который имеет значение для систем, где разные орбитали

имеют сходные энергии. В атоме гелия электронная корреляция почти полностью динамична, в то время как в молекуле H_2 на пределе диссоциации корреляция статична. На равновесном расстоянии для H_2 корреляция в основном динамическая, но с увеличением расстояния связи она постепенно переходит в статическую. Атом Be содержит как статическую, так и динамическую корреляцию. Несмотря на то, что нет четкого способа разделения этих двух типов корреляции, они представляют концептуально полезный способ изучения корреляционных эффектов.

Существует три основных метода расчета электронной корреляции: метод конфигурационного взаимодействия (CI), теория возмущений многих тел (МВРТ) и метод связанных кластеров (СС).

Метод конфигурационного взаимодействия основан на вариационном принципе, аналогичном методу Хартри-Фока. В этом приближении пробная волновая функция записывается как линейная комбинация определителей с коэффициентами, которые определяются таким образом, чтобы энергия была минимальной или, по крайней мере, стационарной, что и называется конфигурационным взаимодействием (CI) [87]. Для построения возбужденных определителей Слейтера используются фиксированные молекулярные орбитали, полученные из расчета Хартри-Фока.

Возбужденные детерминанты Слейтера генерируются путем удаления электронов из заполненных орбиталей и помещения их в виртуальные орбитали. Количество возбужденных детерминантов является комбинаторной задачей и, следовательно, факториально увеличивается с увеличением числа электронов и базисных функций. Для создания модели, которая будет приемлема для вычислений, нужно уменьшить количество возбужденных детерминантов в разложении волновой функции на различные детерминанты Слейтера (CI-разложении). Такой способ не будет точнее метода Хартри-Фока, если в волновой функции учитывать только однократно возбужденные детерминанты (CIS), поскольку все элементы матрицы между волновой функцией Хартри-Фока и определителями с одиночным возбуждением оказываются равными нулю. Методами CIS и Хартри-Фока можно добиться одинакового результата для энергии основного состояния, однако стоит учитывать, что более высокие корни из вековых уравнений могут быть использованы в качестве приближений к расчету возбужденных состояний.

Только дважды возбужденные детерминанты имеют матричные элементы с волновой функцией Хартри-Фока, отличные от нуля. Таким образом, самый низкий уровень конфигурационного взаимодействия, который улучшает результат по сравнению с методом Хартри-Фока, заключается во включении дважды возбужденных состояний. Такой метод получил название CID. Так как количество дважды возбужденных детерминантов гораздо больше, чем однократно возбужденных, добавление последних к расчету не приносит значительных вычислительных трудностей. В этом случае метод имеет название CISD. Хотя определители с одиночным возбуждением имеют нулевые матричные элементы с волновой функцией Хартри-Фока, эти определители имеют ненулевые элементы вместе с двукратно возбужденными определителями. Таким образом, данный метод позволяет получать более точные волновые функции, чем CID, при этом вычислительная сложность увеличивается не критично.

Следующим логичным этапом по расширению волновой функции является добавление детерминантов с трехкратным возбуждением (CISDT), а если еще учесть и четырехкратно возбужденные детерминанты, то в этом случае метод имеет название CISDTQ. Модель CISDTQ в целом демонстрирует результаты, близкие к результатам использования всех возбуждений в рамках CI, но даже усечение уровня возбуждения до четырех приводит к такому большому количеству конфигураций, что применять ее можно только к малым молекулам и небольшим наборам базисов. Единственным методом CI, который обычно можно применять для большого числа систем, является метод CISD. Для систем, которые приемлемы в вычислительном отношении (например, молекулы среднего размера и базисные наборы), этот метод воспроизводит от 80 % до 90 % доступной корреляционной энергии. Однако процент наиболее высок для малых молекул: по мере увеличения размера молекулы метод CISD рассчитывает все меньшую и меньшую энергию корреляции.

Перейдем теперь к самосогласованному методу расчета конфигурационного взаимодействия MCSCF. Для работы с ним при помощи вариационного принципа оптимизируются не только коэффициенты перед детерминантами, но и используемые для создания детерминантов молекулярные орбитали [88]. Оптимизация MCSCF осуществляется итерационно. Для сходимости этого метода потребу-

ется большое количество времени, поскольку для расчета необходимо большое число вычислений по оптимизации детерминантов. Эта сложность снижает применимость MCSCF к расчетам с более масштабными волновыми функциями по сравнению с методами CI.

Особенностью методов MCSCF является необходимость правильно выбрать конфигурации, необходимые для вычисления интересующих свойств. Одним из наиболее часто используемых подходов является метод самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF) [89], который нередко называют полным оптимизированным реакционным пространством (FORS). В рамках этого метода молекулярные орбитали разделяются на активное и неактивное пространства, при этом выбор активных орбиталей производится из самых низких свободных орбиталей, известных из расчета методом RHF. Неактивные молекулярные орбитали, в свою очередь, могут быть дважды занятыми или пустыми. Выбор орбиталей для включения в активное пространство осуществляется вручную и зависит от задачи и вычислительных возможностей. Если требуется рассчитать несколько точек на потенциальной энергетической поверхности, в активное пространство MCSCF следует включить орбитали, которые значительно меняются во времени либо для которых ожидается значительное изменение электронной корреляции. Общепринятым обозначением является CASSCF(n,m), где n — число распределенных в системе электронов и m — число орбиталей, на которые можно произвести их распределение.

Методы CI учитывают только волновые функции, которые получаются путем возбуждения от одного определителя, что соответствует использованию волновой функции Хартри-Фока в качестве референсной. Однако в качестве референсной волновой функции также может быть выбрана волновая функция, полученная методом MCSCF. В этом случае CISD включает возбуждение одного или двух электронов из всех детерминантов, генерируемых методом MCSCF. Такой метод получил название метода взаимодействия с несколькими референсными конфигурациями (MRCI) [90]. Количество конфигураций в MRCI значительно превышает количество конфигураций в CISD с однократным возбуждением и примерно равно количеству конфигураций, включенных в MCSCF. Если в волновых функциях MRCI присутствует большое количество различных детерминантов, то такие

расчеты позволяют воспроизводить решение с большой точностью, однако это приводит к большим вычислительным затратам.

Метод возмущений предполагает, что рассматриваемая задача незначительно отличается от ранее решенной (точно или приблизительно). Следовательно, решение новой задачи должно быть близким к решению уже известной системы. Математически это описывается с помощью гамильтонового оператора, который состоит из двух частей: референса (\mathbf{H}_0) и возмущения (\mathbf{H}_1). Главное предположение метода возмущений заключается в том, что оператор \mathbf{H}_1 считается достаточно малым по сравнению с оператором \mathbf{H}_0 . Методы возмущений часто используются в квантовой механике для коррекции решений, которые получены в приближении независимых частиц. Такие методы получили название МВРТ.

Для вычисления энергии корреляции с применением теории возмущений необходимо выбрать невозмущенный оператор Гамильтона. Чаще всего в качестве такого гамильтониана используется сумма по операторам Фока. В этом случае метод называется "теория возмущений Меллера-Плессе" (MP) [91]. Основным ограничением методов возмущения является предположение, что волновая функция нулевого порядка является разумным приближением к реальной волновой функции. Однако, если волновая функция метода Хартри-Фока не может хорошо описать систему, то необходимо включать большее количество корректирующих слагаемых для достижения необходимой точности, что может быть затруднительно. Если истинное состояние системы описывается плохо, то скорость сходимости может быть медленной или неустойчивой, что делает методы возмущений неприменимыми. Следует отметить, что оценить, является ли ряд возмущений сходящимся, достаточно сложно. Хотя первые несколько членов для большинства систем демонстрируют сходящееся поведение, свойства сходимости зависят от размера базисного набора, а многие исследования проводились с использованием небольших или средних базисных наборов [92].

Методы возмущения добавляют все типы поправок к референсной волновой функции в заданном порядке. Идея метода связанного кластера (СС) состоит в том, чтобы включать все поправки данного типа во всех порядках [93]. В основе

метода связанного кластера находится представление волновой функции в виде

$$\Psi = e^{\mathbf{T}}\Phi_0, \quad (1.28)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \cdots + \mathbf{T}_{N_{\text{elec}}} \quad (1.29)$$

где \mathbf{T} — оператор возбуждения, а \mathbf{T}_i — оператор, который, воздействуя на референсную волновую функцию, получает i -ый возбужденный детерминант Слейтера.

Если в оператор \mathbf{T} включены все операторы до порядка $\mathbf{T}_{N_{\text{elec}}}$, это означает, что учтены все возможные возбужденные детерминанты, что эквивалентно полному конфигурационному взаимодействию. Однако это возможно только для самых маленьких систем. Поэтому оператор возбуждения должен быть ограничен на определенном уровне возбуждения. При ограничении оператора \mathbf{T} некоторые амплитудные уравнения становятся нулевыми, и амплитуды, полученные из таких уравнений, не являются точными, что делает приближение энергии на основе этих амплитуд также приблизительным. Уровень приближения зависит от количества включенных в \mathbf{T} членов. Включение только оператора \mathbf{T}_1 не дает никаких улучшений по сравнению с Хартри-Фоком, как и единичное возбуждение в методе CIS. Самым низким уровнем аппроксимации является $\mathbf{T} = \mathbf{T}_2$, так называемые двойные связанные кластеры (CCD). В этом случае количество двухкратно возбужденных волновых функций гораздо больше чем в методе CIS. Модель CCSD, для которой $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$, немного более требовательна, чем CCD, но является более точной и полной. Сумма $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3$ используется для модели CCSDT [94]. Однако этот метод и методы более высокого порядка, такие как CCSDTQ, могут быть применены только для небольших систем, а CCSD является единственным методом, применимым для всех систем. При использовании CCSD можно учесть тройные возбуждения, применив теорию возмущения. Например, учет тройных возбуждений рассчитывается исходя из метода MP, но при этом необходимо использовать амплитуды из метода CCSD. Также возможно применение гибридных методов более высокого порядка (например, CCSD(TQ)), однако из-за вычислительных сложностей они могут использоваться только для малых систем [95].

Другим часто используемым методом является квадратичный CISD (QCISD).

Данный метод был разработан на основе CISD путем включения достаточного количества возбуждений более высокого порядка [96]. Впоследствии было доказано, что результирующие уравнения идентичны CCSD с пропуском членов [97].

Методы Хартри-Фока и методы, которые учитывали бы корреляцию, в основном сосредоточены на рассмотрении основного электронного состояния. Во многих случаях также представляет интерес рассмотрение электронно-возбужденных состояний. Необходимо различать случаи в зависимости от того, имеет ли возбужденное состояние ту же симметрию, что и более низкое, или же она иная. Случай с отличной симметрией прост в описании, поскольку состояние с наименьшей энергией данной симметрии может обрабатываться полностью аналогично основному состоянию. Путем надлежащего определения занятых орбиталей с использованием Хартри-Фока может быть получена волновая функция. Это решение может быть улучшено путем добавления электронной корреляции, например, за счет методов CI, MP или CC. Единственным ограничением может быть то, что в таком случае получается состояние с открытой оболочкой, а это часто требует (небольшой) волновой функции MCSCF для адекватного описания нулевого порядка.

В том случае, когда возбужденное состояние имеет такую же симметрию, как и более низколежащие состояния, предыдущий метод не будет работать. Для таких состояний трудно сгенерировать волновую функцию Хартри-Фока, так как вариационная оптимизация приведет к решению заданной симметрии с наименьшей энергией, то есть к основному состоянию. Отсутствие надлежащего решения методом Хартри-Фока означает, что методы возмущений и связанных кластеров не очень хорошо подходят для вычисления возбужденных состояний. Однако с помощью метода CI можно относительно легко рассчитать состояние с большой энергией возбуждения. Для этого нужно использовать $(n + 1)$ -е собственное значение из диагонализации матрицы CI в качестве описания n -го возбужденного состояния.

Для более сбалансированного описания требуются методы, основанные на MCSCF, где орбитали оптимизированы для каждого конкретного состояния или для подходящего среднего значения желаемых состояний. Следует отметить, что такие решения MCSCF в возбужденных состояниях соответствуют седловым точ-

кам в пространстве параметров для волновой функции, и поэтому методы оптимизации второго порядка являются необходимыми для получения правильного устойчивого решения. Для получения точных энергий возбуждения обязательно также включать динамическую корреляцию, например, методом CASPT2.

Возбужденные состояния включают электроны, которые связаны более слабо, чем в основном состоянии, и поэтому для правильного описания им обычно требуются базисные наборы с диффузными функциями. Это особенно верно для так называемых ридберговских состояний, которые можно рассматривать как электрон, вращающийся вокруг положительно заряженной молекулы. Такие состояния напоминают атомную систему, где молекулярный катион играет роль ядра, и могут быть охарактеризованы как имеющие *s*-, *p*-, *d*- и т.д. характеристики. Вместо использования обычного базисного набора с диффузными функциями для каждого ядра, такие ридберговские состояния можно моделировать, используя единый набор диффузных функций, расположенных в молекулярном центре масс [98].

1.6. Изучение потенциальных кривых межатомного взаимодействия двухатомных соединений инертных газов

Соединения с атомами инертных газов, в том числе двухатомные соединения аргона, имеют ряд особенностей, которые необходимо учитывать при выборе метода расчета электронной структуры. Для большинства нейтральных соединений наблюдается относительно маленькая энергия диссоциации молекулы, что накладывает ограничение на расчет электронной корреляции. Так как температуры в масс-спектрометрии могут достигать десятков тысяч кельвинов, то при изучении этих двухатомных соединений необходимо проводить анализ не только основного, но и возбужденных электронных состояний. При таком рассмотрении важно уделять отдельное внимание эффектам, связанным со спин-орбитальным взаимодействием, так как это может приводить к значительным искажениям колебательно-вращательного движения ядер. Рассмотрим применение описанных выше методов квантовой химии для расчета потенциалов взаимодействия двухатомных соединений инертных газов.

В [99] были исследованы потенциальные кривые межатомного взаимодействия молекулярных состояний двухатомных соединений переходных металлов с гелием, неоном и аргоном. Авторы рассмотрели множество молекулярных состояний, диссоциирующих на низшие состояния $3d^{n+1}$ и $4d^n 4s^1$ ионов таких переходных металлов, как Ti, V, Cr, Fe и Co. Потенциальные кривые были рассчитаны с применением методов CASSCF и MRCI. Электронные состояния систем “металл - инертный газ” (MRg^+) были проанализированы с точки зрения минимизации отталкивания. Выбранные системы иллюстрируют эффект заселения 3d орбиталей, $sd\sigma$ гибридизации и смешивания различных атомных асимптот. Различия, возникающие между He, Ne и Ar были объяснены силой взаимодействия и тем фактом, что у гелия нет занятых p орбиталей. В целом основное состояние и его спектроскопические константы хорошо согласуются с данными, полученными другим конфигурационным методом (MCPF) [100]. Исключением являются $TiHe^+$ и $TiNe^+$, где во время расчетов методами CASSCF и MRCI наблюдалось сильное смешивание $3d^3$ и $3d^2 4s^1$ асимптот, в то время как при использовании метода MCPF такое не наблюдалось. Таким образом, было продемонстрировано, что мультиреференсные методы позволяют получить данные о различных электронных состояниях двухатомных соединений инертных газов с металлами.

Переходя к обзору работ по исследованию электронной структуры соединений аргона, следует отметить, что при неизвестном первоначальном составе плазмы первым шагом к изучению реакционных способностей аргона является изучение ППЭ для димеров аргона. Расчеты CI были проведены для $^3\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ экзимерных состояний Ar_2 с использованием молекулярных орбиталей, определенных с помощью расчетов MCSCF [101]. Было обнаружено, что состояние $^3\Sigma_g^+$ имеет небольшой барьер, что согласуется с другими димерами редких газов. Кривая потенциала в $^3\Sigma_u^+$ имела локальный минимум с глубиной ямы 0,68 эВ при межъядерном расстоянии $4,59 a_0$. Авторы [101] рассчитали упругое рассеяние на этих кривых и сравнили результаты с экспериментальными данными. Было обнаружено, что спектр состояния $^3\Sigma_u^+$ отлично согласуется с наблюдениями. Данное исследование показало, что использование методов конфигурационного взаимодействия позволяет получить воспроизводимые в экспериментах результаты.

Другой квантово-химический расчет для определения кривой потенциаль-

ной энергии основного состояния Ar_2 был произведен в [102]. Для этого сначала применили метод SCF. Последующий MP2 расчет с использованием нелокализованных орбиталей из SCF показал переоценку глубины потенциальной ямы. Таким образом, было выявлено отличие в результатах между экспериментом и расчетом с использованием методов возмущения.

Как было отмечено ранее, важным преимуществом методов конфигурационного взаимодействия является возможность рассчитывать не только основные, но и возбужденные электронные состояния. Рассмотрим примеры подобных расчетов.

В [103] авторы сравнили экспериментальные и теоретические потенциальные кривые для возбужденного димера Ar_2^* . Первоначально кривые потенциала взаимодействия эксимера $(3p^5 4s)\text{Ar}^* + ({}^1S_0)\text{Ar}$ были рассчитаны методом CI с расширенным базисным набором и учетом спин-орбитального взаимодействия. Используя синхротронное излучение, были проведены измерения количественной зависимости поглощения от температуры для ${}^3\Pi_1$ и ${}^1\Pi_1$ состояний и получены значения потенциальных кривых с помощью квазистатической обработки. Теоретическая работа показала, что сложные и детализированные формы кривых являются результатом действия различных физических явлений (электронная корреляция, дисперсионные силы ван-дер-Ваальса, резонансное взаимодействие и спин-орбитальная связь).

В [104] приведены расчеты конфигурационного взаимодействия для кривых потенциальной энергии эксимера аргона, которые возникают из-за возбуждения молекулярных орбиталей 4s и 4p. Эффективные потенциалы ядра были использованы для замены электронов ядра атомов Ar, тем самым получилось сократить вычислительную процедуру до одной для 16-валентной системы.

Авторы [105] использовали адаптированную к симметрии теорию взаимодействия кластерной конфигурации для расчета кривых потенциальной энергии основного, возбужденного и ионизированного состояний Ar_2 . Изученные в данной работе состояния диссоциируют на $\text{Ar}(3p^6) + \text{Ar}(3p^5 4s^1)$ и на $\text{Ar}(3p^6) + \text{Ar}(3p^5 4p^1)$. Учет спин-орбитального взаимодействия производился полуэмпирическим методом. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными результатами спектров поглощения и излучения.

Волновые функции, орбитальные энергии и кривые потенциала для Ne_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ , F_2^- и Cl_2^- были рассчитаны в приближении молекулярно-орбитального само-согласованного поля для основного состояния и тех возбужденных состояний, которые диссоциируют на атом и ион в их основных состояниях [106]. Энергии диссоциации и другие параметры рассчитанных кривых потенциала сравнивались с соответствующими параметрами, полученными в результате измерений упругого дифференциального рассеяния, резонансного захвата электронов в благородных газах, профилей линий послесвечения в диссоциативно-рекомбинационном излучении в неоне и аргоне и исследований эндоэргического переноса заряда ионов галогена и молекул.

Ab initio расчеты были проведены для кривых потенциальной энергии и моментов перехода состояний $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_g$, 2Pi_u и $^2\Sigma_g^+$ молекулы Ar_2^+ , которые возникают при объединении состояний $^2P + ^1S$ иона и атома аргона [107]. Эти данные были использованы при теоретическом расчете сечения диссоциативного поглощения из связанного состояния $^2\Sigma_u^+$ в отталкивающие состояния $^2\Pi_g$ и $^2\Sigma_g^+$. Переход из $^2\Sigma_u^+$ в $^2\Pi_g$, в котором преобладают спин-орбитальные эффекты, имел максимальное значение сечения поглощения $2,6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$. Также было обнаружено, что переход $^2\Sigma_u^+$ в $^2\Sigma_g^+$ имеет большее сечение, которое составило $0,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Систематическое исследование электронной структуры и химического связывания в последовательности димерных ионов Ne_2^+ , Ar_2^+ , Kr_2^+ и Xe_2^+ было проведено с использованием методов функционала плотности [108]. Для верификации результатов был также проведен расчет методом CI. Эти исследования включали подробные расчеты соответствующих кривых потенциальной энергии и анализ рассчитанных спектроскопических свойств связанных состояний этих ионов. Проведены сравнение с другими исследованиями *ab initio* и анализ асимптотического поведения при больших межъядерных расстояниях. Эти разновидности димерных ионов иллюстрируют классическую дилемму симметрии Хартри-Фока, возникающую из-за неправильного характера диссоциации.

Современный расчет потенциальных кривых межатомного взаимодействия положительно заряженного димера аргона был проведен в [109]. Для определения константы спин-орбитального расщепления авторы использовали метод MRCISD(+Q), после чего определили значения параметров принятой модели по-

тенциальных энергий путем приближения рассчитанных спектральных линий к имеющимся экспериментальным данным. Указанный метод позволил авторам получить зависимость константы спин-орбитального расщепления от межатомного расстояния.

Как итог, методы конфигурационного взаимодействия позволяют не только детально изучать свойства димера аргона в основном состоянии, но и показывать совпадение с экспериментальными данными для возбужденных состояний. Также важно отметить, что, используя различные приближенные методики, можно учитывать эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием.

Первое применение метода связанных кластеров для описания Ar_2 было сделано в [110]. Вместе с потенциальными кривыми межатомного взаимодействия $X^1\Sigma_g^+$ и $V^1\Sigma_u^+$ состояний были определены низколежащие колебательно-вращательные энергии. Результаты хорошо согласуются с экспериментально доступными спектроскопическими данными и предполагают изменение экспериментальной нумерации колебаний состояния $V^1\Sigma_u^+$.

Кривая межатомной потенциальной энергии системы аргон-аргон была получена в результате *ab initio* квантово-механических расчетов с использованием базисных наборов d-aug-cc-pV(6+d)Z методом CCSDT(Q) [111]. Кроме того, были определены релятивистские поправки. Аналитическая потенциальная функция была подогнана к исходным значениям и использована для вычисления колебательно-вращательного спектра. Качество функции межатомного потенциала было проверено путем сравнения рассчитанного спектра как с экспериментальными, так и с данными, полученными на основе других потенциалов.

Метод связанных кластеров для димеров показал свою эффективность для расчета основного электронного состояния димеров. При этом, по сравнению с экспериментальными данными, некоторые результаты, полученные этим методом оказались более корректными, чем результаты метода MP4. Как и метод конфигурационного взаимодействия, метод связанных кластеров позволяет рассчитать ППЭ возбужденного состояния, однако это достигается не так легко, как при использовании метода MRCISD(+Q), и ограничено только низкими энергиями возбуждения.

В связи с обширным использованием теории функционала плотности в [112]

проведено масштабное сравнение экспериментальных спектрометрических данных с теми, которые получались вследствие квантово-химических расчетов. В данной работе для расчетов малых молекул были использованы наиболее успешные на тот момент функционалы плотности: Бекке B3LYP и наборы дзета-базисов(cc-pvqz). В частности, был выбран полный набор экспериментально известных двухатомных молекул, образованных атомами от H до Ar (214 видов), и вычисленные спектроскопические свойства сравнивались с экспериментальными. В это исследование были включены молекулы, требующие больших вычислительных затрат, такие как системы с открытой оболочкой, анионы или соединения благородных газов. Исследовали следующие спектроскопические свойства: равновесное межъядерное расстояние, волновое число гармонических колебаний, ангармоничность, абсолютная интенсивность поглощения колебаний, электрический дипольный момент, потенциал ионизации и энергия диссоциации. Каждый набор систем для выбранного свойства подвергался статистическому анализу: были рассчитаны отклонения между расчетными и экспериментальными данными. Несмотря на вычислительную эффективность методов DFT, по результатам исследования можно сделать вывод, что для двухатомных соединений инертных газов имеются сильные расхождения между расчетами метода B3LYP и экспериментами. В частности, для основного состояния Ar_2 метод показал чисто отталкивающий характер, тогда как экспериментально было получено, что это состояние имеет энергию диссоциации 0,01 эВ.

По результатам рассмотренных исследований можно сделать вывод, что для точного описания электронной структуры соединений с инертными газами хорошо себя зарекомендовали методы, основанные на конфигурационном взаимодействии. Однако использование этих методов ограничено небольшим набором двухатомных соединений с аргоном. При этом в плазме, использующейся в масс-спектрометрии, также обнаруживаются такие соединения с аргоном, как ArN и ArN^+ , для которых не было проведено расчетов достаточной точности. Как следствие нехватки такой информации, ни для одного из соединений аргона не были рассчитаны термодинамические функции, которые бы основывались на ППЭ.

Глава 2

Метод расчета термодинамических функций двухатомных молекул в газовой фазе на основе потенциалов межатомного взаимодействия

Как было продемонстрировано в предыдущей главе, информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в широком диапазоне температур является фундаментом для проведения термодинамического моделирования. При этом существующей информации о термодинамических свойствах двухатомных соединений с аргоном недостаточно. Из-за нехватки информации о колебательно-вращательном спектре таких соединений методы расчета термодинамических функций идеальных газов, которые основываются на молекулярных постоянных, не всегда применимы. В связи с этим существует необходимость создания альтернативного метода расчета термодинамических свойств, который основывался бы на ППЭ. Как было описано ранее, информацию о потенциальных кривых можно получить не только исходя из экспериментальных данных, но и используя современные вычислительные методы квантовой химии. В данной главе подробно описан метод расчета, который позволяет, основываясь на потенциальных кривых межатомного взаимодействия, рассчитывать колебательно-вращательный спектр двухатомных молекул и получать информацию о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в температурном диапазоне до 10 000 К.

2.1. Квантово-химический расчет потенциальных кривых межатомного взаимодействия двухатомных соединений аргона

Поскольку исследуемые системы содержат достаточно небольшое общее количество электронов, для их моделирования можно применить весь спектр современных методов вычислительной химии [79, 113, 114]. Среди них метод конфигурационного взаимодействия (CI) стоит на первом месте. В рамках этого подхода

волновая функция основного состояния представлена через линейную комбинацию определителей Слейтера, которые также называются функциями конфигураций состояний (CSF). Довольно часто первым членом в разложении волновой функции является определитель, полученный методом Хартри-Фока, за которым следуют другие CSF, образованные путем замены занятых спин-орбиталей в определителе Хартри-Фока их виртуальными (незаселенными) аналогами. Для данного метода существует несколько различных подходов, отличающихся сложностью и скоростью вычислений. Первый из них — это так называемое конфигурационное взаимодействие с единичным возбуждением, или CIS. Если при разложении волновой функции используются две спин-орбитали, то такой подход называют методом конфигурационного взаимодействия с двойным возбуждением (CID). Наиболее точным методом в рамках заданного базисного набора является метод конфигурационного взаимодействия с полной конфигурацией (FCI), в котором в волновую функцию входят все возможные возбуждения. Из-за того, что вычислительное время слишком быстро растет с размером системы, на практике используются CIS и CID методы. Чтобы увеличить точность расчета, можно применять одновременно и однократное, и двукратное возбуждение (CISD). В этом случае вычислительная сложность метода растет незначительно, однако точность расчета улучшается.

Возбужденные состояния не так хорошо описываются, как основное состояние, в рамках методов CI из-за отсутствия так называемой статической корреляции. Для того, чтобы добавить статическую корреляцию вместо использования одного эталонного или референсного определителя (определителя, в котором заменяются спин-орбитали на виртуальные), можно использовать несколько детерминантов, используя описанные в предыдущей главе мультireференсные методы CASSCF(m,n) или MRCI. В данной работе был использован подход MRCISD, в котором для каждой функции конфигурационного взаимодействия использовались одиночные и двойные разложения.

Продемонстрируем применение метода MRCISD к расчету ППЭ положительно заряженного нитрида аргона (ArN^+). Потенциальные кривые для триплетных состояний ArN^+ были рассчитаны ранее [115] с использованием методов CASSCF и MRCI. С целью улучшить эти результаты и включить в рассмотрение синглетно возбужденные состояния была выполнена серия вычислений MRCI с включением

всех детерминантов с одиночным и двойным возбуждением, т.е. MRCISD.

Предварительные расчеты показали, что для получения точной кривой диссоциации без нефизических колебаний необходимо включение в корреляцию всех электронов, особенно тех, которые не являются валентными. Чтобы достичь этого, необходимо в базисный набор включать функции, которые бы учитывали взаимодействие близких к ядру электронов с валентными. Кроме того, кривые диссоциации предполагают исследование областей с большим межатомным расстоянием. Это подразумевает базисный набор, дополненный диффузными функциями. Хорошо подходящими к представленным условиям базисными наборами являются корреляционно-согласованные базисные наборы, разработанные Даннингом [116] и коллегами. Пытаясь достичь компромисса между требуемой точностью и доступными вычислительными ресурсами, в данной работе был применен базисный набор “aug-cc-pwCVTZ”. Кроме того, были рассчитаны спин-орбитальные и спин-спиновые поправки к потенциальной энергии.

Из-за того, что при разных межатомных расстояниях вклады статической и динамической корреляции различаются, необходимо контролировать, чтобы при увеличении межатомного расстояния энергия системы стремилась к энергии невзаимодействующих атомов. Другими словами, должна достигаться пространственная самосогласованность. Это условие было выполнено благодаря поправкам Дэвидсона (+Q) [113]. В качестве активных орбиталей были выбраны внешние *s*- и *p*-орбитали положительного иона азота и внешние *s*- и *p*-орбитали атома аргона. Этот выбор был основан на анализе занятости орбит, выполненном в результате предварительного расчета с использованием метода CASSCF.

Потенциальные кривые низколежащих электронных состояний без учета релятивистских эффектов в сравнении с результатами [115] показаны на рисунке 2.1. С учетом поправок для спин-орбитального расщепления были получены 15 кривых электронного потенциала (см. рисунок 2.2). На рисунке продемонстрировано, что добавление спин-орбитального взаимодействия позволяет избежать квазипересечения потенциальных кривых. Каждая из показанных кривых обозначается как $^{2S+1}n(j)$, где $2S + 1$ — мультиплетность, j — общий орбитальный момент атомов, на которые диссоциирует молекула, n — порядковый номер состояния с одинаковым j . Например, $^30(0)$ — это первое триплетное состояние, которое

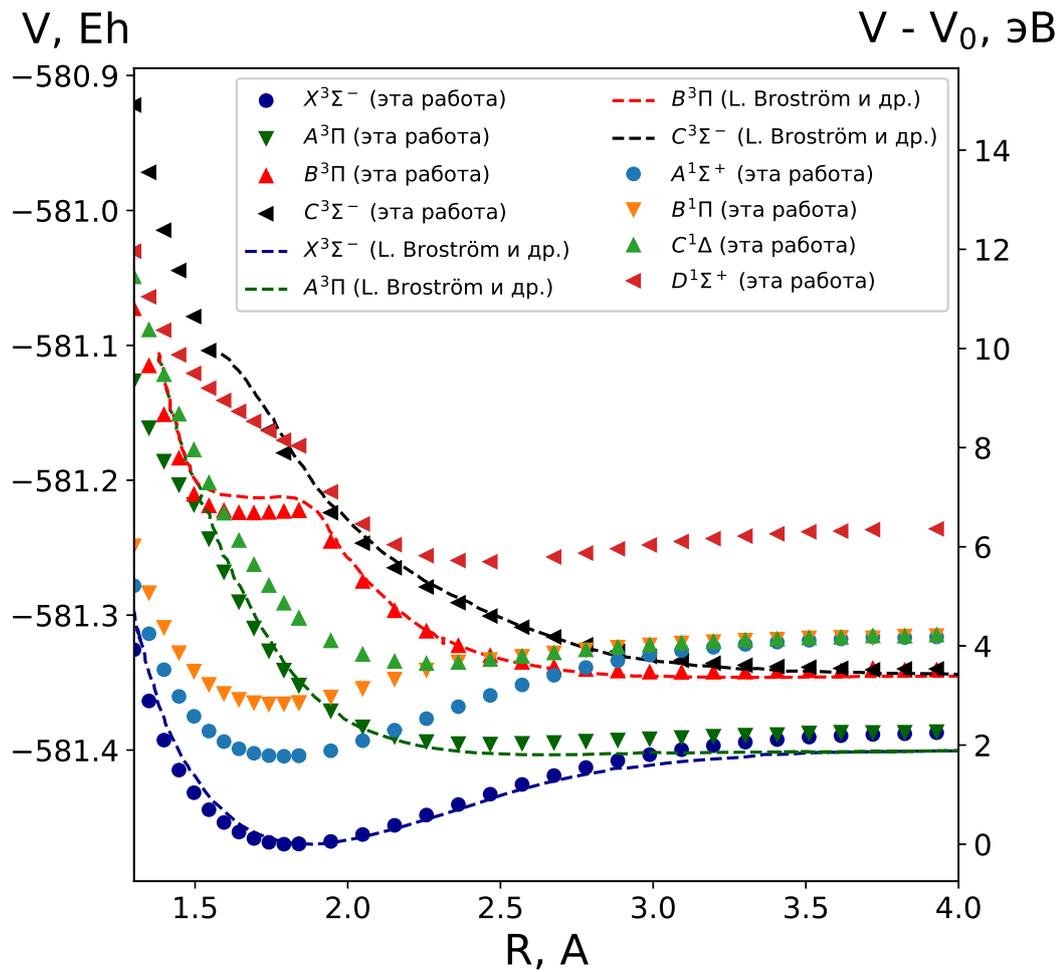


Рис. 2.1. Кривые межатомного потенциала ArN^+ без спин-орбитального и спин-спинового расщепления для низколежащих уровней. На рисунке текущие расчеты (точки) сравниваются с более ранними результатами [115] (пунктирные линии)

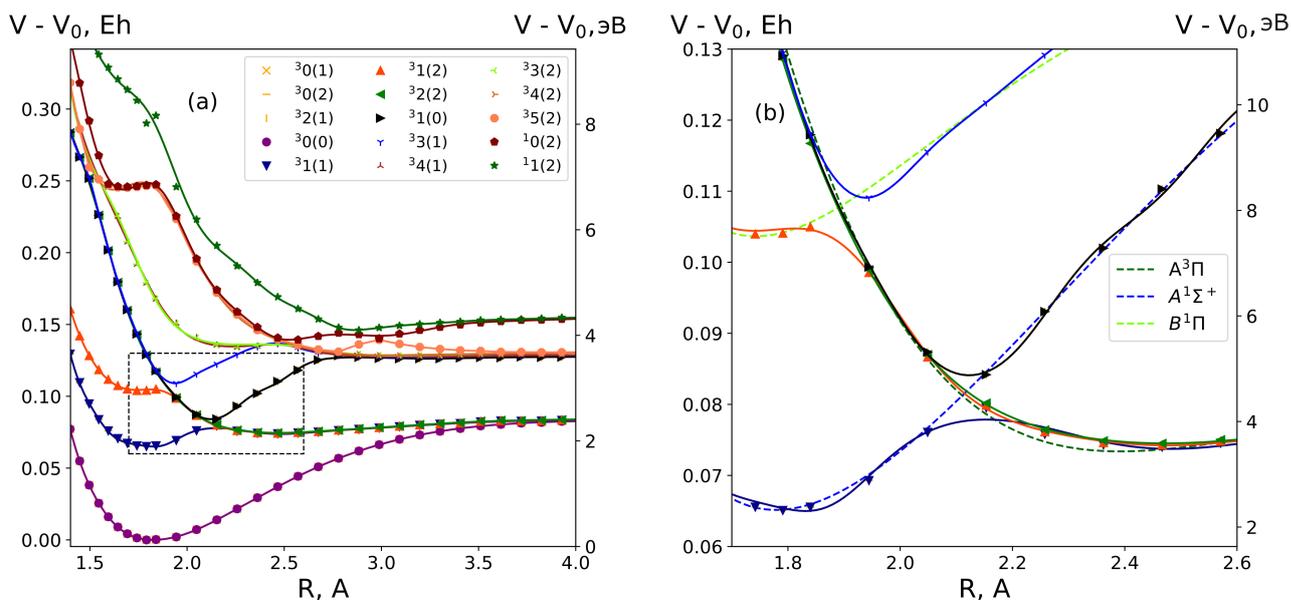


Рис. 2.2. Расчеты методом MRCISD(+Q) для потенциальной энергии основного и возбужденного состояний ArN^+ , включая спин-спиновые и спин-орбитальные взаимодействия (точки на рисунке (a)). Функции аппроксимации для этих результатов (сплошные линии) сравниваются с расчетами без спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий (пунктирные линии на рисунке (б)). На рисунке (б) показана выбранная область графика из рисунка (a) в большем масштабе

распадается на $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}(^3\text{P}_0)$.

2.2. Аппроксимация потенциальной кривой

Данные о потенциальной кривой межатомного взаимодействия можно получить как из прямых *ab initio* расчетов, так и из полуэмпирических методов, которые используют результаты спектральных исследований. Точность дальнейшего расчета колебательно-вращательного спектра зависит от плотности точек на ППЭ. Однако на практике трудно производить расчеты для большого количества межатомных расстояний. По этой причине для оптимизации расчета ППЭ имеет смысл его проводить в тех областях ППЭ, где наблюдаются физически значимые приращения энергий (область потенциального минимума, область квазипересечения различных электронных состояний). Чтобы совместить полученные расчеты в одну потенциальную кривую, производится аппроксимация различными модельными потенциальными функциями.

На данный момент существует большое количество различных моделей по-

тенциалов межатомного взаимодействия для аппроксимации данных квантовохимических расчетов. Рассмотрим самые распространенные модели потенциалов, которые можно использовать для описания взаимодействия в двухатомных соединениях с аргоном.

Самым простым приближением описания связи атомов в молекуле является приближение “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” (HORN). Данное приближение предполагает, что колебания описываются классическим законом Гука, а вращение молекулы не влияет на колебания системы. Оно применимо в том случае, когда энергия диссоциации большая, а ангармонизм колебания крайне мал, чтобы его учитывать. Кроме того, данная модель никак не описывает диссоциацию молекулы.

Одним из самых распространенных и относительно простых модельных потенциалов, позволяющих описать диссоциацию, является потенциал Морзе [117]

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-b(r-R_e)}\right)^2. \quad (2.1)$$

В представленной модели D_e — глубина потенциальной ямы, R_e — равновесное межатомное расстояние, а b — параметр, отвечающий за ширину потенциальной ямы. Важной особенностью этого потенциала является то, что решение уравнения Шредингера для такого потенциала является аналитическим. Это означает, что волновые функции атомов с таким потенциалом получаются без дополнительных вычислительных процедур. Несмотря на простоту и точность решения уравнения Шредингера, на практике было продемонстрировано, что данный потенциал плохо описывает взаимодействие атомов при больших межатомных расстояниях. Более того, в некоторых случаях потенциал Морзе недостаточно корректно описывает ангармоничность колебаний, так как в набор его параметров входит только три переменных.

Для того, чтобы более точно описать дальнедействующую часть взаимодействия, потенциал можно разложить в ряд по величине электростатического взаимодействия. Примером такого подхода является потенциал Беллелта-Брекенриджа, описывающий взаимодействие между атомом инертного газа и произвольным

ионом в двухатомной молекуле RgA^+ , что продемонстрировано в [118]

$$V(r) = -\frac{\alpha_{Rg}Z^2}{2r^4} - \frac{C_6}{r^6} - \frac{\alpha_{RgQ}Z^2}{2r^6} + \frac{B_{Rg}Z^3}{2r^7} - \frac{\alpha_{RgO}Z^2}{2r^8} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{\gamma Z^4}{24r^8} + Ae^{br}, \quad (2.2)$$

где Z — “эффективный” заряд иона A^+ ; α_{Rg} , α_{RgQ} , α_{RgO} — дипольная, квадрупольная и октупольная поляризуемости атома инертного газа Rg ; B_{Rg} — диполь-квадрупольная поляризуемость атома Rg ; γ — вторая дипольная гиперполяризуемость атома Rg ; C_6 , C_8 — дисперсионные коэффициенты; b — коэффициент, описывающий отталкивающую часть потенциала.

На рисунках 2.3 и 2.4 представлены потенциальные кривые для положительно заряженного аргиды ванадия с изображенными на них колебательными уровнями, рассчитанными для основного состояния. Хотя потенциальные кривые выглядят внешне схожими и соответствуют тем же спектроскопическим параметрам, система с электростатическим потенциалом (2.2) описывает больше колебательных энергетических уровней по сравнению с системой, основанной на потенциале Морзе.

На рисунке 2.5 представлены результаты расчета колебательно-вращательной статистической суммы для основного состояния ArV^+ при использовании различных моделей межатомного взаимодействия. По сравнению с другими моделями, использование приближения “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” приводит к большой погрешности. Однако результаты для потенциальной энергии взаимодействия, предложенной Беллертом и его коллегами, и потенциал Морзе отличаются не более, чем на 5–10% при всех температурах. Если такая погрешность расчетов допустима, вполне приемлемым является использование потенциала Морзе.

Из обширного количества моделей также можно выделить потенциал Гульберга-Гиршфельдера [119], который является модификацией потенциала Морзе и имеет форму:

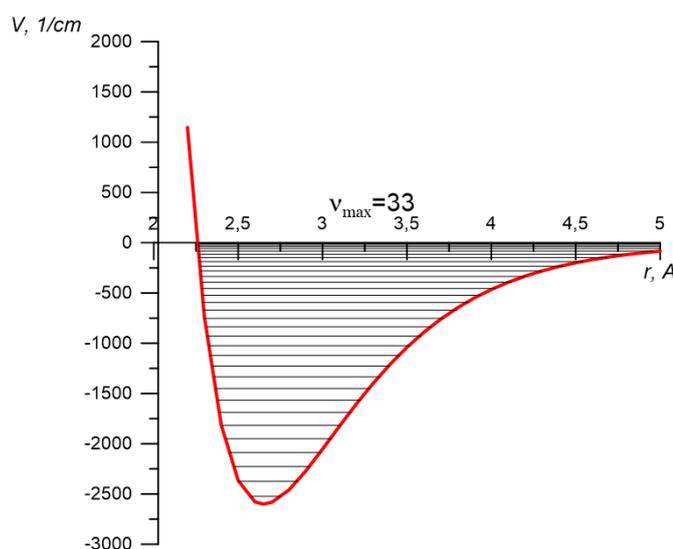


Рис. 2.3. Рассчитанные колебательные уровни энергии в случае потенциала Морзе для $X^5\Sigma^+$ основного состояния ArV^+

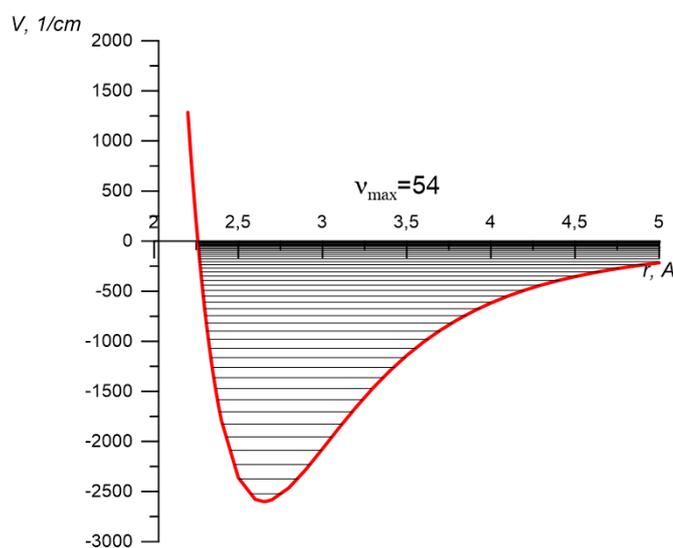


Рис. 2.4. Рассчитанные колебательные уровни энергии в случае потенциала Беллerta-Брекенриджа [118] для $X^5\Sigma^+$ основного состояния ArV^+

$$\begin{aligned}
 V(r) &= D_e[1 - \exp(-x)]^2 + D_e[cx^3(1 + bx)\exp(-2x)], \\
 x &= \frac{\omega_e}{2(B_e D_e)^{1/2}}, \quad c = 1 - \frac{f}{\alpha_1}, \\
 b &= 2 - \frac{1}{12c} \left[7 - \frac{1}{\alpha_1^2} \left(15f^2 - 8 \frac{\omega_e x_e}{B_e} \right) \right], \quad f = 1 + \frac{\alpha_1 \omega_e}{6B_e^2}.
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

По сравнению с потенциалом Морзе (2.1), потенциал (2.3) имеет ряд преиму-

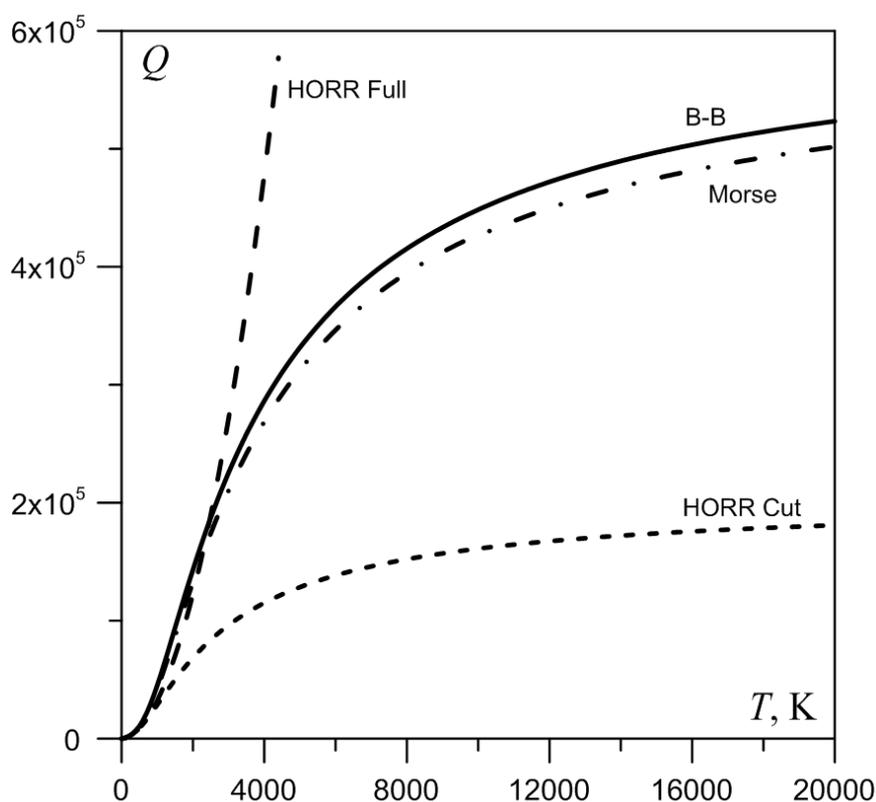


Рис. 2.5. Статистические суммы основного состояния ArCo^+ , полученные с помощью различных потенциалов взаимодействия. “HORR Full” — приближение “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”, “HORR Cut” — аналогичный потенциал, в котором учтены только уровни энергии до энергии диссоциации, “B-B” — электростатический потенциал (см. (2.2)), “Morse” — потенциал Морзе (2.1)

ществ для описания ангармонических колебаний молекул. На рисунке 2.6 представлен пример применения такого потенциала межатомного взаимодействия для описания электронных состояний Ar_2^+ . Данные для аппроксимации были взяты из работы [108], в которых авторы рассчитали энергии низколежащих электронных состояний молекулы Ar_2^+ . Видно, что потенциал Гульберта-Гиршфельдера воспроизводит локальный максимум, который был получен и в более поздних работах [109] и не воспроизводится потенциалом Морзе.

Более общим потенциалом, описывающим электростатическое взаимодействие между атомами в двухатомной молекуле, является потенциал [120]

$$\begin{aligned}
 V(r) = & A \exp(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1} + a_{-2} r^{-2}) \\
 & - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left[1 - \exp(-br) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right].
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

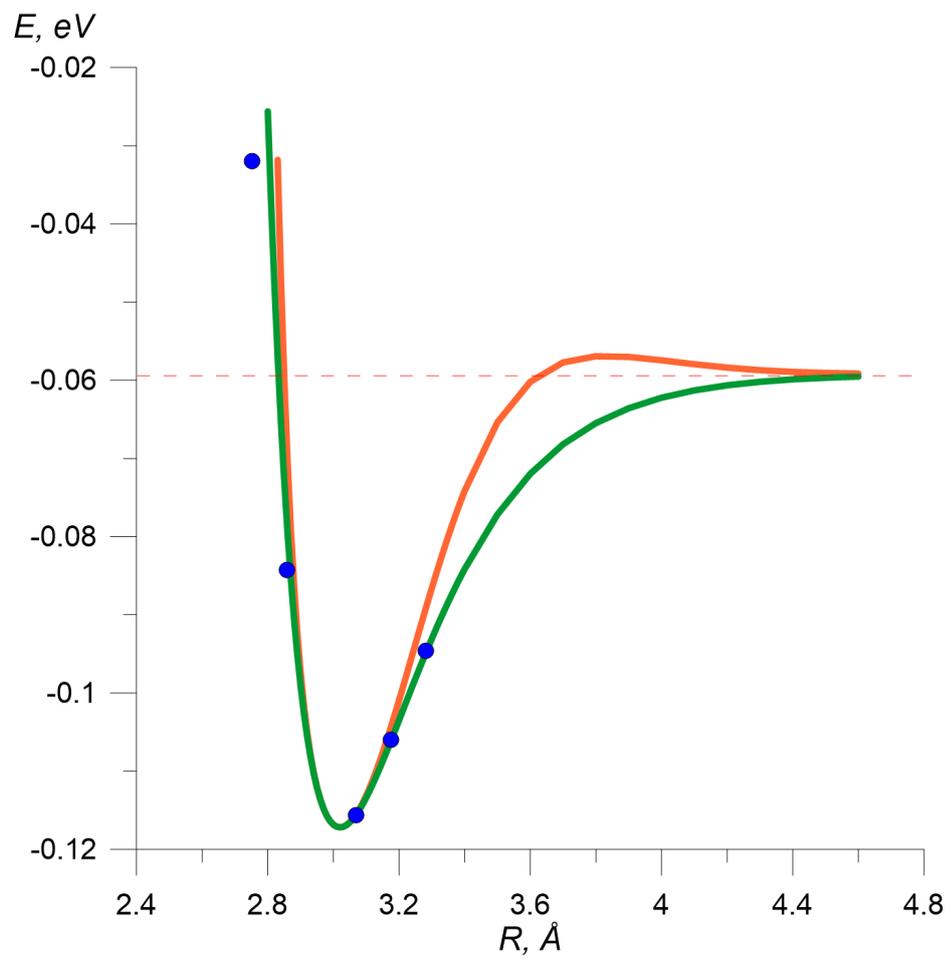


Рис. 2.6. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия состояния $B^2\Pi_{1/2g}$: синие точки — данные квантовохимических расчетов [108], оранжевая кривая — потенциал Гультберга-Гиршфельдера [119], зеленая кривая — потенциал Морзе

Данный потенциал совмещает в себе как поправки для дальнедействующей части потенциала, так и поправки в экспоненциальной функции для лучшего описания отталкивающей части потенциала.

В некоторых случаях потенциальная кривая межатомного взаимодействия имеет более сложный вид, чем потенциальная кривая с одним минимумом. Это связано с тем, что для близлежащих состояний необходимо учитывать спин-орбитальное взаимодействие, которое влияет на форму кривых вблизи квазипересечений. Такое усложнение формы потенциальной кривой приводит к тому, что большинство простых моделей потенциальных кривых недостаточно точно аппроксимируют первоначальные данные. В таком случае необходимо применять потенциалы, у которых было бы большое количество параметров для аппроксимации. Примером такой модели является “расширенный потенциал Морзе” (ЕМО) [121]

$$V_{EMO}(r) = D_e \left[1 - e^{\beta(r)(r-r_e)} \right]^2, \quad \beta(r) = \sum_{i=0}^{N_\beta} \beta_i \left(\frac{r^q - r_{ref}^q}{r^q + r_{ref}^q} \right)^i. \quad (2.5)$$

Здесь параметры N_β , r_{ref} и q являются параметрами потенциала и, как правило, задаются вручную, в то время как коэффициенты β_i , D_e и r_e варьируются на основе методов нелинейной аппроксимации, при этом D_e и r_e имеют смысл глубины потенциальной кривой и равновесного расстояния соответственно. Возможность настраивать количество подгоночных параметров и степень разложения членов внутри экспоненты позволяет применять данный потенциал для аппроксимации потенциальных кривых, имеющих локальные максимумы и несколько локальных минимумов.

В спектроскопии в последние годы используется другое обобщение потенциала Морзе, имеющее более точную асимптотику на больших расстояниях (Morse Long-Range, MLR) [122]:

$$V(r) = D_e \left[1 - \frac{u_{LR}(r)}{u_{LR}(r_e)} \exp(-\phi_{MLR3}(r)y_p(r, r_e)) \right]^2, \quad (2.6)$$

где функции, входящие в модель потенциала, определены следующим образом:

$$u_{LR}(r) = D_4^{\text{ind}}(r) \frac{C_4^{\text{ind}}}{r^4} + D_6^{\text{ind}}(r) \frac{C_6^{\text{ind}}}{r^6} + D_8^{\text{ind}}(r) \frac{C_8^{\text{ind}}}{r^8}, \quad (2.7)$$

$$\phi_{\text{MLR3}}(r) = [1 - y_m(r, r_{\text{ref}})] \sum_{k=0}^N \phi_k y_q(r, r_{\text{ref}})^k + y_m(r, r_{\text{ref}}) \phi(\infty), \quad (2.8)$$

$$y_p(r, r_e) = \left(\frac{r^p - r_e^p}{r^p + r_e^p} \right), \quad y_m(r, r_e) = \left(\frac{r^m - r_e^m}{r^m + r_e^m} \right), \quad (2.9)$$

$$y_q(r, r_{\text{ref}}) = \left(\frac{r^q - r_{\text{ref}}^q}{r^q + r_{\text{ref}}^q} \right), \quad (2.10)$$

$$\phi(\infty) = \ln \left(\frac{2D_e}{u_{LR}(r_e)} \right), \quad D_n^{\text{ind}} = \exp[-\exp(d_1 - d_2 r)]. \quad (2.11)$$

Потенциал способен воспроизводить экспериментальные спектральные линии, что позволяет с хорошей точностью верифицировать измеренные данные.

В том случае, когда модели потенциалов с большим количеством варьируемых параметров недостаточно для достижения необходимой точности аппроксимации, возможно применить сплайновую интерполяцию. Недостатком сплайновой интерполяции является появление колебаний кривой, которые физически необоснованны. Такие осцилляции в итоге приводят к сильному искажению потенциальной кривой при учете вращения двухатомной молекулы, что, в свою очередь, влияет на корректный расчет колебательно-вращательного спектра.

2.3. Численное решение уравнения Шредингера

После представления ППЭ в виде гладкой кривой следующим этапом расчета термодинамических функций является численное решение радиального уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Psi_{v,J}(r)}{dr^2} + V_J(r) \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J}(r), \quad (2.12)$$

$$V_J(r) = V_0(r) + \left(\frac{h}{8\pi^2 \mu c} \right) J(J+1) \frac{1}{r^2}, \quad (2.13)$$

где v — колебательное вращательное число, J — вращательное квантовое число, а μ — приведенная масса двухатомной молекулы.

Так как волновая функция ядер в данном случае является функцией одной переменной, то можно находить решение уравнения Шредингера путем численного интегрирования. Данный подход не является затратным по вычислительным ресурсам, и его скорость в основном зависит от формы потенциальной кривой. Точность определения собственных значений энергии и собственных функций определяется размером сетки, на которую разбивается ось координат. Для потенциалов, которые имеют форму, аналогичную потенциалу Морзе, обычно выбирается 30 – 50 узловых точек. Также подходящий размер сетки можно оценить, используя следующее выражение:

$$R_H = \pi / \left(N \times [2 \times \mu \times \max(E - V(r)) / \hbar^2]^{1/2} \right), \quad (2.14)$$

где N — минимальное количество узловых точек, $\max(E - V(r))$ — максимальная локальная кинетическая энергия (в см^{-1}) для рассматриваемых уровней. Слишком малое значение N влияет на точность результатов расчетов, при этом слишком большое число требует большего количества вычислений.

Численное интегрирование (2.12) производится от минимального значения расстояния R_{\min} до максимального R_{\max} с использованием численного алгоритма [123, 124]. Для выполнения интегрирования необходимо определить начальные значения волновой функции двух смежных узловых точек для каждого интервала расчетной области. Для полностью связанных состояний волновая функция во внешней окрестности расчетной области инициализируется произвольным образом, в то же время ее значение в смежных внутренних узловых точках определяется через квазиклассическую волновую функцию [125]:

$$\Psi_{v,J}(R) \sim [V_J(R) - E_{v,J}]^{-1/4} \exp \left(-\sqrt{2\mu/\hbar^2} \int^R [V_J(R') - E_{v,J}]^{1/2} dR' \right). \quad (2.15)$$

Для любой пробной энергии численное интегрирование происходит, начиная одновременно с R_{\max} и R_{\min} до тех пор, пока эти два решения не встретятся в

точке R_x . Различие в значениях этих двух решений в точке R_x далее используется для оценки энергии, при которой будет получена гладкая волновая функция [126]. Итерационный процесс повторяется при новом значении энергии, пока расхождение между решениями не будет меньше, чем критерий сходимости. Обычно данная процедура сходится быстро и для потенциала с одним минимумом не зависит от выбора точки R_x .

Вращательные подуровни выбранного колебательного уровня молекулы описываются следующим многочленом:

$$\begin{aligned} E_{v,J} &= G(v) + B_v [J(J+1)] - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots \\ &= \sum_{m=0} K_m(v) [J(J+1)]^m. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Описанный алгоритм численного интегрирования уравнения Шредингера был успешно реализован в программе “LEVEL” [127]. Она может рассчитать первые 7 постоянных из разложения 2.16, которые имеют большую ценность [128] и являются коэффициентами разложения по отношению к $J(J+1)$ в 1.21 для вращательного числа $J > 0$. Расчет этих констант производится подпрограммой, основанной на переформулировании [129] точного квантово-механического метода Худсона [130], который был расширен для расчетов N_v и O_v .

Кроме того, программа “LEVEL” дает возможность рассчитать время жизни квазисвязанных состояний (состояний, которые по энергии лежат выше диссоционного предела) и, исходя из полученных данных, вывести все возможные уровни энергии. Данные уровни энергии могут вносить серьезный вклад в статистическую сумму для слабосвязанных молекул, поэтому учет этих состояний играет важную роль для более точного расчета термодинамических функций.

2.4. Расчет термодинамических функций

После выбора корректных колебательно-вращательных уровней для всех рассматриваемых электронных состояний можно рассчитать внутреннюю статисти-

ческую сумму

$$Q_{\text{int}} = \sum_{v,J,i} p_{J,i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right), \quad (2.17)$$

$$p_{J,i} = (2J + 1)g_i, \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_{v,J,i} = E_{v,J,i} - E_{0,0,1}, \quad (2.19)$$

где i — номер электронного состояния, g_i — статистический вес i -го электронного состояния, v — колебательное квантовое число, J - вращательное квантовое число. Кроме статистической суммы необходимо также вычислить следующие производные:

$$\overline{Q}_{\text{int}} = T \frac{\partial Q_{\text{int}}}{\partial T} = \sum_{v,J,i} p_{J,i} \left(\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right), \quad (2.20)$$

$$\overline{\overline{Q}}_{\text{int}} = T^2 \frac{\partial^2 Q_{\text{int}}}{\partial T^2} = \sum_{v,J,i} p_{J,i} \left(\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right). \quad (2.21)$$

Получить внутримолекулярные составляющие термодинамических функций для одного моля вещества из внутренней статистической суммы и ее производных можно из следующих зависимостей:

$$\frac{\Phi_{\text{int}}^{\circ}(T)}{R} = \ln Q_{\text{int}}, \quad (2.22)$$

$$\frac{[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]_{\text{int}}}{RT} = \frac{\overline{Q}_{\text{int}}}{Q_{\text{int}}}, \quad (2.23)$$

$$\frac{[C_p^{\circ}(T)]_{\text{int}}}{R} = \frac{\overline{\overline{Q}}_{\text{int}}}{Q_{\text{int}}} - \left(\frac{\overline{Q}_{\text{int}}}{Q_{\text{int}}}\right)^2. \quad (2.24)$$

Знак “ \circ ” показывает, что рассматриваемая система находится при атмосферном давлении. На основании численных значений фундаментальных постоянных, принятых в [2], поступательные составляющие термодинамических функций могут

быть вычислены по соотношениям:

$$\frac{\Phi_{\text{tr}}^{\circ}(T)}{R} = 2,5 \ln T + 1,5 \ln M - 3,66487, \quad (2.25)$$

$$\frac{[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]_{\text{tr}}}{RT} = \frac{[C_p^{\circ}(T)]_{\text{tr}}}{R} = 2,5, \quad (2.26)$$

где M — молекулярный вес газа. В результате можно получить выражения для термодинамических функций как суммы двух составляющих:

$$\Phi^{\circ}(T) = \Phi_{\text{tr}}^{\circ}(T) + \Phi_{\text{int}}^{\circ}(T), \quad (2.27)$$

$$S^{\circ}(T) = S_{\text{tr}}^{\circ}(T) + S_{\text{int}}^{\circ}(T), \quad (2.28)$$

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]_{\text{tr}} + [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]_{\text{int}}, \quad (2.29)$$

$$C_p^{\circ}(T) = [C_p^{\circ}(T)]_{\text{tr}} + [C_p^{\circ}(T)]_{\text{int}}. \quad (2.30)$$

При таком расчете термодинамических функций информация о термодинамических свойствах индивидуального вещества представляется как набор точек для различных температур. Данное представление функций неудобно для использования в термодинамическом моделировании, так как для решений конечных задач необходимо интегрировать и дифференцировать данные функции, а также в некоторых случаях иметь информацию для температур, которые не входят в первоначальные расчеты. Чтобы решить эту проблему полученные функции необходимо аппроксимировать выбранной заранее функцией. В качестве таких функций были выбраны традиционно используемые в “ИВТАНТЕРМО” [4] полиномы

$$\Phi^{\circ}(T) = \phi_1 + \phi_2 \ln X + \phi_3 X^{-2} + \phi_4 X^{-1} + \phi_5 X + \phi_6 X^2 + \phi_7 X^3, \quad (2.31)$$

где $X = T \times 10^{-4}$, а аппроксимирующие полиномы для других термодинамических

функций представляются в виде:

$$C_p^\circ(T) = \phi_2 + 2\phi_3/X^2 + 2\phi_5X + 6\phi_6X^2 + 12\phi_7X^3, \quad (2.32)$$

$$S^\circ(T) = \phi_1 + \phi_2 (\ln X + 1) - \phi_3/X^2 + 2\phi_5X + 3\phi_6X^2 + 4\phi_7X^3, \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} [H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T = & \phi_2 - 2\phi_3/X^2 - \phi_4/X + \phi_5X + 2\phi_6X^2 \\ & + 3\phi_7X^3. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Важной деталью аппроксимации является контроль погрешности аппроксимации для любой температуры. Чтобы отклонение аппроксимированной функции от первоначальных данных было минимально, необходимо использовать несколько полиномов для аппроксимации на всем температурном диапазоне. При этом количество таких полиномов должно быть минимальным для удобства хранения данных и исключения появления дополнительных экстремумов, не описывающих физическую природу явлений. С целью реализации такой аппроксимации в [131] были разработаны алгоритм и программа для аппроксимации теплоемкости идеальных газов.

Алгоритм включает в себя три шага:

1. Вычисляется аппроксимирующая функция для определенного набора температур (298,15, 1500, 6000 К). Если максимальное отклонение аппроксимирующей функции от первоначальных данных не превышает заранее заданную ошибку аппроксимации, то можно перейти к шагу 3.
2. Определяются оптимальные границы температурных интервалов с учетом того, чтобы количество полиномов должно быть минимальным, а отклонение все так же должно быть меньше заранее заданного значения.
3. Когда найдены оптимальные границы интервалов, для каждого интервала вычисляются коэффициенты полиномов. При этом должно выполняться условие непрерывности термодинамических функций на границах температурных интервалов.

2.5. Общая схема расчета и описание программы моделирования

Основным требованием, которое устанавливается для современных баз данных, является периодическое пополнение и обновление информации с появлением новых экспериментальных данных и развитием новых теоретических методов расчета. По этой причине необходимо автоматизировать процесс расчетов термодинамических функций идеальных газов, одновременно сохранив возможность валидации данных на каждом этапе расчетов. Для этих целей была разработана вычислительная процедура, представленная на рисунке 2.7, а также набор программных модулей для расчетов на каждом этапе.

На первом этапе, согласно вычислительному алгоритму, необходимо аппроксимировать данные о ППЭ для всех возможных электронных состояний. С этой целью было разработано кросс-платформенное веб-приложение.

Архитектура веб-приложения представлена на рисунке 2.8. В его основе лежит клиент-серверная архитектура, в которой основные вычисления выполняются либо на отдельном компьютере, либо на выделенном сервере. Во втором случае доступ к результату вычислений осуществляется с помощью сети Интернет либо с помощью локальной сети.

Серверная часть приложения реализована с помощью фреймворка Django [132]. Данный фреймворк позволяет достаточно быстро разрабатывать веб-приложения с обширным функционалом. Более того, существует возможность подключать дополнительные модули к системе, таким образом в приложение можно добавлять дополнительные функции. Другим преимуществом данного фреймворка является существование большого количества пакетов, которые позволяют сохранять информацию в базы данных с различными системами управления (СУБД). В качестве СУБД для созданного в данной работе приложения была выбрана PostgreSQL [133], обладающая высокой надежностью и скоростью обработки запросов. Кроме этого, данная СУБД позволяет хранить JSON файлы, которые являются удобным способом записи данных, у которых нет определенной табличной структуры.

Для разработки клиентской части приложения был выбран фреймворк

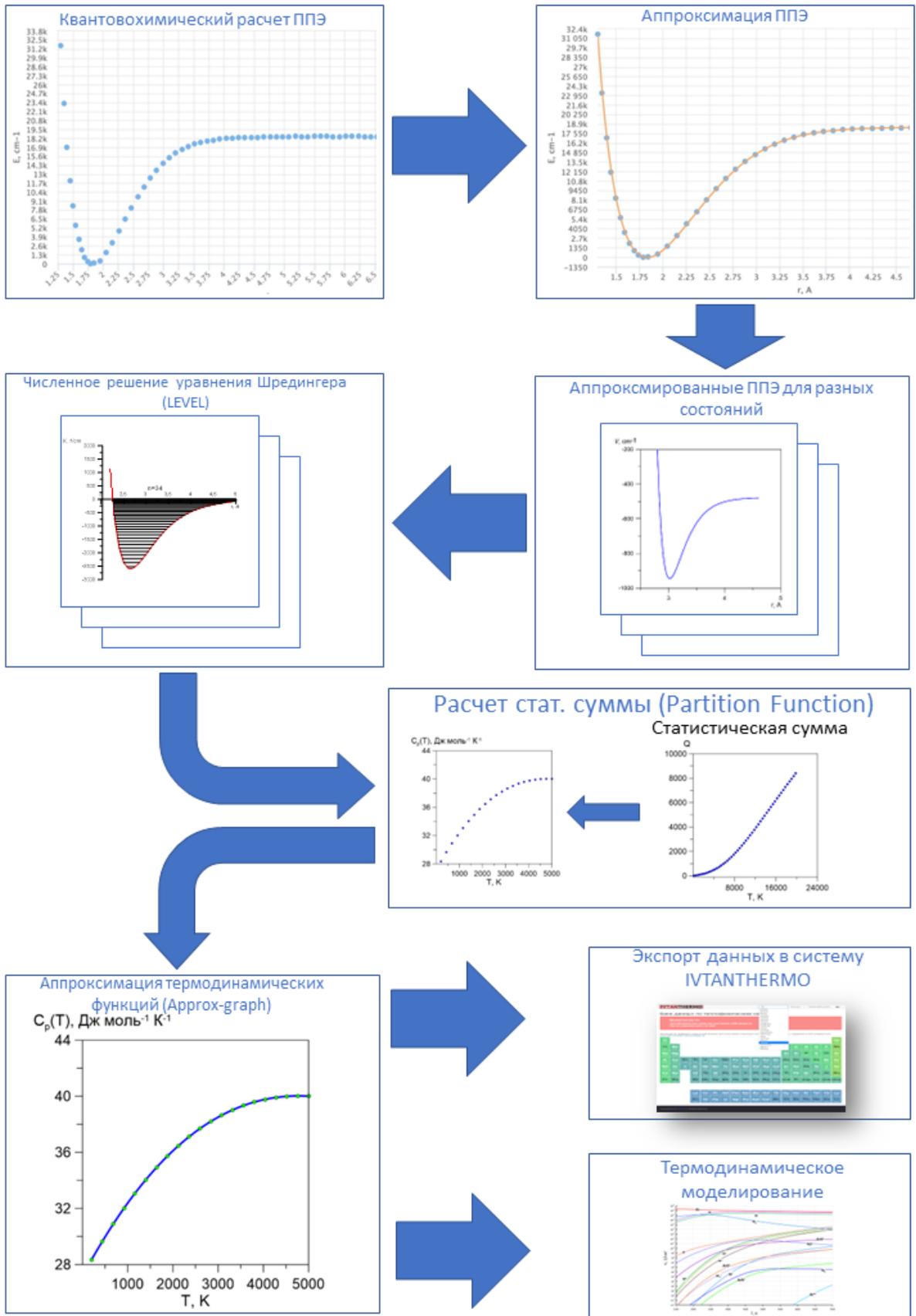


Рис. 2.7. Схема расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе ППЭ, рассчитанных методами квантовой химии

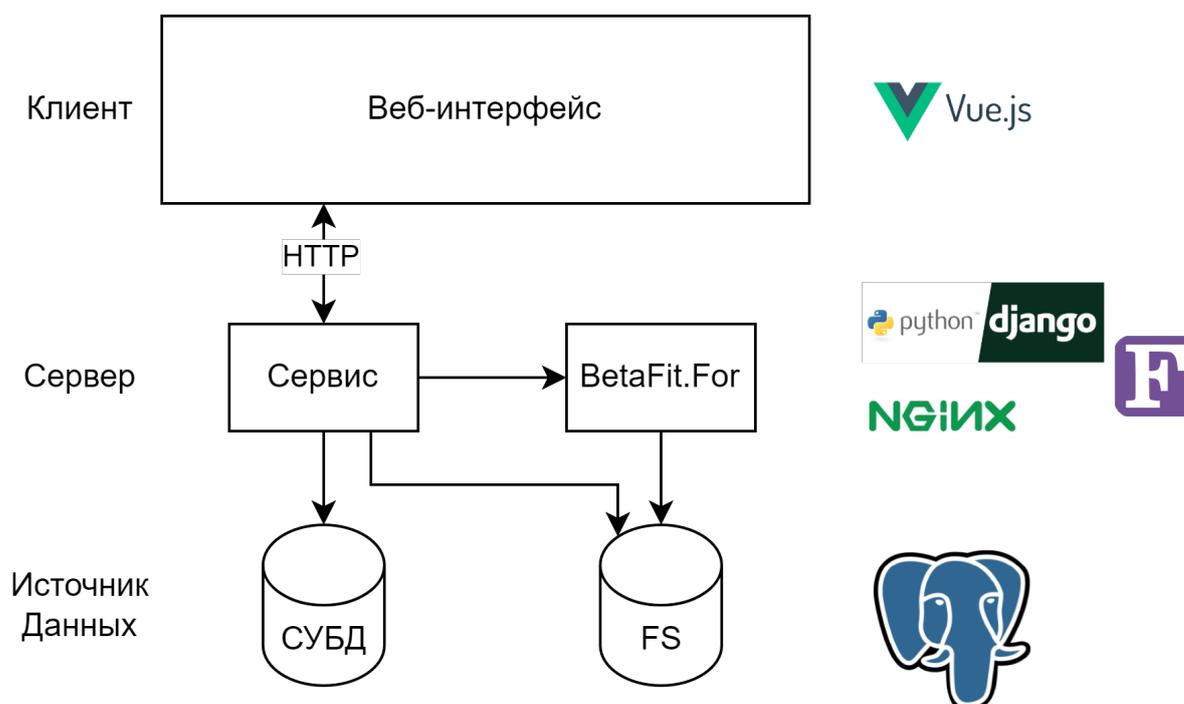


Рис. 2.8. Системная архитектура веб-приложения для аппроксимации потенциальных кривых меж-атомного взаимодействия

Vue.js [134]. С использованием этого фреймворка был создан интерфейс программы, представленный на рисунке 2.9. В полях, расположенных в области 1, можно ввести информацию об электронных состояниях. Такими данными являются идентификатор состояния, статистический вес и энергия минимума потенциальной энергии электронного состояния. Программа позволяет аппроксимировать первоначальные данные различными модельными потенциалами, описанными в разделе 2.2. Для выбора функции, которую программа будет аппроксимировать по исходным данным, служит выпадающий список 2. С помощью таблицы, которая находится в области 3, можно выбрать, какие именно данные использовать для аппроксимации. Эти первоначальные кривые возможно ввести заранее в систему с помощью отдельного интерфейса. Поля, находящиеся в области 4, служат для выбора параметров для аппроксимации. В случае формы потенциала (2.5) в интерфейсе отображаются параметры функции, а также переменные NPR , $dRPR$ и $IROUND$. Эти параметры отвечают за количество и частоту точек, для которых будет рассчитана аппроксимированная функция. В окне 5 отображается результат аппроксимации: первичные точки и рассчитанная аппроксимирующая кривая. Интерфейс позволяет изменять масштаб изображения и отображать значения каждой

IVTANTHERMO

1 State Name

pot0

Statistical weight

1

Energy of the minimum

0,00000

2 EMO

Description

Initial Curve

Simple Advanced

4 Re

1,79091 vary fix

De

18464,10881 vary fix

q

4

NI

5

Vmin

0 vary fix

Rref

0

NPR

300

dRPR

0,01

IROUND

0

Id	Name	Comment
4	pot0	
5	pot1	
6	pot2	

5

Edit initial curves

6

Show log

Download Output Archive

Approximate

Save state and return to all states

Save and continue to spectra

Рис. 2.9. Интерфейс приложения для аппроксимации потенциальных кривых

точки кривой. В случае, если в первоначальных точках встречаются аномальные значения, программа дает возможность удалять, изменять и добавлять отдельные точки потенциальной кривой. Для запуска процесса аппроксимации и сохранения результатов служат кнопки, которые расположены в области 6. Программа позволяет сохранять результаты в архив либо заносить сразу в базу данных для дальнейшей обработки через интерфейс системы. С помощью этого интерфейса пользователь может вводить произвольные потенциальные кривые и интерактивно аппроксимировать потенциальные точки к потенциалам.

На следующем этапе расчета производится численное решение уравнения Шредингера для каждого выбранного электронного состояния. При этом специально разработанный модуль приложения вызывает программу “LEVEL” [127]. Алгоритм работы программы был описан в разделе 2.3. После выполнения этой программы приложение считывает все полученные данные и сохраняет в отдельном файле для дальнейшего использования и анализа.

Следующий модуль, показанный на рис. 2.7, вызывает программу “Partition Function”. Эта программа была разработана в рамках настоящей работы для анализа уровней энергии и вычисления статистической суммы, а также расчета температурной зависимости основных термодинамических функций. Если для расчета термодинамических функций используется не только основное электронное состояние, но и ряд возбужденных состояний, то существует возможность определить, какой вклад в термодинамические функции вносит добавление каждого последующего возбужденного состояния. На Рис. 2.10 представлен пример графика температурных зависимостей приведенной энергии Гиббса при учете различного числа электронных состояний.

Как было продемонстрировано в разделе 2.4, температурные зависимости термодинамических функций для дальнейшего использования необходимо аппроксимировать специальными полиномами. С этой целью был создан модуль “Approx-graph”, который производит аппроксимацию полученных данных полиномом (2.31). Как итог, полученные представления термодинамических функций в виде полинома могут быть занесены в современные термодинамические базы данных, например, в БД “ИВТАНТЕРМО”. Разработанный пакет программ был применен для ряда двухатомных соединений с аргоном и, как будет описано да-

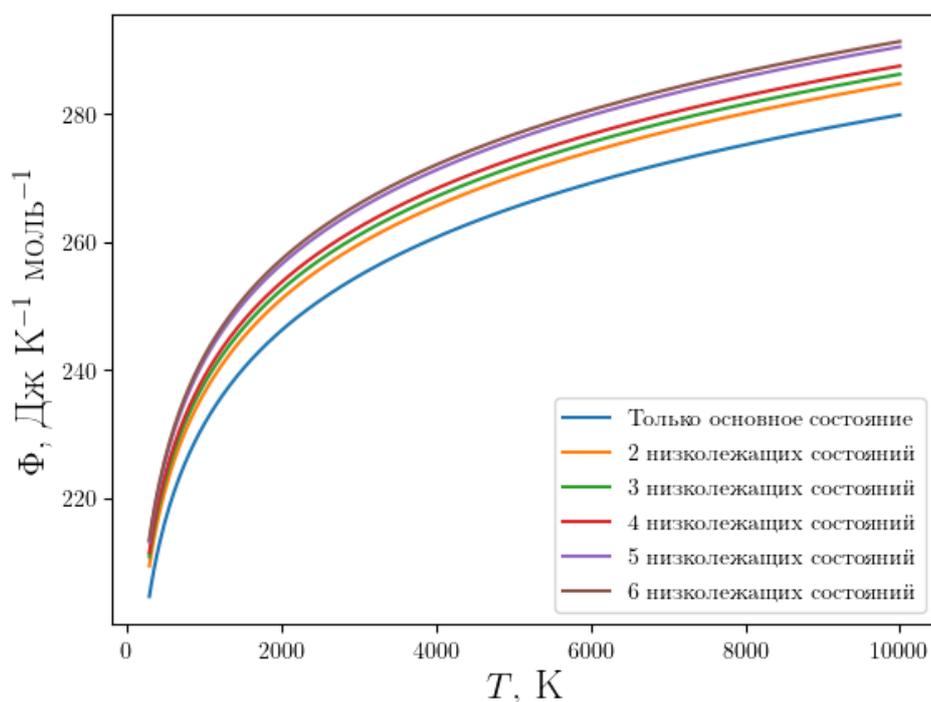


Рис. 2.10. Температурная зависимость приведенной энергии Гиббса при учете разного количества электронных состояний для молекулы ArO

лее, продемонстрировал свою эффективность для описания термодинамических свойств двухатомных молекул в широком диапазоне температур.

Автоматизация термодинамических расчетов позволяет варьировать входящие параметры и изучать влияние начальных данных на термодинамические характеристики исследуемого вещества. Примером такого анализа является изучение ошибок расчета, которые связаны с качеством аппроксимации потенциальных кривых межатомного взаимодействия. В данной работе такой анализ был выполнен для изучения погрешностей термодинамических функций положительно заряженного и нейтрального нитрида аргона (ArN , ArN^+) и описан в разделе 3.6.

2.6. Верификация метода расчета термодинамических функций на примере HCl

Разработанный метод расчета термодинамических функций на основе зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния является альтерна-

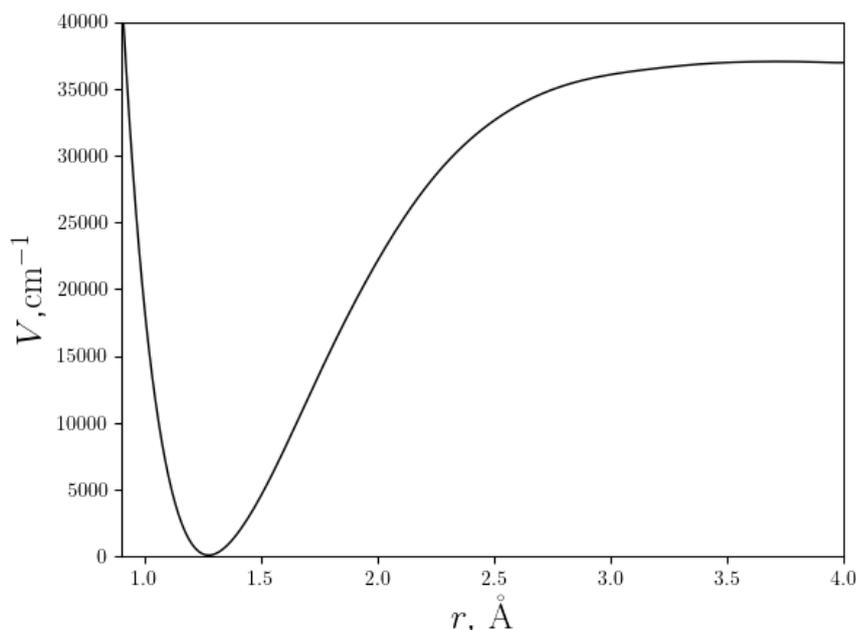


Рис. 2.11. Потенциальная кривая межатомного взаимодействия основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы HCl

тивной методу расчета по молекулярным постоянным. Интерес представляет сравнение этих двух методов применительно к одной и той же двухатомной молекуле, которая хорошо изучена в литературе. Такое сравнение позволит сделать вывод о точности и корректности метода, представленного в данной главе. В качестве объекта расчета был выбран идеальный газ, состоящий из молекул соляной кислоты (HCl).

Исследование электронных спектров HCl показало, что единственным стабильным валентным состоянием с энергией ниже $60\,000\text{ см}^{-1}$ является $X^1\Sigma^+$. Данная молекула была рассмотрена в ряде работ, посвященных изучению электронных, колебательно-вращательных и вращательных переходов (см. например [135–138]), при этом наиболее точные значения молекулярных постоянных были получены в работах [139–141]. На основе выбранных молекулярных постоянных в [2] были рассчитаны термодинамические функции в диапазоне температур до $6\,000\text{ К}$.

Чтобы провести аналогичный расчет на основе потенциала межатомного взаимодействия, был выполнен квантово-химический расчет основного состояния методом MRCISD(+Q). В результате была получена потенциальная кривая, кото-

Таблица 2.1. Сопоставление термодинамических функций HCl, рассчитанных по потенциальным кривым межатомного взаимодействия, с функциями из [2]

T	$C_p^\circ(T)$	$C_p^\circ(T)$ [2]	Δ	ε	$\Phi^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$ [2]	Δ	ε
°К	Дж \times К ⁻¹ \times моль ⁻¹		%		Дж \times К ⁻¹ \times моль ⁻¹		%	
300	29,135	29,136	0,001	0,004	157,856	157,992	0,136	0,086
500	29,288	29,304	0,016	0,055	172,678	172,815	0,137	0,079
1000	31,555	31,637	0,082	0,259	192,961	193,107	0,146	0,076
2000	35,638	35,681	0,043	0,121	214,169	214,344	0,175	0,082
3000	37,470	37,485	0,015	0,040	227,377	227,571	0,194	0,085
4000	38,677	38,617	0,060	0,156	237,154	237,357	0,203	0,086
5000	39,690	39,328	0,362	0,921	244,971	245,177	0,206	0,084
T	$S^\circ(T)$	$S^\circ(T)$ [2]	Δ	ε	$\Delta H^\circ(T)$	$\Delta H^\circ(T)$ [2]	Δ	ε
°К	Дж \times К ⁻¹ \times моль ⁻¹		%		кДж \times моль ⁻¹		%	
300	186,8	186,786	0,048	0,025	8,693	8,693	0,000	0,004
500	201,7	201,878	0,140	0,069	14,530	14,531	0,001	0,006
1000	222,6	222,794	0,175	0,078	29,659	29,687	0,028	0,095
2000	245,9	246,161	0,223	0,091	63,537	63,633	0,096	0,150
3000	260,8	261,008	0,235	0,090	100,187	100,31	0,123	0,122
4000	271,7	271,956	0,232	0,085	138,282	138,393	0,111	0,080
5000	280,5	280,659	0,192	0,068	177,484	177,41	0,074	0,042

рая представлена на рисунке 2.11. Полученная кривая была аппроксимирована потенциалом ЕМО (2.5), после чего в соответствии с методикой, описанной в разделах 2.2 – 2.5, были численно найдены колебательно-вращательный спектр и термодинамические функции.

Рассчитанные термодинамические функции были сопоставлены с найденными в [2] по молекулярным постоянным (см. таблицу 2.1). Максимальное отличие в относительных значениях термодинамических функций было обнаружено для изобарной теплоемкости при температуре 5000 К, и оно составило 0,9 %.

Таким образом, результаты разработанного метода с хорошей точностью согласуются с расчетами термодинамических функций по молекулярным постоянным для относительно простой молекулы, в которой потенциальная кривая не имеет особенностей. Полученный результат позволяет применить разработанную методику к более сложным молекулам, для которых расчет по молекулярным постоянным не может быть выполнен в силу тех или иных причин. Такими молекулами являются, в частности, соединения аргона, определению термодинамических

функций которых посвящена следующая глава.

Глава 3

Термодинамические функции двухатомных соединений аргона и их ионов в газовой фазе при температурах до 10 000 К с учетом возбужденных электронных состояний

Как было продемонстрировано в главе 1, соединения с аргоном влияют на состав плазмы при масс-спектрометрических исследованиях. При этом для проведения термодинамического моделирования, позволяющего изучить равновесный состав такой плазмы, необходимы термодинамические функции отдельных веществ, в том числе и аргидов. Несмотря на обилие исследований по изучению электронной структуры аргидов, систематических исследований термодинамических свойств этих молекул проведено не было. Алгоритм и программный комплекс, описанные в главе 2, позволяют провести такое исследование. Исходя из экспериментально обнаруженных масс-спектров аргидов, в качестве объектов исследования был выбран следующий ряд двухатомных соединений: ArCo^+ , ArV^+ , Ar_2 , Ar_2^+ , ArH , ArH^+ , ArO , ArO^+ , ArN , ArN^+ .

3.1. Термодинамические свойства аргидов ванадия и кобальта

Соединения аргона с металлами представляют собой интерес при масс-спектрометрическом изучении металлов с малой концентрации примесей. В частности, аргиды ванадия и кобальта интерферируют с линиями циркония и технеция. Также для точного расчета термодинамических функций данных веществ необходимо учитывать порядка 10 возбужденных электронных состояний. По этой причине данные молекулы являются подходящими объектами для применения разработанного для расчета термодинамических функций пакета программ.

Используя описанную в разделе 2.4 методику, были рассчитаны статистические суммы для пятнадцати электронных состояний. Они коррелируют со спин-орбитальными компонентами основного LS-терма $^5D(3d^4)$ для ArV^+ и для двена-

дцати электронных состояний, которые, в свою очередь, соответствуют спин-орбитальным компонентам основного LS-терма ${}^3F(3d^8)$ для ArCo^+ . Потенциальные кривые для каждого состояния были смоделированы с использованием теоретических данных по энергиям и равновесным расстояниям R_e из [99] и экспериментальных данных по энергиям диссоциации D_0 и значениям R_e для основного состояния: ArV^+ , $\Omega = 0$, ${}^5\Sigma_0^+$ [118, 142]; ArCo^+ , $\Omega = 3$, 3D_3 [118, 143]. LS-расщепление было описано с помощью электростатического потенциала (2.2) с $Z = 1$ и электростатическими параметрами, взятыми из [118], при этом предполагалось, что величина спин-орбитального взаимодействия в MAr^+ равна величине такого расщепления для M^+ .

Таблица 3.1. Термодинамические функции положительного иона аргиды ванадия

Положительно заряженный ион аргиды ванадия ArV^+ $\text{V}^+ + \text{Ar} = \text{ArV}^+$, $\Delta_r H^\circ(0) = -35,673 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
°К	Дж \times К $^{-1}$ \times моль $^{-1}$		кДж \times моль $^{-1}$			°К
298,15	50,503	225,307	263,468	11,378	2,8325	298,150
1000	35,565	277,726	321,474	43,745	-1,6968	1000
2000	27,340	305,739	342,744	74,010	-2,7976	2000
3000	27,301	320,014	353,645	100,895	-3,3313	3000
5000	31,554	336,635	368,608	259,852	-3,9544	5000
10000	30,670	358,953	391,257	323,068	-4,7516	10000
$M = 90,8889$						
$\Delta_f H^\circ(0) = 1128,800 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 1135,598 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 486,4169777 + 86,0555922\ln(x) - 0,00847674037x^{-2} + 1,752847549x^{-1}$ $-266,23008429x - 193,3549537286x^2 + 1337,70128708283x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 298,15 < T < 1500 \text{ К})$						
$\Phi^\circ(T) = 332,1812428 + 2,170849983\ln(x) + 0,197687156x^{-2} - 7,313112216x^{-1}$ $+46,05081337x - 13,66621252x^2 + 1,499948029387x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 1500 < T < 10000 \text{ К})$						

При температурах $T = 10\,000$ К рассчитанные колебательно-вращательные статистические суммы имеют значения в пределах $390\,000 - -460\,000$ для ArV^+ и $540\,000 - -590\,000$ для ArCo^+ . В дополнение были рассчитаны значения стати-

Таблица 3.2. Термодинамические функции положительного иона аргиды кобальта

Положительно заряженный ион аргиды кобальта ArCo^+ $\text{Co}^+ + \text{Ar} = \text{ArCo}^+$, $\Delta_r H^\circ(0) = -49,178 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
$^\circ\text{К}$	$\text{Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$		$\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$			$^\circ\text{К}$
298,15	43,476	221,948	260,701	11,554	5,0044	298,150
1000	44,441	272,432	316,557	44,124	-1,1331	1000
2000	31,600	302,128	342,612	80,968	-2,5205	2000
3000	28,038	317,794	354,592	110,394	-3,1254	3000
5000	27,065	335,553	368,536	164,911	-3,8038	5000
10000	29,083	357,384	387,924	305,411	-4,6529	10000
$M = 98,895$						
$\Delta_f H^\circ(0) = 1079,634 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 1086,422 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 266,324211719 + 12,444517344 \ln(x) + 0,00294694886x^{-2} -$ $0,57372212185x^{-1} + 567,2339024059x - 1936,2937279628x^2 + 2844,79727082x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 298,15 < T < 1500 \text{ К})$						
$\Phi^\circ(T) = 362,736632729 + 25,698789141 \ln(x) + 0,1329649529x^{-2} - 4,386931x^{-1}$ $-3,903259523755x + 3,7869495837x^2 - 0,983104635848x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 1500 < T < 10000 \text{ К})$						

стических сумм для экспериментально обнаруженных возбужденных состояний $^5P_1(3d^44s)$ для ArV^+ [118, 142]; $^3F_4(3d^74s)$ и $^3P_2(3d^74s)$ для $ArCo^+$ [118, 143]. Округленные значения статистических сумм составляют 296 000, 325 000, и 336 000 для первого, второго и третьего возбужденного состояния соответственно.

По статистическим суммам были рассчитаны термодинамические функции для ArV^+ и $ArCo^+$. Результаты представлены в таблицах 3.1 и 3.2, а изображения температурных зависимостей приведенной энергии Гиббса и изобарной теплоемкости — на рисунках 3.1 и 3.2.

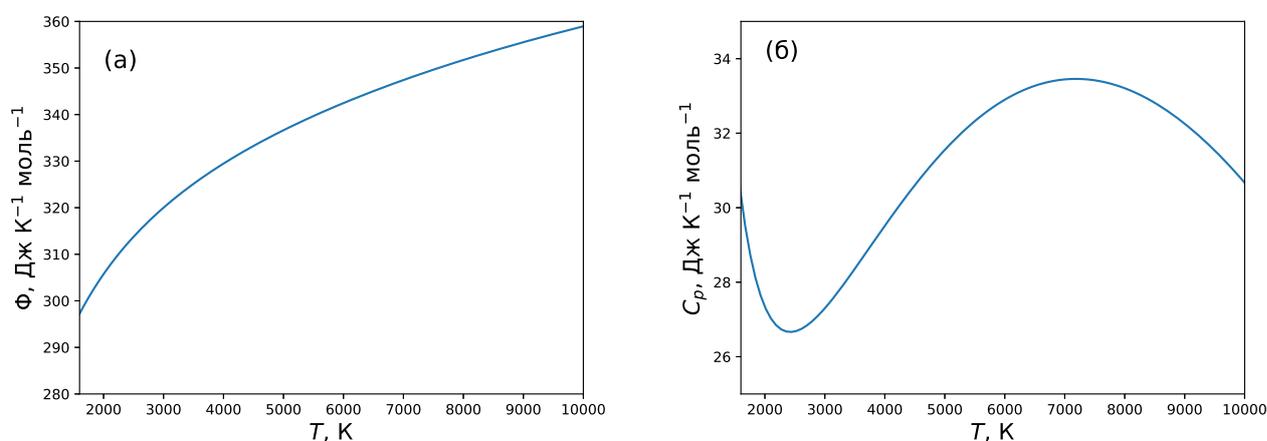


Рис. 3.1. Приведенная энергия Гиббса (а) и изобарная теплоемкость (б) в зависимости от температуры для ArV^+

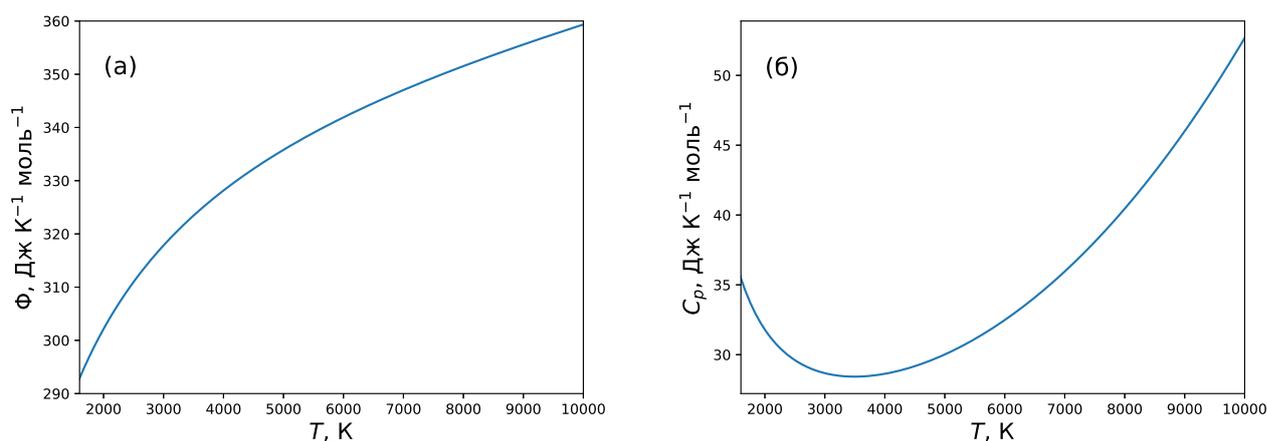


Рис. 3.2. Приведенная энергия Гиббса (а) и изобарная теплоемкость (б) в зависимости от температуры для $ArCo^+$

3.2. Термодинамические свойства димеров Ar_2 и Ar_2^+

Независимо от исследуемого в масс-спектрометрии вещества атомы аргона в плазме могут взаимодействовать с другими атомами аргона. В таком случае в зависимости от условий плазмы могут образоваться димеры аргона, которые интерферируют с линиями брома, что приводит к ошибке в определении концентрации этого вещества.

Молекулярный ион Ar_2^+ хорошо исследован экспериментально [144–147] и теоретически [108, 109, 148]. Наиболее надежные значения межатомного расстояния и спектральных характеристик (r_e , ω_e , $\omega_e x_e$, D_e) для пяти электронных состояний получены при исследовании фотоэлектронных спектров высокого разрешения на двух изотопах $^{40}\text{Ar}_2^+$ и $^{36}\text{Ar}_2^+$ в [146, 147]. В [108] методом DFT с использованием $X\alpha$ -модели потенциальные кривые шести электронных состояний рассчитаны с учетом спин-орбитального расщепления, причем одно из состояний имело чисто отталкивающий характер.

В [148] квантово-механические расчеты проведены в нерелятивистском приближении методом конфигурационного взаимодействия (CI). Они позволили уточнить параметры потенциальных кривых. Вследствие такого уточнения выяснилось, что у состояния $B^2\Pi_{1/2g}$ имеется два локальных минимума, а также что состояние, ранее считавшееся отталкивающим, имеет энергию диссоциации, равную 134 см^{-1} .

С накоплением экспериментальных спектральных данных для иона димера аргона были разработаны полуэмпирические методы построения кривых потенциальных энергий межатомного взаимодействия. Авторы [109] провели расчеты методом MRCISD(+Q) для определения константы спин-орбитального расщепления, после чего путем аппроксимации рассчитанных спектральных линий к имеющимся экспериментальным данным выявили значения параметров принятой модели потенциальных энергий. Полученные авторами кривые потенциального взаимодействия представлены на рисунках 3.3 и 3.4. Указанный метод позволил авторам зафиксировать зависимость константы спин-орбитального расщепления от межатомного расстояния. Расчеты в [108, 148] выполнены без учета этой зависимости, без использования экспериментальных данных и, следовательно, менее надежны.

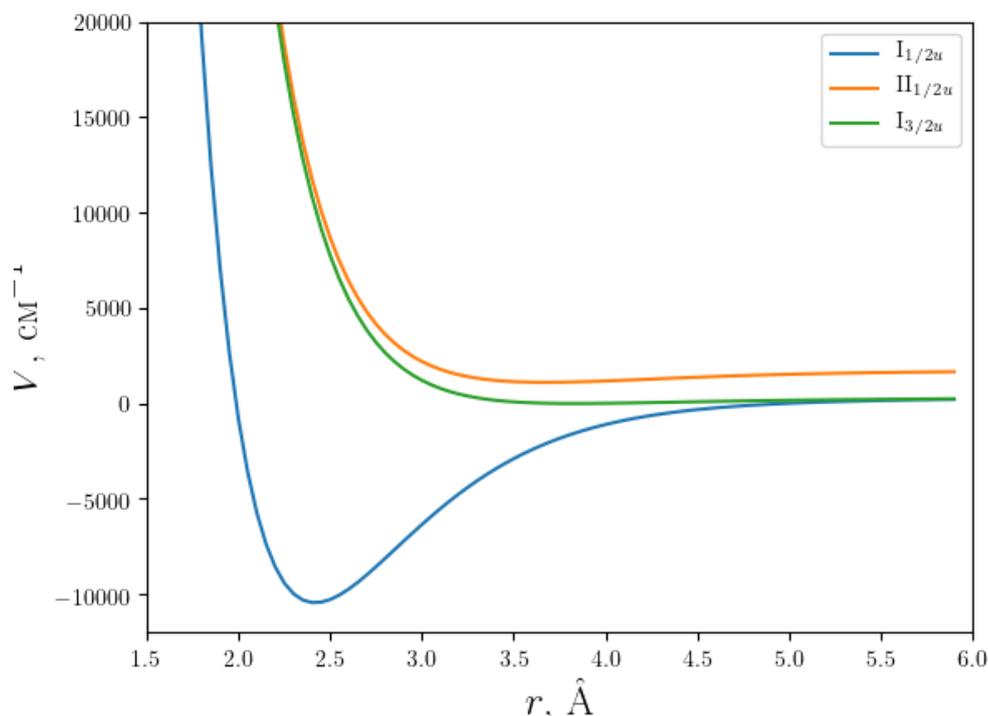


Рис. 3.3. Потенциальные кривые для первых трех четных состояний молекулы Ar_2^+

В таблице 3.3 приведены значения молекулярных постоянных Ar_2^+ , полученные как экспериментально [146, 147], так и теоретически [108, 109, 148]. Наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается в работе [109], результаты которой с учетом приведенных выше аргументов взяты здесь в качестве основы для проведения вычислений термодинамических функций Ar_2^+ .

Энергия первого возбужденного состояния нейтрального димера аргона Ar_2 довольно велика (более 10 эВ) из-за заполненной внешней электронной оболочки $\dots 3s^2 3p^6$, поэтому вклад возбужденных состояний во внутреннюю статистическую сумму незначительный. В связи с этим для расчета колебательно-вращательной статистической суммы использовано только основное состояние ($X^1\Sigma_g^+$).

В [111] авторы выполнили *ab initio* расчеты методом CCSD(T) с базисами d-aug-cc-pV(6+d)Z с учетом релятивистских поправок и аппроксимировали результаты с помощью модели (2.4). Получившиеся коэффициенты приведены в табл. 3.4.

Молекула Ar_2 исследована экспериментально в работах [149, 150], данные которых хорошо согласуются с теоретическими [111]: $r_e = 3,761(3), 3,762 \text{ \AA}$; $\Delta G_{v+1/2}$

Таблица 3.3. Значения молекулярных постоянных трех связанных электронных состояний Ar_2^+

	$A^2\Sigma_{1/2u}^+$	$B^2\Pi_{3/2g}$	$B^2\Pi_{1/2g}$		Источник
			Первый минимум	Второй минимум	
$D_e, \text{см}^{-1}$	10663	1347	468	-	[108]
	10778	1434	549	79	[148]
	10761,8	1568,0	659,2	115	[109]
	10600,4(12)	1509,4±1,2	616,3±1,2	-	[146, 147]
$r_e, \text{Å}$	2,43	3,02	3,02	-	[108]
	2,4047	3,0242	3,0449	5,2745	[148]
	2,418	3,008	3,027	4,871	[109]
	2,392(41)	≤ 2,983(7)	≤ 2,980(16)	-	[146, 147]
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	297,9	153,7	146,9	-	[108]
	307,28(9)	≥ 117,95(8)	≥ 120,09(16)	-	[146, 147]
	$C^2\Pi_{3/2u}$	$C^2\Pi_{1/2u}$	$D^2\Sigma_{1/2g}^+$		Источник
$D_e, \text{см}^{-1}$	298	702	-		[108]
	283	590	134		[148]
	330,3	652,4	181,8		[109]
	312,0(12)	625,2(12)	-		[146, 147]
$r_e, \text{Å}$	3,40	3,40	-		[108]
	3,8783	3,6979	4,6865		[148]
	3,838	3,673	4,517		[109]
	3,805(38)	3,630(12)	-		[146, 147]
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	53,7	62,4	-		[108]
	41,70(226)	58,60(7)	-		[146, 147]

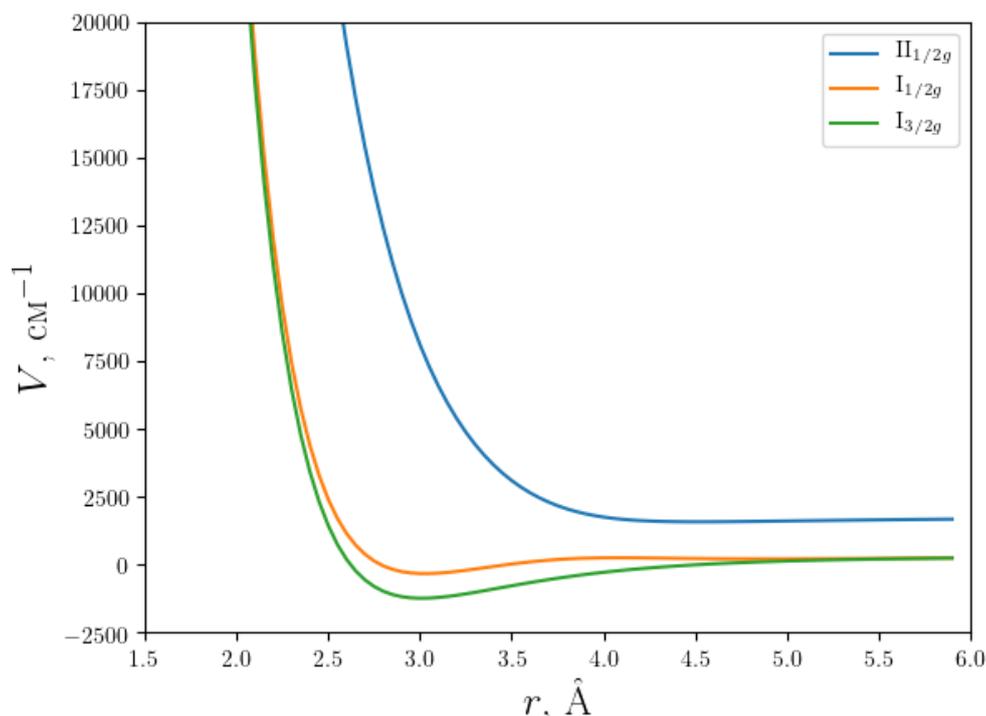


Рис. 3.4. Потенциальные кривые для первых трех четных состояний молекулы Ar_2^+

$= 25,69(1), 25,71 \text{ см}^{-1}$; $D_e = 99,2 (10), 99,48 \text{ см}^{-1}$ для [150] и [111] соответственно. Это позволило считать результаты [111] достаточно надежными. В литературе получены данные и для других видов потенциалов взаимодействия (например, [151]), однако релятивистские поправки в них не учтены.

Термодинамические функции молекул Ar_2 и Ar_2^+ при 298,15 К рассчитаны ранее в [152]. В отличие от настоящей работы, в [152] было использовано приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» и учтено только основное состояние молекулы Ar_2^+ . Кроме того, авторы [152] при вычислении функций Ar_2^+ использовали значения молекулярных постоянных $r_e = 2,515 \text{ Å}$, $\omega_e = 217 \text{ см}^{-1}$, которые существенно отличаются от результатов экспериментальных и теоретических работ [109, 146]. Значения энтропии $S^\circ(298,15 \text{ К}) \text{ Ar}_2^+$ и Ar_2 , представленные в [152], расходятся с данными на 3,9 и 35,3 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ соответственно. В случае Ar_2 интерпретация данных [152] затруднена, так как в работе не приводится значение частоты ω_e , для которого проведен расчет термодинамических функций.

Для проверки достоверности полученных в данной работе расчетов в случае молекулы Ar_2^+ были проведены аналогичные расчеты на основании межатомного

Таблица 3.4. Параметры межатомного потенциала взаимодействия для Ar₂ [111]

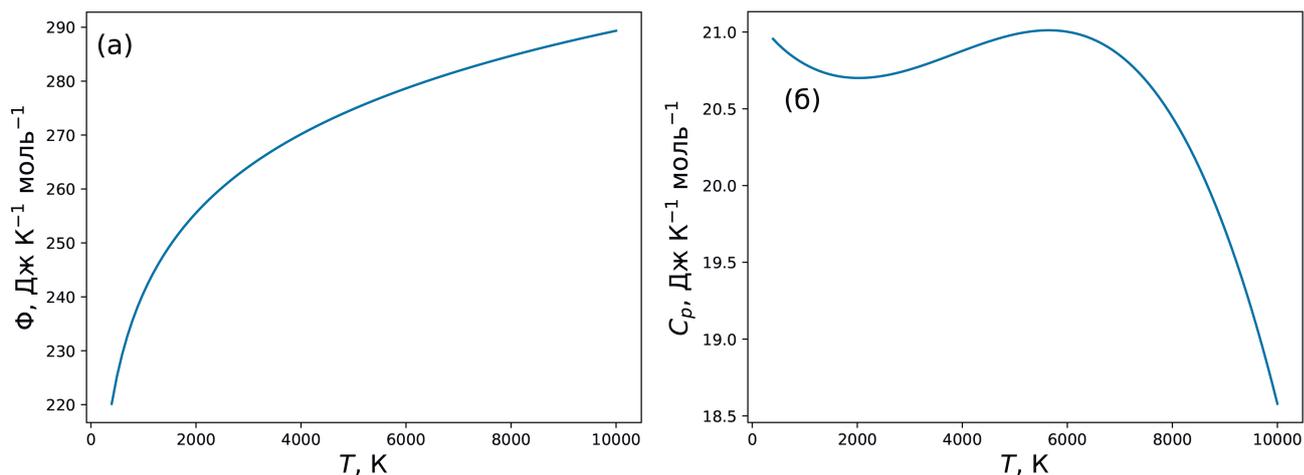
Параметр	Значение
A, К	$4,61330146 \times 10^7$
a_1 , нм ⁻¹	$-2,98337630 \times 10^1$
a_2 , нм ⁻²	-9,71208881
a_{-1} , нм	$2,75206827 \times 10^{-2}$
a_{-2} , нм ²	$-1,01489050 \times 10^{-2}$
b , нм ⁻¹	$4,02517211 \times 10^1$
C_6 , К нм ⁶	$4,42812017 \times 10^{-1}$
C_8 , К нм ⁸	$3,26707684 \times 10^{-2}$
C_{10} , К нм ¹⁰	$2,45656537 \times 10^{-3}$
C_{12} , К нм ¹²	$1,88246247 \times 10^{-4}$
C_{14} , К нм ¹⁴	$1,47012192 \times 10^{-5}$
C_{16} , К нм ¹⁶	$1,70063432 \times 10^{-6}$

Таблица 3.5. Термодинамические функции положительного иона димера аргона Ar₂⁺

Положительно заряженный ион димера аргона Ar ₂ ⁺ Ar ⁺ + Ar = Ar ₂ ⁺ , $\Delta_r H^\circ(0) = -127,26064$ кДж × моль ⁻¹						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
°К	Дж × К ⁻¹ × моль ⁻¹			кДж × моль ⁻¹		°К
298,15	37,808	210,581	244,084	9,981	19,4230	298,15
1000	38,227	253,397	290,11	36,71	2,6077	1000
2000	37,8	279,129	316,538	74,815	-1,0701	2000
3000	36,403	294,299	331,629	111,989	-2,3205	3000
5000	31,556	313,122	349,183	180,309	-3,3840	5000
10000	17,509	336,386	366,462	300,762	-4,4171	10000
$M = 79,896$						
$\Delta_f H^\circ(0) = 1393,76$ кДж × моль ⁻¹						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 1391,172$ кДж × моль ⁻¹						
$\Phi^\circ(T) = 337,8377 + 37,47284 \ln(x) - 0,00001197633x^{-2} + 0,1248537x^{-1}$ $7,103007x - 11,66455x^2 + 2,984751x^3$ ($x = T \times 10^{-4}$; 298,15 < T < 10000 К)						

Таблица 3.6. Термодинамические функции положительного иона димера аргона Ar_2^+

Положительно заряженный ион димера аргона Ar_2^+ $2\text{Ar} = \text{Ar}_2, \Delta_r H^\circ(0) = -1,01289 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
°К	Дж \times К $^{-1}$ \times моль $^{-1}$			кДж \times моль $^{-1}$		°К
298,15	20,996	213,572	237,095	7,018	-2,2799	298,15
1000	20,791	240,720	262,387	21,669	-3,6095	1000
2000	20,701	255,561	276,76	42,399	-4,3647	2000
3000	20,756	264,121	285,161	63,118	-4,8058	3000
5000	20,985	274,835	295,808	104,867	-5,3611	5000
10000	18,579	289,341	310,02	206,721	-6,1141	10000
$M = 79,896$						
$\Delta_f H^\circ(0) = -1,01289 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = -6,347 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 290,244 + 21,10204 \ln(x) + 0,000006943x^{-2} - 0,07450905x^{-1}$ $- 2,251522x + 2,516286x^2 - 1,093153x^3$ ($x = T \times 10^{-4}$; $298,15 < T < 10000 \text{ К}$)						

Рис. 3.5. Приведенная энергия Гиббса (а) и изобарная теплоемкость (б) в зависимости от температуры для Ar_2^+

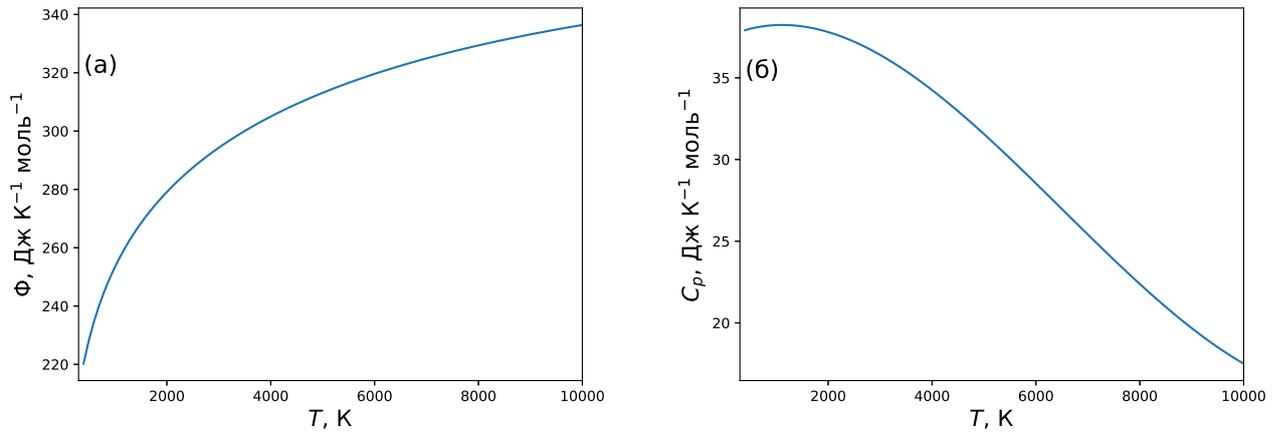


Рис. 3.6. Приведенная энергия Гиббса (а) и изобарная теплоемкость (б) в зависимости от температуры для Ar_2^+

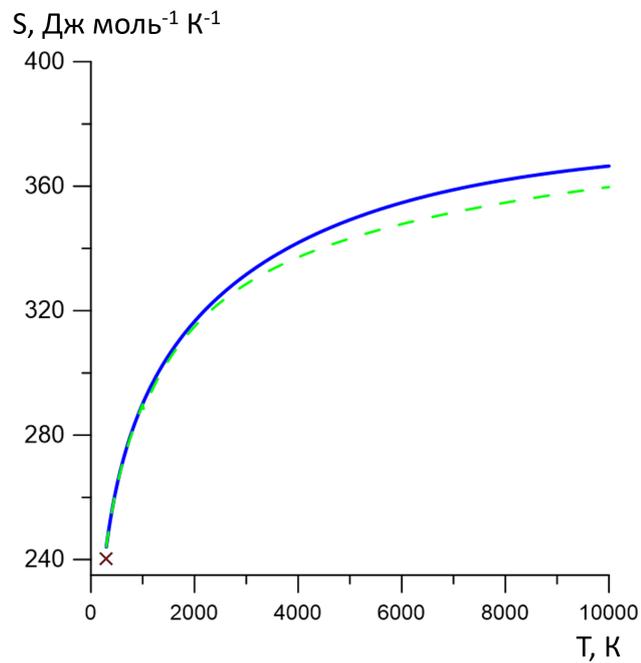


Рис. 3.7. Температурная зависимость энтропии молекулы Ar_2^+ . Синяя кривая — расчеты, проведенные в настоящей работе, по потенциалу [109], зеленая пунктирная линия — по потенциалу [108], крест — данные по энтропии [152]

потенциала (2.3) и молекулярных параметров из [108]. Расхождение в значениях энтропии при 298,15 К между потенциалом (2.3) и (2.6) невелико и составляет $0,13 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, так как наиболее существенный вклад в статистическую сумму вносит в обоих случаях основное состояние, которое для данных двух работ описывается близкими молекулярными постоянными. С ростом температуры это различие растет и достигает 2,8 и 6,8 $\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ при 3000 и 10 000 К соответственно. Это объясняется тем, что при увеличении температуры вклад возбужденных состояний в статистическую сумму возрастает, а для данных работ молекулярные параметры возбужденных состояний различаются. На рисунке 3.7 изображены температурные зависимости энтропии, построенные на основе разных моделей потенциалов. Рассчитанные коэффициенты для аппроксимационных полиномов (2.31) и значения основных термодинамических функций при некоторых температурах для димеров аргона представлены в таблице 3.6 и 3.5 и изображены на рисунках 3.5 и 3.6.

3.3. Термодинамические свойства гидридов ArH и ArH^+

Молекула гидрида аргона относится к ридберговским молекулам. Данный вид молекул имеет слабосвязанное основное и более устойчивые возбужденные электронные состояния. Энергия диссоциации ArH составляет всего 44 см^{-1} [153].

Молекула ArH в основном электронном состоянии $X^2\Sigma^+$ изучена экспериментально в работах [154, 155]. Авторы исследовали процесс рассеяния атомов водорода на атомах аргона и получили зависимость энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия от расстояния между атомами, описанную простыми двух- и трехпараметрическими потенциалами. Спектры испускания высокого разрешения ридберговских состояний рассмотрены в работах [156–162], в которых определены колебательные термы, вращательные постоянные и константы тонкой структуры.

Теоретическое исследование ArH в основном электронном состоянии выполнено в [163, 164]. Расчет высокого уровня энергий межатомного взаимодействия для основного и 13-ти ридберговских состояний проведен в [153]. Результаты расчета представлены на рисунке 3.8. Полученные авторами значения энергии диссоциации $D_e = 44 \text{ см}^{-1}$ и равновесного межъядерного расстояния $r_e =$

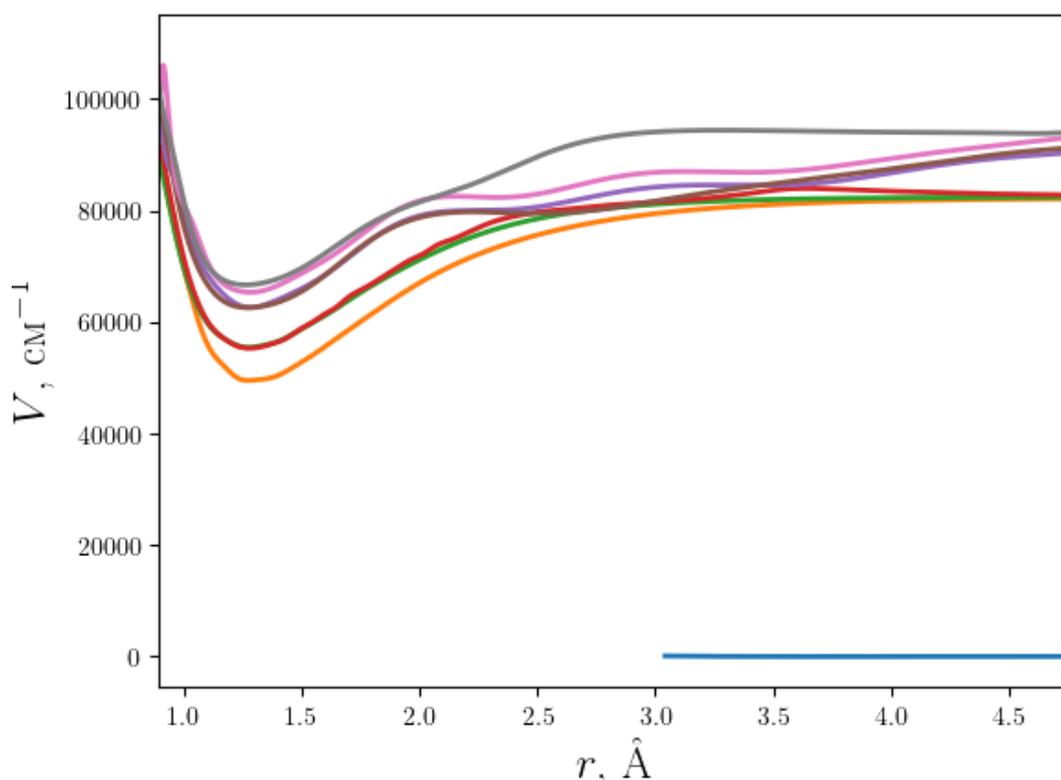


Рис. 3.8. Потенциальные кривые основного и ридберговских состояний ArH

3,7 Å для основного состояния хорошо согласуются с экспериментальными данными [155–157].

Ион ArH^+ изучен более полно, чем молекула ArH, так как в основном электронном состоянии это стабильная молекула с энергией диссоциации $32\,460\text{ cm}^{-1}$ [165]. Поэтому его гораздо проще обнаружить и исследовать экспериментально, чем рассмотренную выше ридберговскую молекулу ArH. Для основного состояния $\text{ArH}^+ X^1\Sigma^+$ в [166] методом MP4(SDQ) получена потенциальная кривая межатомного взаимодействия, а также рассчитан ряд молекулярных постоянных. В обзоре [167] собраны все актуальные выводы по исследованиям ArH^+ . Также авторы сравнили свои расчеты с экспериментальными данными. Полученные авторами результаты демонстрируют хорошее согласие рассчитанных значений молекулярных постоянных с экспериментальными. В [168] экспериментально исследованы ИК-спектры поглощения высокого разрешения. Эти данные позволили в 2016 г. получить эмпирический потенциал межатомного взаимодействия для основного состояния ArH^+ [165]. Авторы использовали 458 спектральных переходов шести изотопов иона ArH^+ с уровней с колебательными квантовыми числами $v \leq$

7 из [168]. Далее была проведена аппроксимация этих данных методом наименьших квадратов для получения модельного потенциала в виде модифицированной функции Морзе MLR (2.6).

Для основного состояния энергия диссоциации составила $D_e = 32\,460\text{ см}^{-1}$, равновесное расстояние $r_e = 1,2803118\text{ \AA}$, другие параметры потенциала (2.6) приведены в [165]. Теоретический расчет основного электронного состояния ArH^+ проведен в [169]. Авторы этой работы использовали метод связанных кластеров для получения кривых потенциальной энергии основного и возбужденных электронных состояний. Энергия первого связывающего возбужденного состояния оказалась более $87\,000\text{ см}^{-1}$, что позволяет учитывать только основное состояние для расчетов термодинамических функций. Сравнение данных теоретического расчета [169] и результатов аппроксимации экспериментальных данных [168], проведенной в [165], показало хорошее совпадение потенциала (2.6) с результатами расчетов [169] в области низких энергий ($\approx 20\,000\text{ см}^{-1}$) и наличие различий при более высоких значениях энергий. Следует отметить, что величина энергии диссоциации, рассчитанная в [169] и [165], выше экспериментального значения [170], использованного в [165], на 1336 и 932 см^{-1} соответственно.

В [171] проведен расчет основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ методами CCSD(T) и MR-ACPF. Мультиреференсный метод ACPF был использован для того, чтобы определить, насколько основное электронное состояние ArH^+ является однореференсным. В результате было показано, что для широкого диапазона межатомных расстояний рассматриваемое состояние действительно является однореференсным, что позволяет для расчетов потенциальной кривой применить метод CCSD(T). Полученная этим методом потенциальная кривая имеет хорошее согласие с данными [165], а оцениваемая точность расчета не превышает 50 см^{-1} в области локального минимума.

В настоящей работе расчет внутренней статистической суммы ArH был выполнен в диапазоне температур $298,15 - 7000\text{ К}$, при этом было использовано только основное состояние, значения потенциальной энергии которого были взяты из [153] и интерполированы с помощью сплайнов. Температурный диапазон выбран таким образом, потому что при температурах более 7000 К вклад ридберговских состояний во внутреннюю статистическую сумму начинает резко увеличиваться.

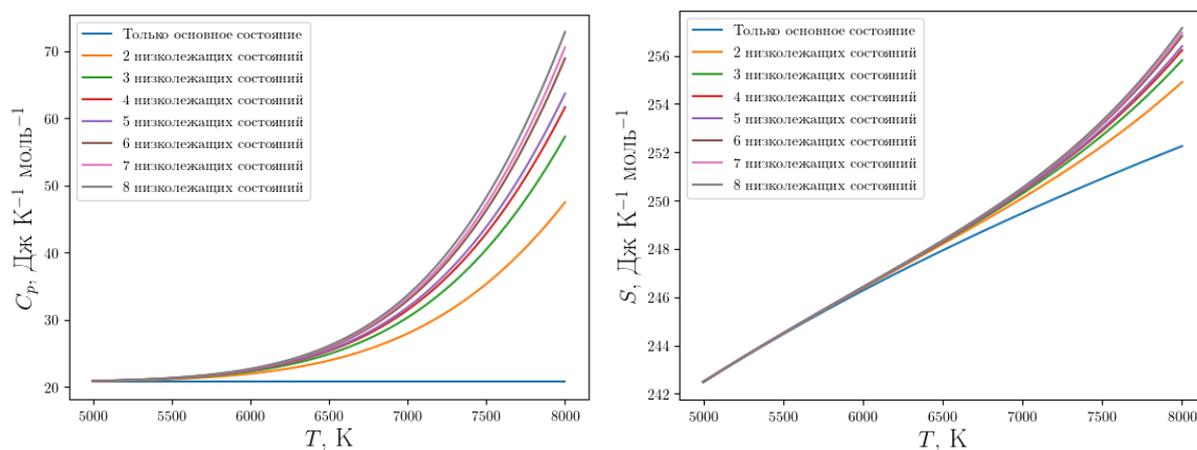


Рис. 3.9. Температурная зависимость изобарной теплоемкости и энтропии при учете разного количества электронных состояний для AgH

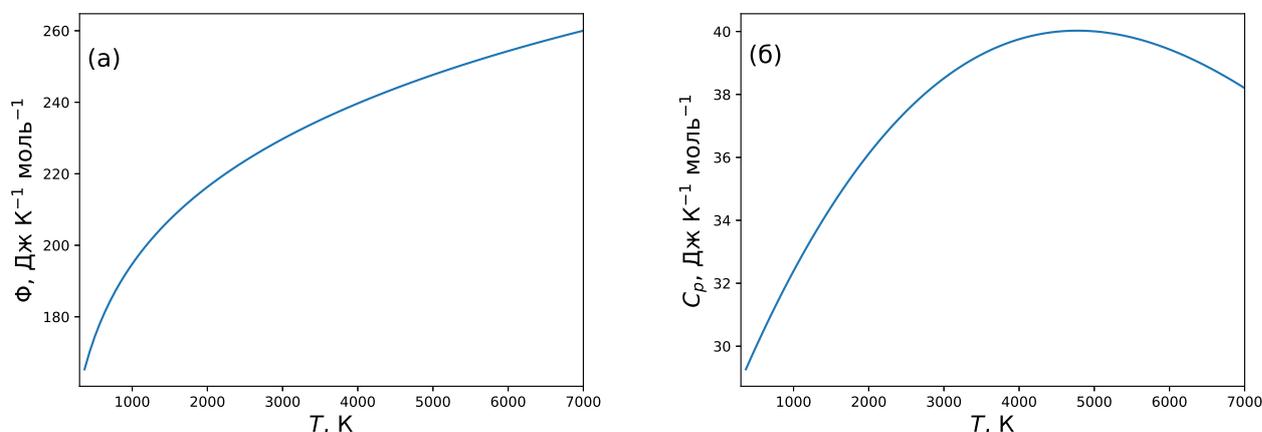


Рис. 3.10. Приведенная энергия Гиббса (а) и изобарная теплоемкость (б) в зависимости от температуры для AgH^+

Учет возбужденных состояний в разные термодинамические функции изображен на рисунках 3.9. Из рисунка видно, что до 7000 К сходимость при увеличении числа возбужденных состояний является удовлетворительной, однако при больших температурах они начинают вносить уже более заметный вклад.

В случае расчета статической суммы ArH^+ в температурном диапазоне 298,15 – 10 000 К используется основное состояние с потенциалом (2.6). Результаты [165] достаточно надежны, о чем свидетельствует хорошее согласие частот вращательных переходов $J = 1 - 0$, полученных в прецизионном исследовании вращательных спектров [172] и рассчитанных в [165]. Расхождение составляет 0,022 и 0,006 МГц для изотопов ^{36}ArH и ^{38}ArH соответственно. Итоговые коэффициенты аппроксимирующих полиномов (2.31) для обеих молекул и значения термодинамических

Таблица 3.7. Термодинамические функции гидрида аргона ArH

Нейтральный гидрид аргона ArH						
$\text{H} + \text{Ar} = \text{ArH}, \Delta_r H^\circ(0) = -0,00012 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
°К	Дж \times К ⁻¹ \times моль ⁻¹			кДж \times моль ⁻¹		°К
298,15	22,187	176,455	200,498	7,1719	-2,6801	298,15
1000	22,049	204,586	227,274	22,689	-3,8387	1000
2000	21,917	220,181	242,514	44,666	-4,5293	2000
3000	21,837	229,204	251,384	66,539	-4,9385	3000
5000	21,796	240,493	262,523	110,15	-5,458	5000
10 000	21,862	255,725	277,663	219,38	-6,1676	10 000
$M = 40,9559$						
$\Delta_f H^\circ(0) = 216,03281 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 212,7737 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 256,4483 + 256,4483 \ln(x) + 0,000005175x^{-2} - 0,05511001x^{-1}$ $-1,113269x + 0,5615111x^2 + -0,0113979x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 298,15 < T < 10000 \text{ К})$						

Таблица 3.8. Термодинамические функции положительного иона димера аргона ArH⁺

Положительно заряженный ион гидрид аргона ArH ⁺						
$\text{H}^+ + \text{Ar} = \text{ArH}^+, \Delta_r H^\circ(0) = -372,24664 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
°К	Дж \times К ⁻¹ \times моль ⁻¹			кДж \times моль ⁻¹		°К
298,15	28,895	159,422	188,142	8,564	61,9467	298,15
1000	32,388	194,767	224,879	30,113	15,3937	1000
2000	36,113	216,312	248,552	64,4803	5,2919	2000
3000	38,513	229,724	263,69	101,8947	1,8714	3000
5000	40,005	247,665	283,88	181,075	0,8933	5000
$M = 40,9559$						
$\Delta_f H^\circ(0) = 115,8363 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 1160,16626 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 254,6534 + 27,16851 \ln(x) + 0,00000215x^{-2} - 0,02034155x^{-1}$ $30,10366x - 13,83291x^2 + 2,321375x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 298,15 < T < 7000 \text{ К})$						

функций при некоторых температурах представлены в таблицах 3.7 и 3.8 и рисунках 3.9 и 3.10.

3.4. Термодинамические свойства оксидов аргона ArO^+ и ArO

Первые экспериментальные данные о межатомном потенциале взаимодействия между атомами аргона и кислорода были получены в опытах по упругому рассеянию атомов кислорода на атомах аргона [173–177]. Позже группой других ученых были экспериментально и теоретически получены данные об относительном дифференциальном сечении для неупругих межмультиплетных переходов атома кислорода при рассеянии на атомах аргона [178].

Теоретически тонкая структура электронного спектра ArO была исследована в [179]. Авторы рассчитали потенциальные кривые двух низколежащих состояний без учета спин-орбитального расщепления методом UMP4, после чего спин-орбитальное взаимодействие было рассчитано с использованием модели AIM (atoms-in-molecule). Расчеты более высокого уровня методом RCCSD(T) проведены в работах [180] и [181]. В [182] было представлено повторное исследование фотоэлектронного спектра ArO^- , проведенное с помощью новой методики SEVI (slow electron velocity-map imaging), которая позволила улучшить разрешение фотоэлектронного спектра. Кроме того, был произведен расчет методом RCCSD(T) только с учетом спин-орбитального взаимодействия. Данное уточнение привело к тому, что рассчитанные потенциалы межатомного взаимодействия стали лучше описывать экспериментально получаемый фотоэлектронный спектр молекулы ArO^- [182]. Результаты расчета показали хорошее согласие полученных энергии диссоциации и равновесного расстояния нерелятивистских потенциалов взаимодействия с экспериментальными данными [177] (см. таблицу 3.9). Потенциальные кривые для шести низколежащих электронных состояний представлены на рисунке 3.11.

Основным состоянием молекулы ArO^+ без учета спин-орбитального взаимодействия является синглет $4\Sigma^-$. Молекула в этом состоянии была изучена в экспериментах по упругому рассеянию ионов кислорода на атомах аргона в работах [183] и [184]. Кроме того, в работе [184] авторы произвели ряд расчетов

Таблица 3.9. Спектроскопические постоянные для 3Π состояния ArO

Источник	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{см}^{-1}$
теор.		
[182]	3,360	84,8
[179]	3,384	83,7
[180]	3,357	85,8
эксп.		
[177]	$3,45 \pm 0,07$	84 ± 8

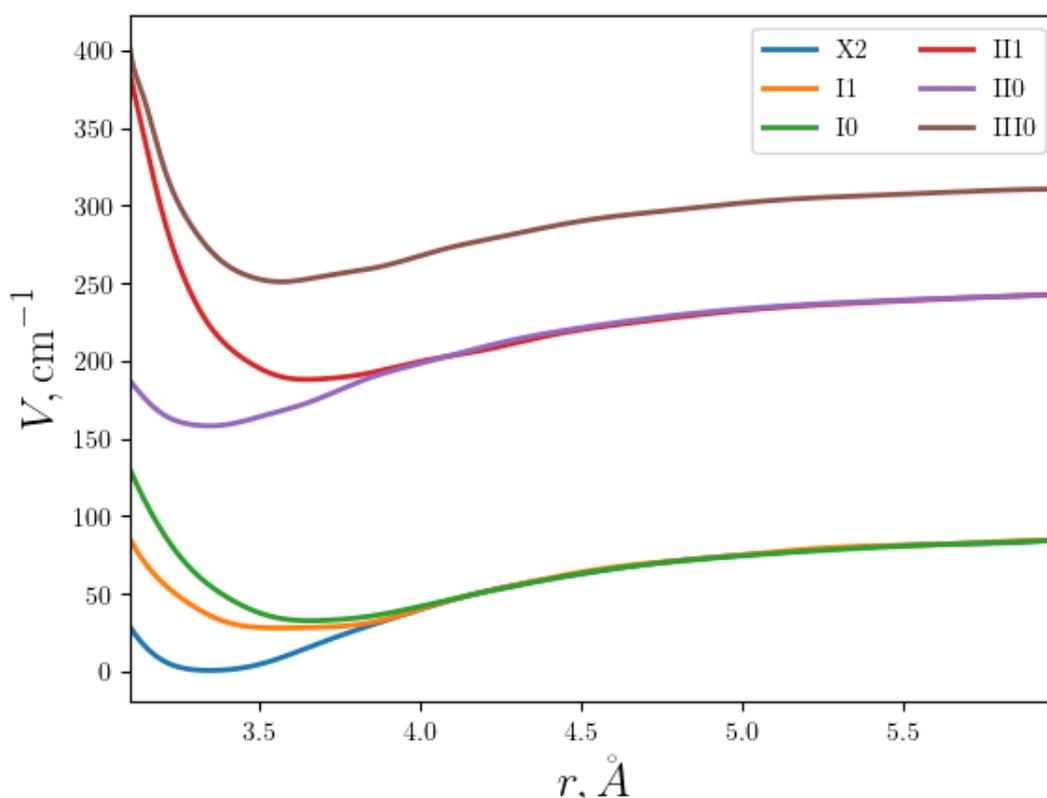


Рис. 3.11. Потенциальные кривые низколежащих электронных состояний ArO

для основного и для ряда возбужденных состояний методом CI. Было обнаружено, что, в то время как основное состояние при диссоциации распадается на ион O^+ в состоянии $4S$ и атом аргона в состоянии $1S$, ближайшие возбужденные состояния диссоциируют на ион аргона Ar^+ в состоянии $2P$ и атом O в состоянии $3P$. Также выяснилось, что первое возбужденное электронное состояние 2Π имеет энергию диссоциации, превосходящую энергию диссоциации основного состоя-

Таблица 3.10. Спектроскопические постоянные для $X4\Sigma^-$ состояния ArO^+

Источник	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{см}^{-1}$
[183]	$2,021 \pm 0,079$	5480 ± 160
[184]	2,219	5400
[185]	2,292	3498
[186]	2,22	5009,9

ния (14517 см^{-1} для 2Π по сравнению с $5403,55 \text{ см}^{-1}$ для $4\Sigma^-$), и потенциальная кривая 2Π состояния пересекает кривую $4\Sigma^-$ при расстоянии меньшем, чем равновесное межатомное расстояние. Расчеты методами MP4(SDTQ)/6-311G(2df,2pd), MP2/6-31G(d,p) были произведены в [185]. Кроме основного состояния $4\Sigma^-$ и первого возбужденного состояния 2Π , авторы рассчитали энергию диссоциации электронного состояния с симметрией 2Π , которое распадается на атом Ar в состоянии $1S$ и ион кислорода в состоянии $3P$.

Наиболее поздними являются эксперименты [186] по определению подвижности ионов кислорода (O^+) в аргоне. Авторы также представили квантово-химические расчеты методом RCCSD(T)/daug-cc-pV ∞ Z для основного $4\Sigma^-$ состояния и первого возбужденного 2Π состояния без учета спин-орбитального взаимодействия. Полученные расчеты хорошо согласуются с данными по подвижности иона кислорода, и с экспериментальными данными по энергии диссоциации и равновесному межатомному расстоянию для основного состояния $4\Sigma^-$ [183] и [184] (см. таблицу 3.10). Изображение адиабатических потенциальных кривых для низлежащих электронных состояний представлено на рисунке 3.12.

Кроме расчета адиабатических кривых (без спин-орбитального расщепления), авторы [186] произвели расчет, который включает спин-орбитальное взаимодействие, методом CASSCF. Результаты показали, что в этом случае пересечения потенциальных кривых $4\Sigma^-$ состояния с кривой 2Π удастся избежать, хотя кривые проходят близко друг от друга и имеют резкие экстремумы. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что основное состояние имеет два минимума. Также было продемонстрировано, что величина спин-орбитального расщепления вблизи точки пересечения потенциальных кривых состояний $4\Sigma^-$ и 2Π составляет всего 240 см^{-1} , что мало по сравнению с энергией диссоциации в этих электронных

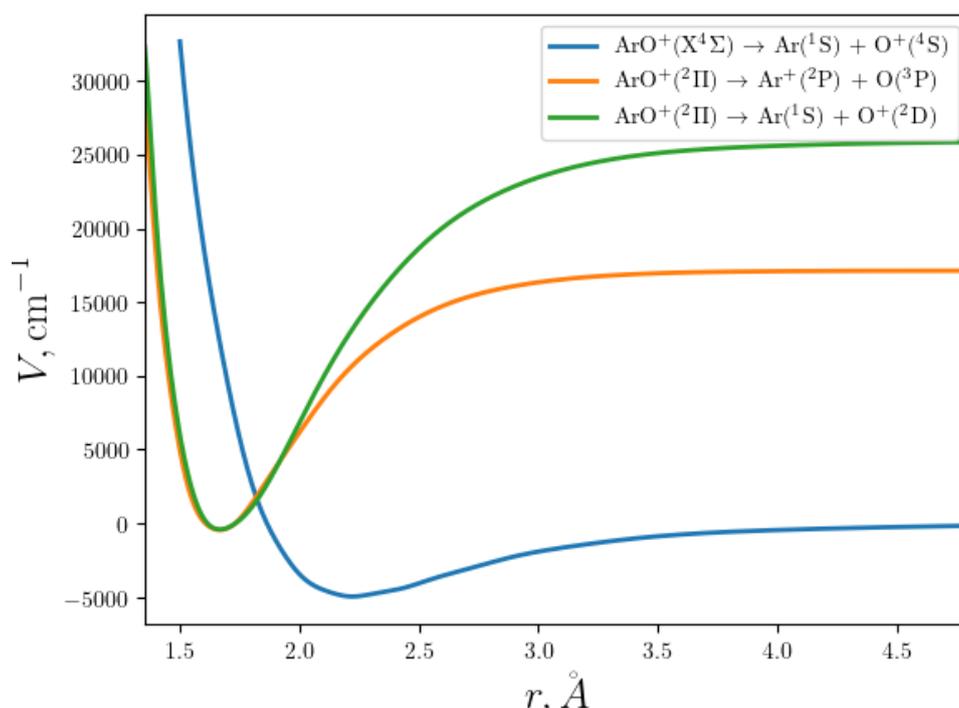


Рис. 3.12. Диабатические потенциальные кривые низколежащих электронных состояний ArO^+

состояниях. Однако использование адиабатических (с учетом спин-орбитального расщепления) потенциальных кривых приводило к большому отклонению рассчитанных величин от полученных в эксперименте.

Расчет термодинамических функций ArO был проведен на основе данных о потенциале межатомного взаимодействия, полученных с помощью квантово-химического моделирования [182]. Результаты вычислений термодинамических функций в температурном диапазоне до 10 000 К представлены в таблице 3.11 и на рисунке 3.13. Рассчитанные значения термодинамических функций были аппроксимированы полиномами, указанными в таблице 3.11 с максимальной погрешностью по теплоемкости $0,1 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ согласно методу аппроксимации, описанному в [131].

В литературе колебательно-вращательная статистическая сумма ArO вычислялась в работе [187]. Однако авторы использовали только основное электронное состояние без учета спин-орбитального расщепления, энергия диссоциации которого составляет $61,4 \text{ см}^{-1}$. Данное значение энергии диссоциации сильно

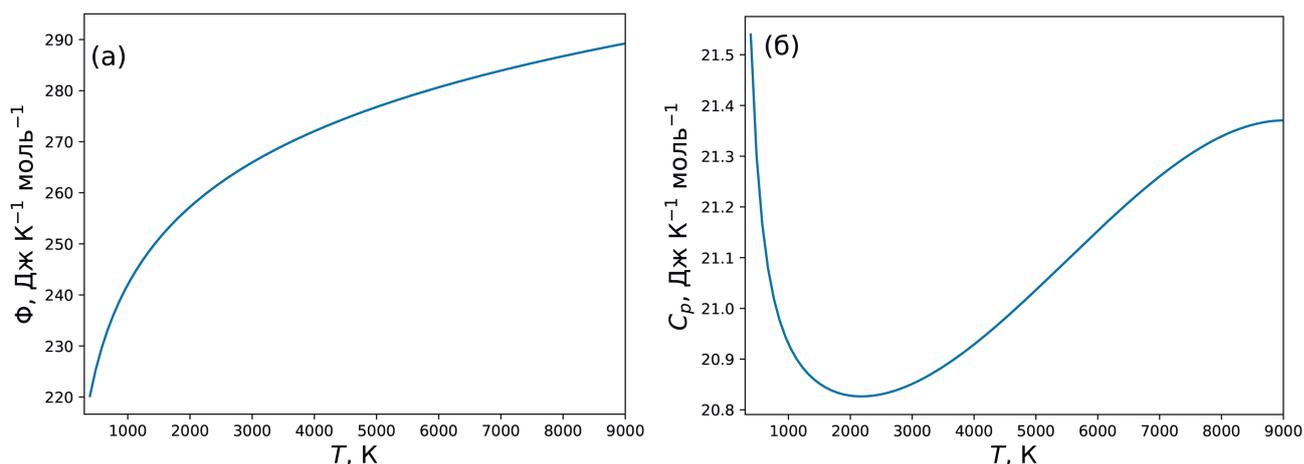


Рис. 3.13. Приведенная энергия Гиббса (а) и изобарная теплоемкость (б) в зависимости от температуры для AgO

отличается от значения, полученного в эксперименте [177] (84 см^{-1}) и в более поздних расчетах [182] ($84,8 \text{ см}^{-1}$). Также при определении уровней энергии авторы не рассматривали квазисвязанные состояния и состояния, которые лежат выше диссоционного предела, что привело к нахождению меньшего числа колебательно-вращательных уровней. В результате авторами были рассчитаны 57 колебательно-вращательных уровней, в то время как в рамках нашего исследования было получено 83 энергетических уровня только для основного состояния.

В случае положительно заряженного иона оксида аргона для того, чтобы определить, какое влияние спин-орбитальное расщепление оказывает на термодинамические функции, для основного состояния были проведены расчеты термодинамических функций с учетом расщепления и в его отсутствии. Результаты показали, что максимальная разница для приведенной энергии Гиббса составляет $0,06 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, для изобарной теплоемкости $0,12 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, для энтропии $0,078 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Данное различие является крайне малым, что позволяет рассчитывать термодинамические функции исходя из адиабатических кривых, практически не теряя в точности. Для расчетов термодинамических функций потенциальная адиабатическая кривая основного состояния была взята из работы [186], так как расчет, проведенный авторами, является более надежным. Данные о 2Π состоянии, которое диссоциирует на ион аргона и атом кислорода, было взято из [185], так как различие с [186] для данного состояния по равновесному расстоянию незначительно, при этом в [186] отсутствуют данные о потенциаль-

Таблица 3.11. Термодинамические функции ArO

Нейтральный оксид аргона ArO					
Ar + O = ArO, $\Delta H_r^\circ(0) = -0,82903 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$					
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	T
°К	Дж \times К ⁻¹ \times моль ⁻¹			Дж \times моль ⁻¹	°К
298,15	22,0611	213,519	238,6	7,47792	298,15
1000	20,9272	242,03	264,398	22,3681	1000
2000	20,8242	257,246	278,859	43,2261	2000
5000	21,0481	276,808	297,99	105,912	5000
8000	21,326	286,761	307,952	169,532	8000
9000	21,3658	289,258	310,466	190,88	9000
10000	21,3854	291,493	312,719	212,257	10000
$M = 55.9474$					
$\Delta_f H^\circ(0) = 246 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$					
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 243 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$					
$\Phi^\circ(T) = +291,8435 + 20,9401 \ln(x) + 0,0005x^{-2} - 0,1588x^{-1} - 0,7875x + 0,8444x^2 - 0,258x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 298,15 < T < 9502,47)$					
$\Phi^\circ(T) = +300,6781 + 0,9332 \ln(x) + 3,1225x^{-2} - 19,4272x^{-1} + 7,1108x + 0,0x^2 + 0,0x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 9502,47 < T < 10000,00)$					

Таблица 3.12. Термодинамические функции ArO^+

$\text{Ar}^+ + \text{O} = \text{ArO}^+$					
$\Delta H_r^\circ(0) = -263,145 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$					
$\text{Ar} + \text{O}^+ = \text{ArO}^+$					
$\Delta H_r^\circ(0) = -58,1733 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$					
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	T
$^\circ\text{К}$	$\text{Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$			$\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$	$^\circ\text{К}$
298,15	36,6263	206,181	238,934	9,76541	298,15
1000	40,5713	248,614	285,982	37,3686	1000
2000	30,9095	274,636	311,246	73,2193	2000
5000	28,4586	305,445	336,594	155,745	5000
8000	32,6969	319,989	351,079	248,72	8000
9000	32,8487	323,662	354,945	281,542	9000
10000	32,5091	326,966	358,391	314,254	10000
$M = 55,9474$					
$\Delta_f H^\circ(0) = 1503 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$					
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 1508 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$					
$\Phi^\circ(T) = +337,2291 + 38,6576 \ln(x) - 0,0006x^{-2} + 0,1922x^{-1} - 49,417x + 494,4508x^2 - 1476,592x^3$ ($x = T \times 10^{-4}$; $298,15 < T < 1022,97$)					
$\Phi^\circ(T) = +458,2267 + 97,8594 \ln(x) - 0,0666x^{-2} + 4,9398x^{-1} - 297,7412x + 289,5685x^2 - 145,9105x^3$ ($x = T \times 10^{-4}$; $1022,97 < T < 3065,63$)					
$\Phi^\circ(T) = +317,0419 + 6,7855 \ln(x) + 0,3809x^{-2} - 8,9381x^{-1} + 18,1263x + 2,7632x^2 - 2,4187x^3$ ($x = T \times 10^{-4}$; $3065,63 < T < 7744,00$)					
$\Phi^\circ(T) = +318,0806 + 57,481 \ln(x) - 2,8714x^{-2} + 21,8628x^{-1} - 10,1611x - 0,0804x^2 + 0,1283x^3$ ($x = T \times 10^{-4}$; $7744,00 < T < 10000$)					

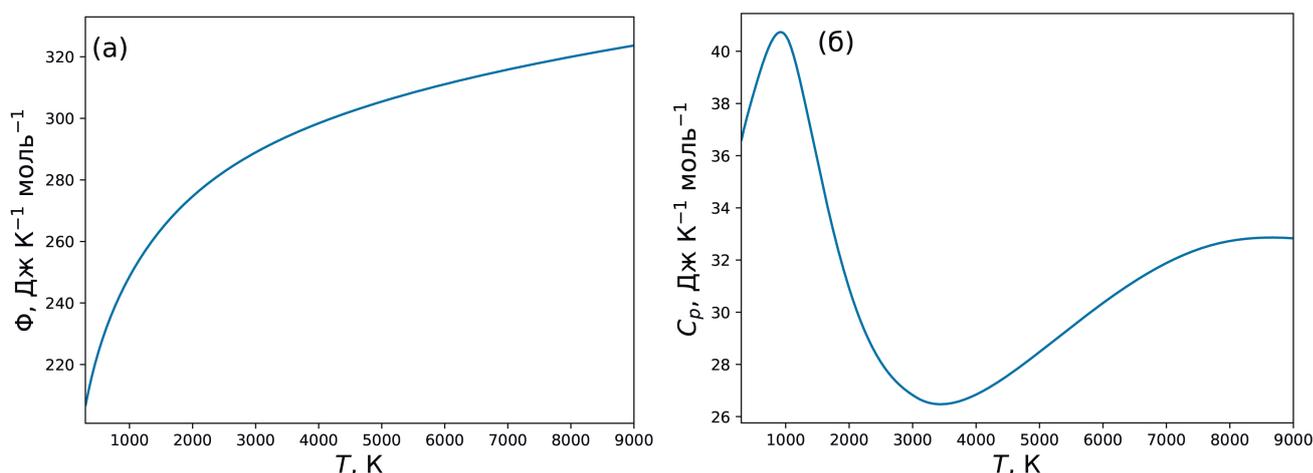


Рис. 3.14. Приведенная энергия Гиббса (а) и изобарная теплоемкость (б) в зависимости от температуры для AgO^+

ной кривой вблизи диссоциационного предела. Данные о втором 2П состоянии, продуктами распада которого являются атом аргона и ион кислорода, были взяты из [185], так как другая информация об этом состоянии в литературе отсутствует. Результаты расчетов термодинамических функций при некоторых температурах представлены в таблице 3.12. Рассчитанные значения термодинамических функций были аппроксимированы полиномами, которые также указаны в таблице 3.12 и изображены на рисунке 3.14.

3.5. Термодинамические свойства нитридов аргона ArN^+ и ArN

Для того чтобы исследовать состав пробы в масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, пробу необходимо в первую очередь растворить. В качестве растворителя обычно используется азотная кислота, поэтому внутри плазмы образуются соединения аргона с азотом, которые являются характерными фоновыми ионами. Кроме того, азот может попадать в плазму из оставшегося в камере воздуха.

В отличие от соединений аргона, описанных в предыдущих подразделах, где данные о потенциалах межатомного взаимодействия были взяты из имеющихся литературных источников и сопоставлены с результатами экспериментов, для ArN и ArN^+ в имеющейся научной литературе сведения не обновлялись. Поэтому в настоящей работе были проведены собственные квантово-химические расчеты с

использованием мультиреференсных методов. Для иона ArN^+ в настоящей работе были рассмотрены 4 синглетных и 4 триплетных низколежащих электронных терма. Предел диссоциации, соответствующий разложению молекулы на атом $\text{Ar}(^1\text{S})$ и ион $\text{N}^+(^3\text{P})$, порождает два триплетных состояния $\text{X}^3\Sigma^-$ и $\text{A}^3\Pi$, где $\text{X}^3\Sigma^-$ — это основное состояние (см. рисунок 2.1). Состояния $\text{B}^3\Pi$ и $\text{C}^3\Sigma^-$ соответствуют диссоциации молекулы на $\text{Ar}^+(^2\text{P})$ и $\text{N}(^4\text{S})$. В дополнение к триплетным состояниям в этой статье были рассмотрены синглетные термы. Состояния $\text{A}^1\Sigma^+$, $\text{B}^1\Pi$ и $\text{C}^1\Delta$ соответствуют диссоциации молекулы на $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}^+(^1\text{D})$, тогда как терм $\text{D}^1\Sigma^+$ соответствует диссоциации на $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}^+(^1\text{S})$. Члены квинтета, включая $\text{A}^5\Sigma^-$ и $\text{B}^5\Pi$, которые производят атомы $\text{Ar}^+(^2\text{P})$ и $\text{N}(^4\text{S})$, не рассматривались, поскольку они не образуют связанных состояний молекулы и не вносят вклада в термодинамические функции.

В первом систематическом теоретическом исследовании [188] длин связей и энергий диссоциации молекул ArN^{n+} кривая потенциальной энергии основного состояния вычисляется с использованием подхода CASSCF с базисным набором “6-311G (MC)” [189]. Кроме того, для ряда молекул, включая ArN^+ , была проведена серия вычислений с использованием теории возмущений Моллера-Плессе. На первом этапе авторы определили геометрию равновесия, используя расчеты MP3 третьего порядка с тем же базисным набором “6-311G(MC)”. С учетом данной геометрии был выполнен расчет MP4 четвертого порядка с большим базисным набором “6-311+G(MC)(2df)”. Было обнаружено, что равновесные расстояния, полученные с помощью CASSCF, больше, чем расстояния, полученные с использованием расчетов MP3 и MP4. Более того, энергия диссоциации имела значительное расхождение с экспериментальными данными [190, 191].

В работе [185] для определения равновесной геометрии и частот колебаний молекулы ArN^+ использовался метод MP2 с базисным набором “6-31G (d, p)”. Аналогично [188], более точный расчет MP4 с базисным набором “(SDTQ) / 6-311G (2df, 2pd)” был выполнен с применением заданных равновесных расстояний. Из этого расчета были получены конечные энергии диссоциации. В дополнение к основному состоянию была предпринята попытка изучить возбужденное состояние $^3\Pi$, но этот расчет не удался из-за проблемы со сходимостью.

Теоретическое и экспериментальное исследования видимого спектра фото-

поглощения ArN^+ были представлены позже [115]. Чтобы предсказать результирующий спектр, необходимо было вычислить не только основное, но и первые возбужденные состояния молекулы. Авторы этой работы также использовали метод CASSCF на первом этапе. Орбитали Ar 3s и 3p, а также N 2s и 2p были выбраны в качестве активных. В качестве следующего шага был выполнен расчет с помощью метода взаимодействия конфигурации второго порядка (SOC1). Для этого расчета были приняты во внимание все конфигурации, полученные на предыдущем этапе. В дополнение к теоретическим исследованиям с помощью спектроскопии кинетической энергии фото фрагментов был получен спектр фотопоглощения.

В настоящей работе использовался метод MRCI с включением всех одно- и двукратно возбужденных детерминантов. Кроме того, были применены поправки Дэвидсона (+Q) [192]. Также метод QDPT был использован для расчета спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий.

В таблице 3.13 равновесное межатомное расстояние r_e и энергия диссоциации D_0 для основного состояния ArN^+ , полученные в настоящей работе, сравниваются с более ранними результатами расчетов с помощью методов SOC1 [115] и CASSCF [115, 188] и с использованием теории возмущений MP [188, 193]. Результаты, полученные разными авторами методом CASSCF, хорошо согласуются друг с другом. Длина связи, предсказанная методами MP2 [185] и MP3 [188], также согласуется с результатом расчета методом SOC1 [115]. Равновесное расстояние, полученное в настоящей работе, лежит ниже всех других значений, но разница довольно мала (менее $0,12 \text{ \AA}$ или 7 %).

Что касается энергии диссоциации, то расхождение между более ранними результатами различных методов намного больше (до $0,88 \text{ эВ}$ или 40 %). По итогам расчетов в рамках данной работы мы зафиксировали $D_0 = 2,27 \text{ эВ}$, что близко к экспериментальному значению $2,16 \text{ эВ}$, полученному методом ионной фотофрагментной спектроскопии [115] (разница составляет 5 %).

Как отмечалось ранее, дальнейшее использование данных о потенциале взаимодействия для получения уровней энергии и термодинамических функций требует аппроксимации данных квантово-химических расчетов с помощью гладкой функции. Результаты такой аппроксимации для всех электронных состояний по потенциалу ЕМО (2.5) показаны в виде линий на рисунке 2.2 вместе с точка-

Таблица 3.13. Молекулярные константы для основного состояния ArN^+

Методы и ссылки	D_0 , эВ	r_e , Å
Расчеты		
CASSCF [115]	1,39	1,891
SOCI [115]	1,89	1,869
CASSCF [188]	1,25	1,905
MP3 [188]	1,76	1,863
MP4 [188]	2,13	
MP2 [185]		1,836
MP4 [185]	2,08	
MRCI(+Q) (эта работа)	2,27	1,791
Эксперимент		
Ионная фотофрагментарная спектроскопия [115]	$2,16 \pm 0,10$	
Масс-спектрометрия [191]	2,3	

ми, по которым проводилась аппроксимация. Аппроксимирующие кривые были использованы для получения колебательно-вращательного спектра с использованием программы LEVEL [127] (см. раздел 2.4). Для каждого электронного состояния были рассчитаны молекулярные константы и спектр излучения. В качестве примера, в таблице 3.14 представлены значения молекулярных параметров для некоторых энергетических уровней основного состояния ArN^+ . Соответствующие частоты колебательно-вращательных переходов приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.14. Молекулярные параметры ArN^+ в основном состоянии

J	$B_{v,J}$, 10^{-1} см $^{-1}$		$D_{v,J}$, 10^{-6} см $^{-1}$		$H_{v,J}$, 10^{-12} см $^{-1}$	
	$v = 0$	$v = 1$	$v = 0$	$v = 1$	$v = 0$	$v = 1$
0	5,039	4,987	1,90	1,73	0,954	2,16
1	5,039	4,987	1,90	1,73	0,955	2,16
2	5,039	4,987	1,90	1,73	0,958	2,16
3	5,039	4,987	1,90	1,73	0,963	2,16
4	5,038	4,986	1,90	1,73	0,970	2,15
5	5,038	4,986	1,90	1,73	0,978	2,15
10	5,035	4,983	1,90	1,72	1,04	2,14
100	4,667	4,643	1,76	1,68	7,54	1,57
150	4,26	4,233	1,50	1,59	4,85	2,80
200	3,752	3,692	1,47	1,53	-3,88	-1,06

Таблица 3.15. Частоты вращения и колебательных переходов ArN^+ в основном состоянии

v'	J''	v''	J'	$E' - E'', \text{см}^{-1}$	v'	J''	v''	J'	$E' - E'', \text{см}^{-1}$
0	0	0	1	1,01	1	3	0	2	512,21
0	1	0	2	2,02	1	2	0	3	518,22
0	2	0	3	3,02	1	4	0	3	511,17
0	3	0	4	4,03	1	5	0	4	519,19
0	4	0	5	5,04	1	5	0	4	510,12
0	9	0	10	10,07	1	4	0	5	520,14
0	10	0	11	11,08	1	9	0	10	524,76
0	100	0	101	94,18	1	10	0	11	525,65
0	150	0	151	128,5	1	100	0	99	386,44
0	200	0	201	150,59	1	100	0	101	573,11
1	1	0	0	514,25	1	150	0	149	325,74
1	0	0	1	516,26	1	150	0	151	580,54
1	2	0	1	513,24	1	200	0	199	226,67
1	1	0	2	517,25	1	200	0	201	522,74

Окончательные данные для термодинамических функций представлены в таблице 3.16 и во вставках на рисунке 3.17.

Экспериментальные данные для электронного спектра и структуры молекулы ArN отсутствуют в литературе, поэтому все результаты были получены исключительно из *ab initio* расчетов, проведенных в данной работе. Для определения межатомных потенциалов использовались методы CASSCF(13,8) и MRCI(+Q) с базисным набором “aug-cc-pwVTZ”. Внешние s- и p-орбитали атомов аргона и азота были взяты в качестве активных орбиталей, так что число активных электронов составило 13.

Молекула ArN имеет 8 низлежащих электронных состояний, 3 из них являются кватретами и остальные дублетами. Основное состояние $X^4\Sigma^+$ слабо связано (энергия связи составляет 0,0058 эВ) и соответствует диссоциации молекулы на $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}(^4\text{S})$. Термы $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$ и $C^2\Delta$ получаются путем соединения $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}(^2\text{D})$, и они являются отталкивающими состояниями. Термы дублета $D^2\Sigma^-$ и $E^2\Pi$ также являются отталкивающими и распадаются на $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}(^2\text{P})$. Два оставшихся кватретных терма $A^4\Sigma^-$ и $B^4\Pi$ являются стабильными и распадаются на $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}(^4\text{P})$. Принимая во внимание спин-орбитальные и спин-спиновые

Таблица 3.16. Термодинамические функции положительного иона нитрида аргона ArN^+

Положительно заряженный ион нитрида аргона ArN^+ $\text{N}^+ + \text{Ar} = \text{ArN}^+$, $\Delta_r H^\circ(0) = -219,02 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
$^\circ\text{К}$	$\text{Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$		$\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$			$^\circ\text{К}$
298,15	34,203	197,93	229,019	9,269	32,7724	298,15
1000	37,486	237,941	272,822	34,881	6,4802	1000
2000	38,810	262,700	299,219	73,038	0,7964	2000
3000	40,707	277,716	315,328	112,834	-1,2483	3000
5000	38,983	297,883	336,696	194,065	-2,6419	5000
10000	28,032	324,053	359,794	357,412	-3,8985	10000
$M = 53,9547$						
$\Delta_f H^\circ(0) = 1654,13 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 1669,57397 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 317,7561 + 36,0647 \ln(x) - 0,0011x^{-2} + 0,2316x^{-1}$ $11,4508x - 14,0793x^2 + 16,3249x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 298,15 < T < 1858,25 \text{ К})$						
$\Phi^\circ(T) = 358,3949 + 90,206 \ln(x) - 0,8699x^{-2} + 16,6229x^{-1}$ $-63,3768x + 14,4306x^2 - 1,6887x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 1858,25 < T < 4539,66 \text{ К})$						
$\Phi^\circ(T) = 294,6766 + 19,653 \ln(x) + 0,0696x^{-2} - 2,3285x^{-1}$ $51,9764x - 20,6673x^2 - 1,5991x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 4539,66 < T < 10000 \text{ К})$						

Таблица 3.17. Термодинамические функции нейтрального нитрида аргона ArN

Нитрида аргона ArN						
$N + Ar = ArN, \Delta_r H^\circ(0) = -0,36 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg^\circ(T)$	T
°К	Дж \times К $^{-1}$ \times моль $^{-1}$		кДж \times моль $^{-1}$			°К
298,15	20,817	206,973	228,951	6,553	-5,7675	298,15
1000	20,789	232,972	254,12	21,148	-5,8112	1000
2000	20,788	247,561	268,529	41,936	-6,2940	2000
3000	20,853	256,05	276,964	62,742	-6,6443	3000
5000	22	266,751	287,814	105,317	-7,1312	5000
$M = 53,9547$						
$\Delta_f H^\circ(0) = 470,46 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Delta_f H^\circ(298,15) = 477,013 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 263,6019 + 20,7868 \ln(x) + 0x^{-2} - 0,0155x^{-1}$ $-0,004x + 0,0034x^2 - 0,0011x^3$ $(x = T \times 10^{-4}; 298,15 < T < 8000 \text{ К})$						

взаимодействия, всего было получено 9 различных потенциальных кривых для вышеупомянутых членов с энергией возбуждения менее $95\,000 \text{ см}^{-1}$ (см. рисунок 3.15).

Представленные потенциальные кривые межатомного взаимодействия были выбраны в качестве основы для расчета термодинамических функций согласно методике, описанной в главе 2. Зависимости изобарной теплоемкости и приведенной энергии Гиббса от температуры продемонстрированы на рисунке 3.16 и в таблице 3.17.

Как было указано в разделе 1.4, значения термодинамических функций зависят от количества учтенных электронных состояний в статистической сумме. Исследуем подробнее на примере молекул ArN и ArN $^+$ данные зависимости.

Зависимости изобарной теплоемкости $C_p^\circ(T)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ от температуры при стандартном давлении показаны на рисунке 3.17. Различные кривые на рисунке 3.17 показывают вклады каждого из 14 возбужденных электронных состояний. Из рисунка видно, что на приведенную энергию Гиббса добавление возбужденных состояний в исследуемом диапазоне температур практически не влияет. Напротив, теплоемкость зависит от количества возбуж-

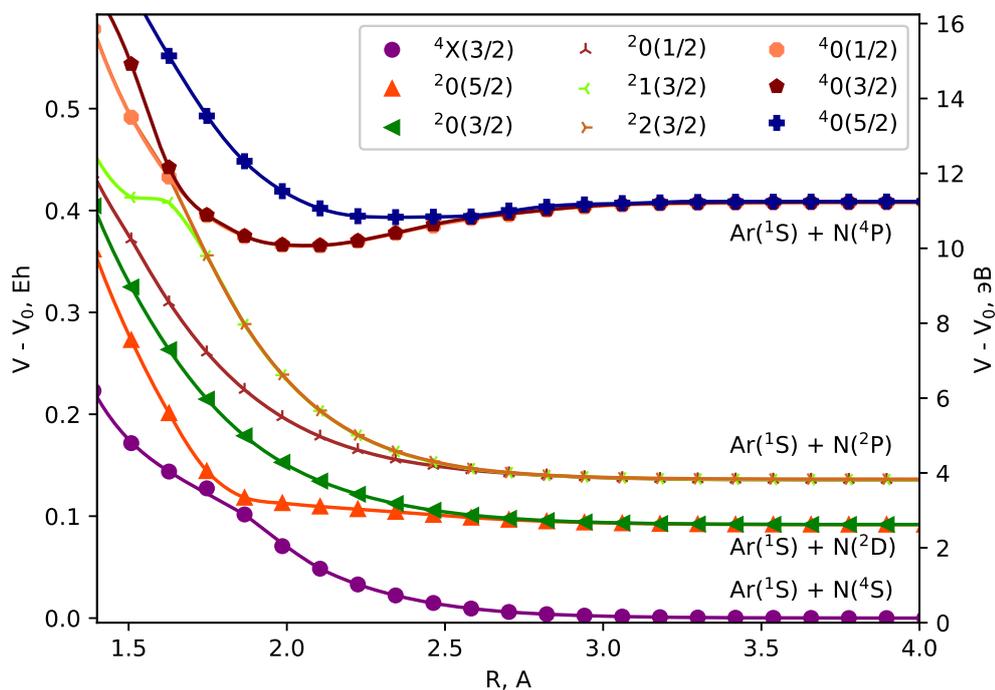


Рис. 3.15. Потенциальные кривые межатомного взаимодействия ArN с учетом спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий

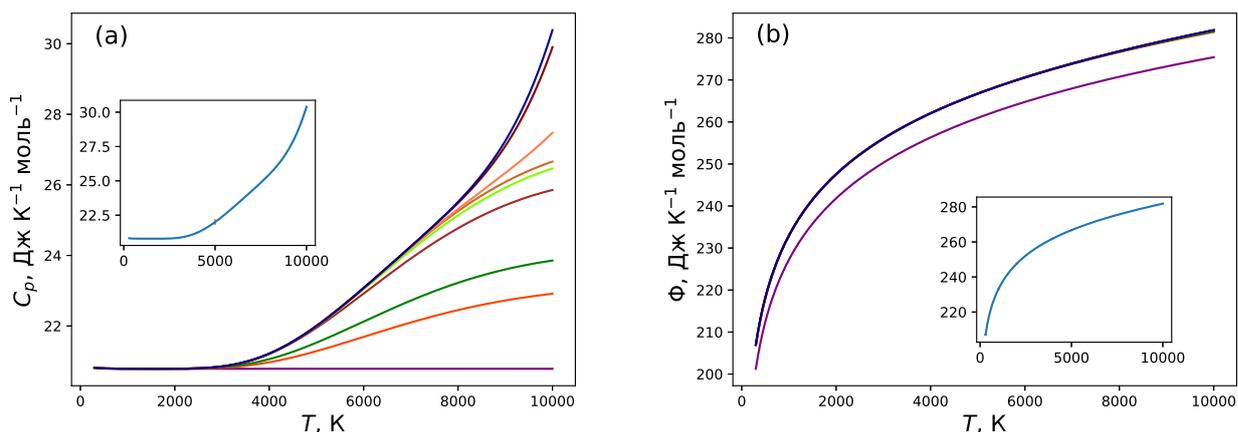


Рис. 3.16. Рассчитанные температурные зависимости теплоемкости (a) и приведенной энергии Гиббса (b) для молекулы ArN. Нижние кривые соответствуют учету только основного состояния, каждая последующая кривая включает в себя учет еще одного возбужденного состояния. На вставках показаны окончательные зависимости с учетом всех возбужденных состояний, на которых отмечены ошибки, связанные с аппроксимацией потенциальных кривых (см. раздел 3.6)

денных состояний при $T > 3000$ К. Однако для этой зависимости наблюдается сходимость, то есть добавление самых высоких возбужденных состояний почти не меняет результат. На основании этого можно предположить, что более высокие возбужденные состояния не будут вносить вклад в C_p в пределах вычислительной ошибки.

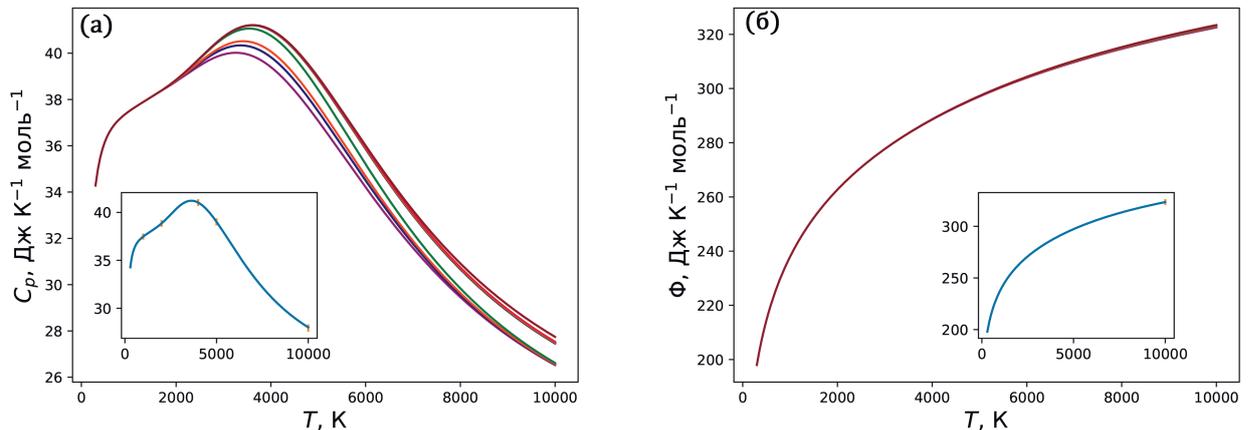


Рис. 3.17. Изобарная теплоемкость (а) и приведенная энергия Гиббса (б) в зависимости от температуры для ArN^+ . Вычисление для нижней кривой включает только основное состояние, вычисление каждой верхней кривой включает еще одно последующее возбужденное состояние. На вставках показаны окончательные результаты с учетом всех возбужденных состояний, обсуждаемых в статье; вертикальные линии на них представляют полосы ошибок

Расчеты показывают, что возбужденные состояния ArN вносят значительный вклад в термодинамические функции. Как видно из рисунка 3.16(б), результаты для приведенной энергии Гиббса сходятся только после включения самого низкого возбужденного состояния. Однако расчеты теплоемкости в диапазоне температур $3000 < T < 8000$ К требуют включения всех 9 электронных термов, описанных выше. При $T > 8000$ К необходимо, по-видимому, включить еще более высокие возбужденные состояния, которые могут быть получены путем увеличения числа корней для различных кратностей в квантово-химическом расчете и добавления большего количества орбиталей в активное пространство. Таким образом, на основе проведенных к настоящему времени расчетов, мы можем ограничить наши результаты для ArN температурным диапазоном $T \leq 8000$ К.

Энтальпии образования ArN и ArN^+ при нулевой температуре могут быть получены из энтальпий реакций $\text{ArN} = \text{Ar} + \text{N}$ и $\text{ArN}^+ = \text{Ar} + \text{N}^+$, которые задаются энергиями диссоциации $D_0(\text{ArN}) = 0,36$ кДж моль $^{-1}$ и $D_0(\text{ArN}^+) =$

219,02 кДж моль⁻¹, как было пояснено ранее. С учетом энтальпии образования атома азота $\Delta_f H^\circ(\text{N}, 0) = 470,82$ кДж моль⁻¹ и иона $\Delta_f H^\circ(\text{N}^+, 0) = 1873,15$ кДж моль⁻¹ (см. справочник [2]) получены следующие результаты:

$$\Delta_f H^\circ(\text{ArN}, 0) = 470,46 \text{ кДж моль}^{-1}, \quad (3.1)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ArN}^+, 0) = 1654,13 \text{ кДж моль}^{-1}. \quad (3.2)$$

3.6. Определение погрешностей, связанных с аппроксимацией потенциальной кривой межатомного взаимодействия

Ошибки вычисленных термодинамических функций для выбранного набора электронных состояний связаны с а) неточностью исходной квантово-химической модели; б) ошибкой аппроксимации потенциалов межатомного взаимодействия; в) неточностью решения уравнения Шредингера для расчета колебательно-вращательных уровней энергии.

Квантово-химические расчеты представляют собой мощные инструменты, которые используются для предсказания и интерпретации химических и физических свойств молекул. Однако, как и любой другой научный метод, они сопряжены с рядом неточностей и предположений, которые могут ограничивать их применимость и точность. Квантово-химические расчеты основываются на таких приближениях, как приближение Борна-Оппенгеймера, в рамках которого предполагается, что ядерные и электронные степени свободы можно разделить. Это приближение используется во многих расчетах, но оно может быть неточным для систем, в которых электронное и ядерное движение связаны. Еще одной проблемой является выбор базисного набора для представления волновых функций. Небольшие базисные наборы могут привести к значительным ошибкам, в то время как очень большие базисные наборы могут замедлить расчеты до непрактичных уровней. Двухатомные соединения аргона являются небольшими соединениями, по этой причине наиболее вычислительно сложные алгоритмы возможно применять к ним без больших временных затрат. Также нарушение приближения Борна-Оппенгеймера для данных соединений не наблюдается.

В свою очередь, погрешность аппроксимации потенциальной кривой аналитической функции оказывает большее влияние на результаты расчета термодинамических функций. Эта погрешность, в первую очередь, связана с выбором аналитической функции, с помощью которой производится аппроксимация. Виды используемых модельных потенциалов были подробно описаны в разделе 2.2. Корректный выбор аппроксимирующей функции обусловлен минимальным отклонением аналитической кривой от первоначальных данных с одновременным сохранением физической обоснованности полученной зависимости потенциальной энергии межатомного взаимодействия. Например, сплайновая интерполяция по определению точно совпадает с исходными точками, однако в узловых точках приводит к появлению теоретически необоснованных осцилляций.

Ошибки аппроксимации потенциальной кривой тесно связаны с точностью определения колебательно-вращательных уровней энергии, так как получаемая при аппроксимации аналитическая функция потенциальной энергии выступает в качестве исходных данных для проведения численного решения уравнения Шредингера. Точность расчетной процедуры, в первую очередь, зависит от шага сетки, на которую разбивается исходная аналитическая функция. Таким образом, чем точнее будет получена аппроксимирующая кривая, тем точнее будет рассчитан колебательно-вращательный спектр.

Рассмотрим подробнее определение погрешностей рассчитанных термодинамических функций, связанных с аппроксимацией потенциальных кривых, на примере молекул ArN и ArN^+ .

Для данных молекул в качестве аппроксимирующей функции был взят потенциал ЕМО (2.5). Данный потенциал состоит из ряда фиксированных и варьируемых параметров. К первому типу параметров относятся q и N_β , которые являются дискретными величинами и, как правило, задаются вручную. Набор параметров β_i , r_e и D_e относится к второй группе варьируемых параметров, значения которых находятся в результате аппроксимации. При этом погрешность полученных значений для этих параметров можно определить в результате нелинейного метода наименьших квадратов.

Чтобы исследовать влияние точности аппроксимации потенциальной кривой на термодинамические функции, нужно исследовать изменение зависимо-

сти статистической суммы от параметров модельного потенциала β_i , r_e и D_e — $Q(\beta_i, r_e, D_e)$. Данная зависимость в силу используемого метода является неаналитической, и для исследования значения приращения функции от приращения аргументов нужно для различных аргументов проводить всю процедуру по расчету статистической функции. Зависимость погрешности статистической суммы от погрешности параметров потенциальной функции можно выразить следующим образом:

$$\Delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial r_e} \Delta r_e\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial D_e} \Delta D_e\right)^2 + \sum_{i=0}^{N_\beta} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta_i} \Delta \beta_i\right)^2}. \quad (3.3)$$

Частные производные $\partial Q/\partial x$, где x является одним из параметров D_e , r_e или β_i , могут быть определены путем варьирования x и вычисления отклонения $\partial Q/\partial x \approx (Q(x') - Q(x))/(x' - x)$. Отклонения $x' - x$ должны быть достаточно большими, чтобы соответствующие изменения функции Q были значительными по сравнению с ошибками ее определения, и достаточно малыми, чтобы зависимость $Q(x')$ оставалась линейной. Данная процедура была проделана для каждого электронного состояния, входящего в основной расчет. После суммирования ошибок по различным электронным состояниям были получены погрешности внутренней статистической суммы и основных термодинамических функций. Полученные таким образом ошибки представлены в таблице 3.18. Можно отметить, что для основных термодинамических функций ошибка в итоге не превышает 4%.

Таблица 3.18. Ошибки определения термодинамических функций для различных температур, связанные с аппроксимацией потенциала взаимодействия и статистическими флуктуациями исходных данных

$T, \text{ K}$	300	1000	2000	4000	5000	10000
	ArN^+					
$S, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	0,0367	0,0372	0,0372	0,0381	0,0629	2,77
$\Phi, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	0,0367	0,0372	0,0372	0,0381	0,0628	2,77
$\Delta H, \text{ кДж моль}^{-1}$	0,149	0,961	2,38	7,42	17,1	126,43
$C_p, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	0,228	0,398	0,482	0,73	1,01	1,41
	ArN					
$S, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	0,56	0,63	0,65	0,66	0,66	
$\Phi, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	0,56	0,63	0,65	0,66	0,66	
$\Delta H, \text{ кДж моль}^{-1}$	0,35	0,12	0,068	0,091	0,76	
$C_p, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	0,0397	0,0037	0,001	0,073	0,199	

Глава 4

Влияние двухатомных соединений аргона на результаты масс-спектрометрических исследований в низкотемпературной плазме

В главе 1 было отмечено, что методы равновесной термодинамики позволяют исследовать состав плазмы и, в частности, оценивать количество образуемых двухатомных соединений аргона в плазме. В данной главе представлено термодинамическое моделирование индуктивно-связанной плазмы, которая является одним из распространенных способов ионизации вещества в масс-спектрометрических экспериментах.

В рамках термодинамической модели ИСП-МС были использованы следующие предположения:

1. анализ ограничивается только центральной зоной на оси разряда, куда аэрозоль изучаемой пробы вводится транспортным потоком аргона и откуда происходит отбор плазмы в интерфейс масс-спектрометра;
2. в аналитической зоне выполняются условия локального термодинамического равновесия (квазиравновесное состояние);
3. начальные компоненты модельной квазиравновесной термодинамической системы равномерно распределены в объеме аналитической зоны;
4. в аналитической зоне аэрозоль пробы полностью испаряется;
5. плазма находится при атмосферном давлении;
6. центральный поток аргона, подающий пробу, не смешивается с другими потоками аргона в плазменной горелке;
7. составляющие окружающего воздуха не проникают в аналитическую зону плазменного факела;

8. введение пробы незначительно изменяет температуру плазмы;
9. двукратная ионизация атомов считается важной только для элементов с наиболее низкими вторыми потенциалами ионизации.

Такой подход позволяет вычислить полный равновесный химический состав плазмы, которая достигает интерфейса ИСП-МС, при разной температуре. Например, приведенная в [194] модель была успешно использована для изучения термодинамических процессов в низкотемпературной плазме.

Проведенное в настоящей работе термодинамическое моделирование было основано на экспериментальных данных, полученных из [23]. С его помощью исследовались масс-спектры для двух режимов индуктивно-связанной плазмы: “холодного” и “нормального”, первый из которых характеризуется более низкой температурой. Эти режимы отличались разной скоростью подачи пробы и мощностью высокочастотного генератора. В [23] были представлены масс-спектры ИСП, которые позволяют провести сравнение эксперимента и теоретического расчета.

4.1. Термодинамическое моделирование “холодной” индуктивно-связанной плазмы

Для выполнения термодинамического моделирования в качестве исходного состава плазмы в соответствии с данными [23] были взяты аргон, вода и азотная кислота, используемая обычно в качестве растворителя пробы. В данном случае 0,1% раствор азотной кислоты использовался в качестве самой пробы. Так как из-за специфики процесса распыления пробы соотношение масс указанных компонент в эксперименте определить достаточно сложно, первоначальный состав плазмы необходимо было варьировать. Для моделирования были выбраны три значения массовых отношений $\text{Ar}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$: а) 1,375:0,02:0,00002; б) 1,375:0,002:0,000002; в) 1,375:0,2:0,0002, которые позволили оценить влияние исходного состава на результаты расчетов в широком диапазоне параметров. Полный набор веществ, рассматриваемых в процессе моделирования, приведен в таблице 4.1. В качестве термодинамических функций аргидов были использованы

функции, приведенные в главе 3, а термодинамические функции остальных соединений взяты из базы данных “ИВТАНТЕРМО” [71]. Несмотря на то, что с экспериментальными данными могут быть сопоставлены только концентрации ионов, регистрируемые в ИСП-МС, как видно из таблицы, свойства нейтральных соединений аргона также необходимы при использовании полного термодинамического моделирования.

Для выполнения термодинамического моделирования использовалась программа “Equicalc”, входящая в состав информационной системы “ИВТАНТЕРМО” [71]. В основе расчета равновесного состава термодинамической системы лежит задача нахождения условного локального максимума энтропии [45]:

$$S(U, V, \mathbf{n}) \Rightarrow \max, \quad (4.1)$$

где U — внутренняя энергия системы, V — объем системы, \mathbf{n} — вектор состава. В качестве условий для задачи оптимизации функции выступают следующие ограничения:

- условие замкнутости

$$\sum a'_{ji} n_i = b'_j, j = 1, \dots, m, \quad (4.2)$$

- условие электронейтральности

$$\sum a''_{ei} n_i = 0, \quad (4.3)$$

- условие механической и термической изолированности

$$dV = 0, dU = 0, \quad (4.4)$$

- условие неотрицательности количества вещества

$$n_i \geq 0, \quad (4.5)$$

где n_i — компоненты вектора состава \mathbf{n} , m — число элементов в системе, a'_{ji} — количество атомов j -го элемента в i -м веществе, b'_j — содержание j -го элемента в системе, a''_{ei} — кратность ионизации вещества i .

Расчеты были выполнены при атмосферном давлении в диапазоне температур от 1 000 до 10 000 К с интервалом в 100 К. В результате этих расчетов были определены концентрации каждого вещества в зависимости от температуры плазмы (смотри рисунок 4.1). Это дало возможность напрямую сопоставить рассчитанные концентрации с экспериментально измеренными интенсивностями соответствующих ионных токов.

Таблица 4.1. Состав плазмы, использованный при термодинамическом моделировании

Нейтральные	Заряженные
	e^-
H, H ₂ ,	H ⁺ , H ⁻ , H ₂ ⁺ , H ₃ ⁺
N, N ₂ , N ₃ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₂ , N ₂ H ₄ , HN ₃ , NO, NO ₂ , N ₂ O, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ , HNO, HNO ₂ , HNO ₃ , NH ₃ O, N ₂ H ₂ O ₂	N ⁺ , N ₂ ⁺ , NH ⁺ , NH ₄ ⁺ , NO ⁺ , NO ₂ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , N ₂ O ⁺
O, O ₂ , O ₃	O ⁺ , O ₂ ⁺ , O ₂ ⁻ , O ⁻
OH, HO ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂ ,	OH ⁺ , OH ⁻ , H ₂ O ⁺ , HO ₂ ⁻ , H ₃ O ⁺
Ar, Ar ₂ , ArH, ArO, ArN	Ar ⁺ , Ar ₂ ⁺ , ArH ⁺ , ArO ⁺ , Ar ⁺⁺ , ArN ⁺

Результаты расчетов для зависимостей концентраций ионов N⁺, O⁺, H₃O⁺, OH⁺, H₂O⁺, N₂⁺, NO⁺, O₂⁺, Ar⁺, ArH⁺, NO₂⁺, ArO⁺, Ar₂⁺ от температуры были сопоставлены с измеренными интенсивностями ионных токов [23]. На рисунке 4.2 для каждого иона по оси абсцисс откладывался логарифм интенсивности ионного тока, полученный из эксперимента без учета дискриминации ионов по массе, а по оси ординат — логарифм рассчитанной концентрации. Полученная зависимость аппроксимировалась прямой линией, после чего определялся коэффициент корреляции R :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle) (y_i - \langle y \rangle)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 (y_i - \langle y \rangle)^2}},$$

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad \langle y \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}, \quad (4.6)$$

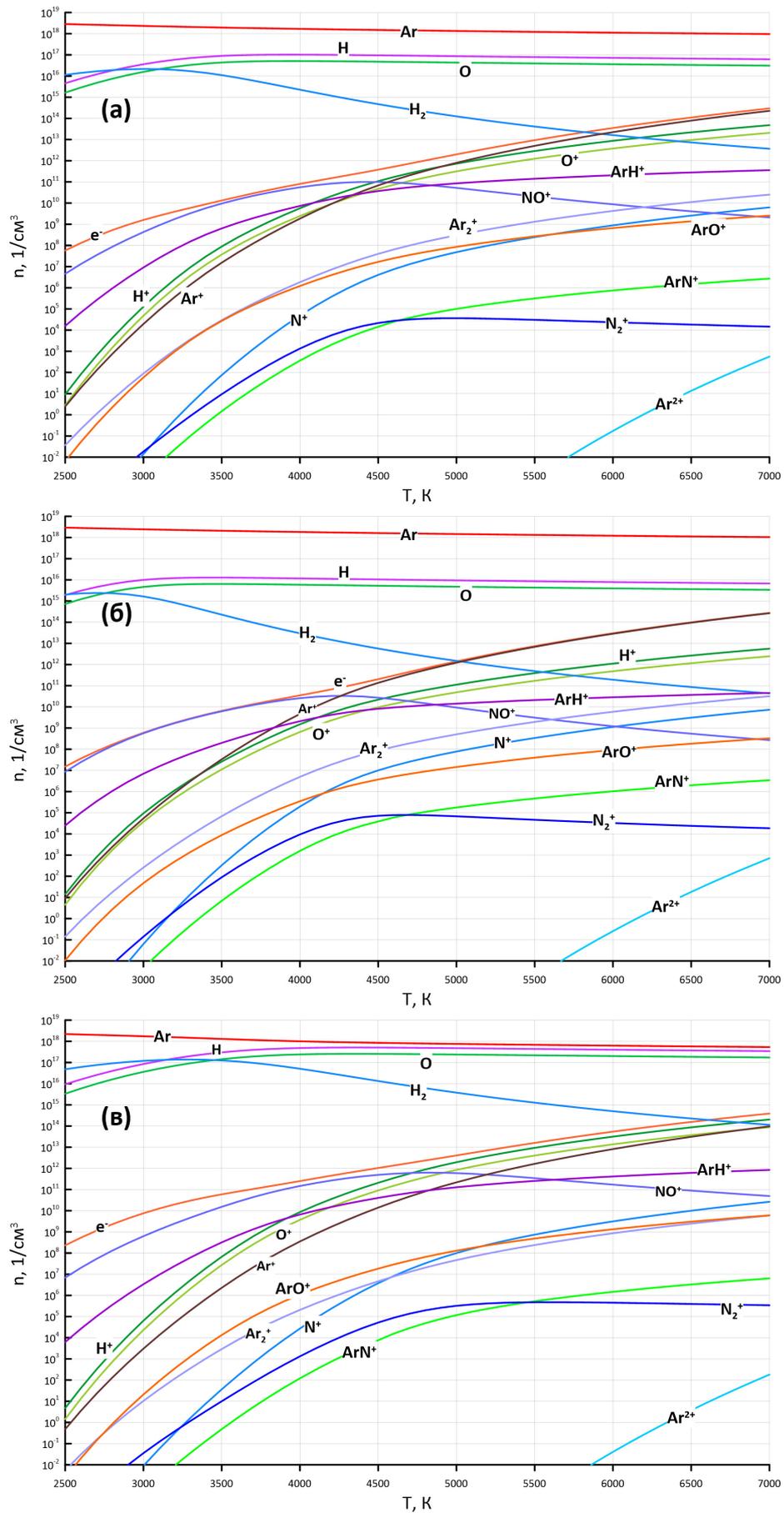


Рис. 4.1. Рассчитанные зависимости концентраций компонент плазмы от температуры для трех значений исходного массового отношения $\text{Ar}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$: (а) 1,375:0,02:0,00002; (б) 1,375:0,002:0,000002; (в) 1,375:0,2:0,0002

где $x = \lg I$ — десятичный логарифм интенсивности ионного тока, $y = \lg n(x)$ — десятичный логарифм рассчитанной концентрации, а n — количество рассматриваемых ионов. Данная процедура проводилась для всех указанных первоначальных составов плазмы в диапазоне температур от 1 000 до 10 000 К, при этом рассматривались экспериментальные данные для двух указанных выше режимов генерации плазмы.

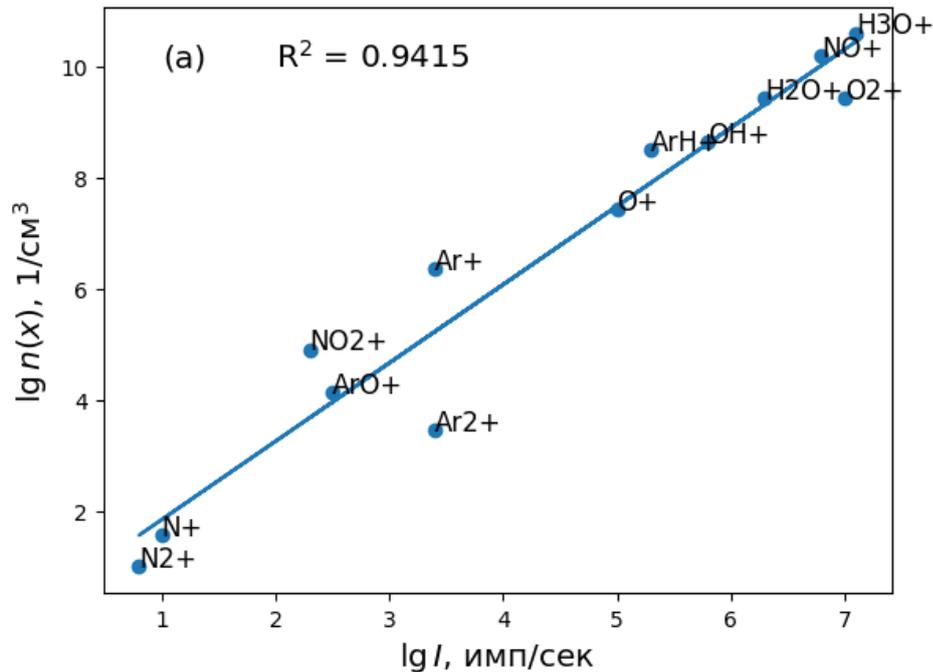


Рис. 4.2. Сравнение ионных токов I , полученных в масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой [23] (ось абсцисс), и концентраций соответствующих веществ, полученных в результате термодинамического моделирования в данной работе (ось ординат), в режиме “холодной” плазмы при температуре 3 500 К. На рисунке изображен квадрат коэффициента корреляции между расчетными и экспериментальными данными

В результате для режима “холодной” плазмы, когда поток аргона невелик, а мощность высокочастотного генератора низкая, удалось достичь максимального значения коэффициента корреляции $R^2 = 0,94$. Этот коэффициент был получен при начальном составе Ar:H₂O:HNO₃ равном 1,375:0,2:0,0002 и температуре 3 500 К.

На рисунке 4.3 показана зависимость коэффициента корреляции от температуры при трех фиксированных составах. Высокий коэффициент корреляции показывает, что термодинамический расчет с учетом полученных в данной работе термодинамических функций аргидов позволяет достаточно хорошо описать состав индуктивно-связанной плазмы в режиме низких температур. Влияние исход-

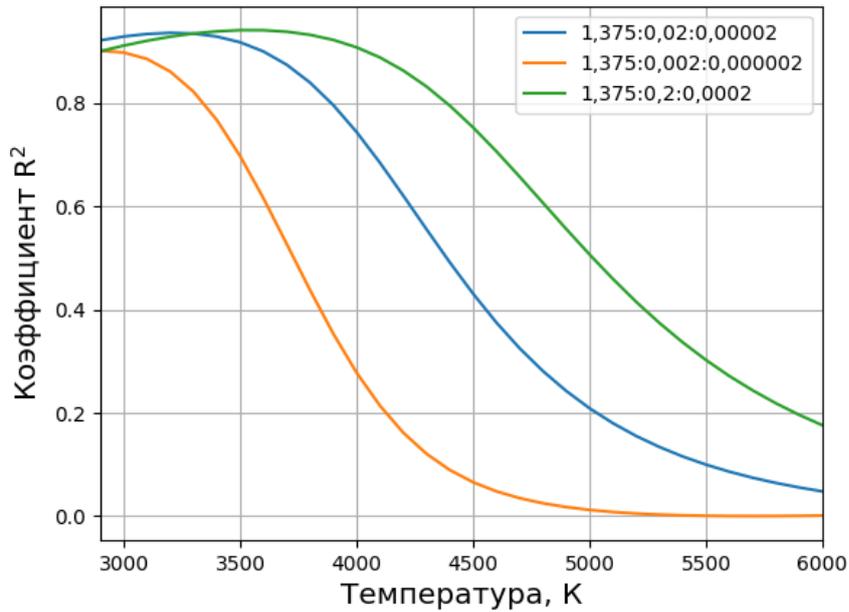


Рис. 4.3. Зависимость квадрата коэффициента корреляции от температуры для трех значений массового отношения $\text{Ag}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$, указанных на графике

ного состава плазмы на полученный результат оказалось низким: для двух других из указанных выше соотношений компонент получены коэффициенты корреляции $R^2 = 0,94$ и $0,90$. Однако, несмотря на близкие значения коэффициентов корреляции, наблюдается различие в температурах, при которых эти значения достигаются. Так для начального состава $1,375:0,02:0,00002$ температура составила $3\,200\text{ К}$, а для состава $1,375:0,002:0,000002$ — $2\,900\text{ К}$.

4.2. Термодинамическое моделирование “нормальной” индуктивно-связанной плазмы

При попытке описать индуктивно-связанную плазму в “нормальном” режиме при более высоких температурах коэффициент корреляции составил лишь $0,65$ при температуре $6\,100\text{ К}$ (см. рисунки 4.1 и 4.5). В частности, было отмечено, что ионный ток для таких веществ, как NO^+ , H_3O^+ и H_2O^+ , сильно отличается от рассчитанных значений концентраций. В это же время диапазон температур, при которых достигается максимальное значение коэффициента корреляции, составил $1\,800\text{ К}$, что превосходит аналогичный диапазон температур для “холодного”

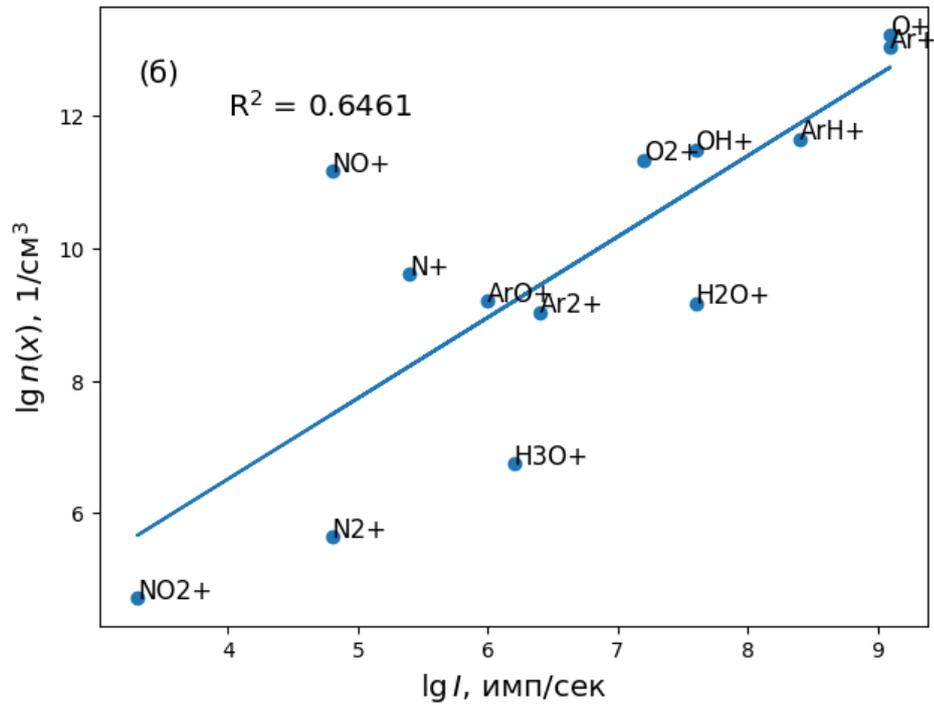


Рис. 4.4. Сравнение ионных токов I , полученных в масс спектрометре с индуктивно-связанной плазмой [23] (ось абсцисс), и концентраций соответствующих веществ, полученных в результате термодинамического моделирования в данной работе (ось ординат), в режиме “нормальной” плазмы при температуре 6 100 К. На рисунке изображен квадрат коэффициента корреляции между расчетными и экспериментальными данными

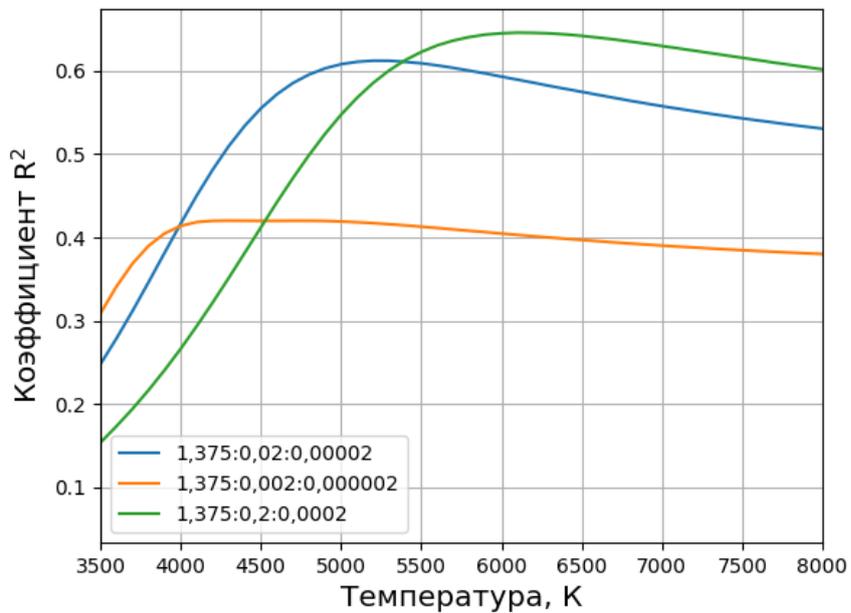


Рис. 4.5. Зависимость квадрата коэффициента корреляции от температуры для трех значений массового отношения $\text{Ar}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$, указанных на графике

режима. Несмотря на наличие такие сильных отклонений, значения концентраций аргидов лежат близко к значениям, полученным в эксперименте, тем самым можно косвенно подтвердить корректность расчета термодинамических функций аргидов.

Несмотря на более низкое значение R^2 и сильные расхождения концентраций отдельных ионов для более высоких температур, в целом корреляция между теоретическими и экспериментальными данными остается достаточно высокой. Возможные расхождения могут быть связаны, в первую очередь, с особенностями измерения концентраций ионов в эксперименте. Влияние здесь могут оказать: отсутствие учета функции дискриминации ионов по массе, неверные предположения об эффективности системы распыления пробы, спектральные помехи от образующихся в плазме полиатомных ионов, изменения состава ионов после выхода их из области индуктивно-связанной плазмы за счет ионно-молекулярных реакций. Кроме того, фундаментальной проблемой сопоставления экспериментальных и теоретических данных является возможность нарушения равновесия и неизвестное распределение температур в области разряда. Для учета этих эффектов, как было отмечено в 1-й главе, необходимо использовать более сложные методы моделирования, основанные на уравнениях газодинамики, решении кинетических уравнений или методе Монте-Карло. Тем не менее, полученные в работе термодинамические данные, как ожидается, будут необходимы и в этом случае.

Заключение

В результате выполнения работы получены следующие результаты:

1. Разработанный алгоритм расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе потенциала межатомного взаимодействия и созданный с его помощью комплекс программ, включая модули для аппроксимации межатомных потенциалов межатомного взаимодействия, расчета внутренней статистической суммы и температурных зависимостей основных термодинамических функций, показали важность наличия такого инструмента для варьирования и поиска оптимальных параметров, сохранения промежуточных результатов и визуализации полученных данных.
2. На основе исследования способов аналитического представления кривой потенциального взаимодействия для описания основного и возбужденного электронных состояний аргидов продемонстрировано, что приближение “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” в большинстве случаев является недостаточным и требует применения потенциалов с большим набором параметров. На примере гидрида аргона продемонстрирован вклад возбужденных ридберговских состояний в термодинамические функции. Определено, что наибольший вклад ридберговские состояния вносят при температурах более 7 000 К. Демонстрировано, что для ArO^+ достаточно использовать адиабатические кривые межатомного взаимодействия для расчета термодинамических функций. Проведен расчет потенциальных кривых межатомного взаимодействия нитридов аргона ArN и ArN^+ . Полученное значение равновесного расстояния основного состояния ArN^+ составило 1,791 Å, а значение энергии диссоциации 2,27 эВ, что отличается от экспериментальных значений на 5 %. Проанализированы погрешности расчета термодинамических функций, связанные с неточностью аппроксимации потенциальной кривой межатомного взаимодействия. Получено, что такие погрешности не превышают 4 % для расчета термодинамических функций ArN^+ .

3. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций двухатомных соединений аргона ArV^+ , ArCo^+ , Ar_2^+ , Ar_2 , ArO^+ , ArO , ArN^+ , ArN , ArH^+ , ArH в диапазоне температур от 300 К до 10 000 К. Для каждого соединения определены энтальпии образования при нормальных условиях. Продемонстрировано, что метод расчета, основанный на потенциале межатомного взаимодействия, приводит к более точным результатам. Например, для энтропии Ar_2^+ результат, полученный этим методом, приводит к отклонению в $3,9 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ по сравнению с расчетом, основанным на молекулярных постоянных. В целом получено, что многие из рассмотренных ионов обладают достаточно устойчивым основным состоянием, в то время как для нейтральных молекул свойственны возбужденные (ридберговские) состояния с большим потенциалом ионизации.
4. С использованием рассчитанных термодинамических функций аргидов проведено моделирование равновесного состава индуктивно-связанной плазмы, используемой в современных масс-спектрометрах. Полученные значения концентраций компонент плазмы сопоставлены с результатами измерений. Показано, что коэффициент корреляции между теоретическими и экспериментальными данными составляет не менее 0,6, достигая максимального значения 0,94 при описании разряда с температурой 3 500 К. Это подтверждает корректность полученных термодинамических функций и говорит о достаточно высокой прогностической точности предложенного метода, особенно при низких температурах плазмы. Относительно низкий коэффициент корреляции при более высоких температурах говорит о необходимости дополнительного исследования эффекта дискриминации ионов по массе, возможных спектральных помех, ионно-молекулярных реакций за границей разряда, а также пространственного распределения температуры в индуктивно-связанной плазме.

Список литературы

1. Witte T., Houk R. Metal Argide (MAr^+) Ions Are Lost During Ion Extraction in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. — 2012. — Vol. 69. — P. 25.
2. Gurvich L. V. Reference books and data banks on the thermodynamic properties of individual substances // *Pure and Applied Chemistry*. — 1989. — Vol. 61, no. 6. — P. 1027–1031.
3. Linstrom P. J., Mallard W. G. The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2001. — Vol. 46, no. 5. — P. 1059–1063.
4. The IVTANTHERMO-Online database for thermodynamic properties of individual substances with web interface / Belov G., Dyachkov S., Levashov P., Lomonosov I., Minakov D., Morozov I., Sineva M., and Smirnov V. // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2018. — Vol. 946, no. 1. — P. 012120.
5. Mass spectrometric study of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures / Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., and Karachevtsev F. N. // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. — 2021. — Vol. 35, no. 9. — P. e9066. — <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/rcm.9066>.
6. Ceramics based on the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling / Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Lopatin S. I., and Shugurov S. M. // *Materials Chemistry and Physics*. — 2020. — Vol. 252. — P. 123240.
7. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system / Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N., and Medvedev P. N. // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. — 2020. — Vol. 34, no. 8. — P. e8693.
8. Goldstein E. Ueber eine noch nicht untersuchte Strahlungsform an der Kathode inducirter Entladungen // *Annalen der Physik*. — 1898. — Vol. 300, no. 1. — P. 38–48.
9. Becker J. S., Dietze H.-J. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultra-

- trace, isotope, and surface analysis // *International Journal of Mass Spectrometry*. — 2000. — Vol. 197, no. 1-3. — P. 1–35.
10. Greenfield S., Jones I. L., Berry C. High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources // *Analyst*. — 1964. — Vol. 89, no. 1064. — P. 713–720.
 11. Gray A. L., Date A. R. Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction // *Analyst*. — 1983. — Vol. 108, no. 1290. — P. 1033–1050.
 12. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements / Houk R. S., Fassel V. A., Flesch G. D., Svec H. J., Gray A. L., and Taylor C. E. // *Analytical Chemistry*. — 1980. — Vol. 52, no. 14. — P. 2283–2289.
 13. Date A. R., Gray A. L. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter // *Analyst*. — 1981. — Vol. 106. — P. 1255–1267.
 14. Barshick C. M., Duckworth D. C., Smith D. H. *Inorganic mass spectrometry*. — 2000.
 15. Hill S. J. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. — 2006.
 16. Montaser A. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. — 1998.
 17. Sheppard B. S., Sheri W.-L., Caruso J. A. Investigation of matrix-induced interferences in mixed-gas helium-argon inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. — 1991. — Vol. 2, no. 5. — P. 355–361.
 18. Helium-argon inductively coupled plasma for plasma source mass spectrometry / Sheppard B. S., Shen W.-L., Davidson T. M., and Caruso J. A. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. — 1990. — Vol. 5, no. 8. — P. 697–700.
 19. Montaser A., Golightly D. W. *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. — 1987.
 20. Batal A., Jarosz J., Mermet J. A spectrometric study of a 40 MHz inductively coupled plasma—VI: Argon continuum in the visible region of the spectrum // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. — 1981. — Vol. 36, no. 10. — P. 983–992.
 21. The application of cold plasma conditions for the determination of trace levels of

- Fe, Ca, K, Na, and Li by ICP-MS / Tanner S., Paul M., Beres S., and Denoyer E. // Atomic spectroscopy. — 1995. — Vol. 16, no. 1. — P. 16–18.
22. Jiang S. J., Houk R., Stevens M. A. Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry // Analytical Chemistry. — 1988. — Vol. 60, no. 11. — P. 1217–1221.
 23. Tanner S. D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled ‘cold’ plasma mass spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. — 1995. — Vol. 10, no. 11. — P. 905–921.
 24. Hastings E. P., Harrison W. Reactive glow discharges: comparison of steady-state versus pulsed operation // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. — 2004. — Vol. 19, no. 9. — P. 1268–1274.
 25. Marcus R. K., Broekaert J. A. Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy. — Wiley Online Library, 2003.
 26. Chapman B. N., Vossen J. L. Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching. — 1980.
 27. Steers E. B. Charge transfer excitation in glow discharge sources: the spectra of titanium and copper with neon, argon and krypton as the plasma gas // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. — 1997. — Vol. 12, no. 9. — P. 1033–1040.
 28. Anderson J. Ultimate and Secondary Electron Energies in the Negative Glow of a Cold-Cathode Discharge in Helium // Journal of Applied physics. — 1960. — Vol. 31, no. 3. — P. 511–515.
 29. Cornides I., Horváth G., Vékey K. Proceedings of the 13th International Mass Spectrometry Conference, held in Budapest, 29 August–2 September 1994. — 1995.
 30. Bogaerts A., Gijbels R. New developments and applications in GDMS // Fresenius’ journal of analytical chemistry. — 1999. — Vol. 364. — P. 367–375.
 31. Fang D., Marcus R. K. Use of a cylindrical Langmuir probe for the characterization of charged particle populations in a planar, diode glow discharge device // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. — 1990. — Vol. 45, no. 9. — P. 1053–1074.
 32. Fang D., Marcus R. K. Effect of discharge conditions and cathode identity on charged particle populations in the negative glow region of a simple diode glow

- discharge // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. — 1991. — Vol. 46, no. 6-7. — P. 983–1000.
33. Bogaerts A., Gijbels R. Mathematical description of a direct current glow discharge in argon // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. — 1996. — Vol. 355. — P. 853–857.
34. Broekaert J. Requirements of the glow discharge techniques to the fundamentals—an exemplary approach // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. — 1996. — Vol. 355. — P. 847–852.
35. Bogaerts A., Gijbels R. Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. — 1998. — Vol. 53, no. 1. — P. 1–42.
36. Bogaerts A., Gijbels R. Three-dimensional modeling of a direct current glow discharge in argon: is it better than one-dimensional modeling? // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. — 1997. — Vol. 359. — P. 331–337.
37. Bogaerts A., Gijbels R. Calculation of crater profiles on a flat cathode in a direct current glow discharge // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. — 1997. — Vol. 52, no. 6. — P. 765–777.
38. Development and analytical characterization of a Grimm-type glow discharge ion source operated with high gas flow rates and coupled to a mass spectrometer with high mass resolution / Beyer C., Feldmann I., Gilmour D., Hoffmann V., and Jakubowski N. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. — 2002. — Vol. 57, no. 10. — P. 1521–1533.
39. Пупышев А. А. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование и применение в атомно-эмиссионном спектральном анализе // *Аналитика и контроль*. — 2007. — С. 74–130.
40. Ion transport diagnostics in a microsecond pulsed Grimm-type glow discharge time-of-flight mass spectrometer / Oxley E., Yang C., Liu J., and Harrison W. // *Analytical chemistry*. — 2003. — Vol. 75, no. 23. — P. 6478–6484.
41. The use of a secondary cathode to analyse solid non-conducting samples with direct current glow discharge mass spectrometry: potential and restrictions / Schelles W., De gendt S., Maes K., and Van grieken R. // *Fresenius. J. Anal. Chem.* — 1996. — Vol. 355, no. 7-8. — P. 858–860.

42. Becker J., Saprykin A., Dietze H. Analysis of GaAs using a combined rf glow discharge and inductively coupled plasma source mass spectrometer // *International journal of mass spectrometry and ion processes*. — 1997. — Vol. 164, no. 1-2. — P. 81–91.
43. Saprykin A., Becker .., Dietze H. Trace analysis of glasses by magnetically enhanced rf GDMS // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. — 1997. — Vol. 359. — P. 449–453.
44. Radio-frequency glow discharge ion source for high resolution mass spectrometry / Saprykin A., Melchers F., Becker J., and Dietze H. // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. — 1995. — Vol. 353. — P. 570–574.
45. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. — М. : Научный мир, 2002. — 184 с.
46. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика в 10 т. — 6-е, испр. изд. — М. : Физматлит, 2021. — Т. V. Статистическая физика. Часть 1. — 620 с.
47. Greiner H. Computing complex chemical equilibria by generalized linear programming // *Mathematical and Computer modelling*. — 1988. — Vol. 10, no. 7. — P. 529–550.
48. Даффин Р., Питерсон Э., Зенер К. Геометрическое программирование. — Мир, 1972.
49. Smith W. R. Chemical reaction equilibrium analysis // *Theory and Algorithms*. — 1982.
50. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. — Наука, 1981.
51. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в графитовой печи электротермического атомизатора при формировании перманентного модификатора на карбонизованной основе и атомно-абсорбционном определении легколетучих элементов / Бурылин М. Ю., Пупышев А. А., Обогрелова С. А., Романовский К. А. и Мифтахудинова А. Р. // *Аналитика и контроль*. — 2011. — Т. 15. — С. 391.
52. Hummer D. G., Mihalas D. The equation of state for stellar envelopes. I-an occupation probability formalism for the truncation of internal partition functions //

- Astrophysical J. — 1988. — Vol. 331. — P. 794–814.
53. Saumon D., Chabrier G. Fluid hydrogen at high density: Pressure dissociation // Phys. Rev. A. — 1991. — Vol. 44, no. 8. — P. 5122.
54. Saumon D., Chabrier G. Fluid hydrogen at high density: Pressure ionization // Phys. Rev. A. — 1992. — Vol. 46, no. 4. — P. 2084.
55. Potekhin A. Y. Ionization equilibrium of hot hydrogen plasma // Phys. Plasmas. — 1996. — Vol. 3, no. 11. — P. 4156–4165.
56. Хомкин А. Л., Шумихин А. С. Особенности поведения химических моделей неидеальной атомарной плазмы при высоких температурах // Физика плазмы. — 2008. — Т. 34, № 3. — С. 281–286.
57. Хомкин А. Л., Шумихин А. С. Трехкомпонентная химическая модель неидеальной плазмы «для пользователей» // ТВТ. — 2021. — Т. 59, № 1. — С. 3–11.
58. Хомкин А. Л., Муленко И. А. Свободная энергия неидеальной атомарной плазмы // ТВТ. — 2003. — Т. 41, № 3. — С. 327–333.
59. Хомкин А. Л., Муленко И. А., Шумихин А. С. Базовые химические модели неидеальной атомарной плазмы // ТВТ. — 2004. — Т. 42, № 6. — С. 835–842.
60. Gryaznov V. K., Iosilevskiy I. L. Thermodynamic Properties of Hydrogen Plasma to Megabars // Contributions to Plasma Physics. — 2016. — Vol. 56, no. 3-4. — P. 352–360. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ctpp.201500115>.
61. Kalitkin N., Kozlitin I. Plasma equation of state accounting for ion core volume // Annals of Physics. — 2018. — Vol. 396. — P. 468–478.
62. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования / Mayorova A., Pechishcheva N., Shunyaev K. Y. и Bunakov A. // Аналитика и контроль. — 2014. — Т. 18, № 2. — С. 136–149.
63. Нурубейли Т. Влияние двукратно заряженных ионов в формировании масс-спектров твердых тел в масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой // Электронная обработка материалов. — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 53–59.
64. Deuterium analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry using polyatomic species: An experimental study supported by plasma chemistry modeling / Galbács G., Kéri A., Kálomista I., Kovács-Széles É., and Gornushkin I. B. // Analytica Chimica Acta. — 2020. — Vol. 1104. — P. 28–37.

65. Потапов В. М., Кочеткова Э. К. Химическая информация. Где и как искать химику нужные сведения. — Химия (М.), 1988.
66. Burcat A. Thermochemical data for combustion calculations // *Combustion chemistry*. — 1984. — P. 455–473.
67. Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables). : Rep. / Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States) ; executor: Burcat A., Ruscic B. : 2005.
68. Active Thermochemical Tables: thermochemistry for the 21st century / Ruscic B., Pinzon R. E., Von Laszewski G., Kodeboyina D., Burcat A., Leahy D., Montoy D., and Wagner A. F. // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2005. — Vol. 16, no. 1. — P. 561.
69. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // *Calphad*. — 1991. — Vol. 15, no. 4. — P. 317–425.
70. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie / Giffaut E., Grivé M., Blanc P., Vieillard P., Colàs E., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Made B., and Duro L. // *Applied Geochemistry*. — 2014. — Vol. 49. — P. 225–236.
71. Belov G. V., Iorish V. S., Yungman V. S. IVTANTHERMO for Windows — database on thermodynamic properties and related software // *Calphad*. — 1999. — Vol. 23, no. 2. — P. 173–180.
72. Morozov I. Thermodynamic Database for Pure Substances IVTANTHERMO-Online // *CEUR Workshop Proc.* — 2019. — Vol. 2523. — P. 325.
73. Смирнова Н. Методы статистической термодинамики в физической химии // *Высшая школа*. — 1982. — С. 456.
74. Planck M. Zur Quantenstatistik des Bohrschen Atommodells // *Annalen der Physik*. — 1924. — Vol. 380, no. 23. — P. 673–684.
75. Fermi E. The probability of the quantum state // *Phys.* — 1924. — Vol. 26. — P. 54–56.
76. Baumann G. Zustandssumme und freie Enthalpie von OH // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 1958. — Vol. 14, no. 3_4. — P. 173–183.
77. Ларкин А. И. Термодинамические функции низкотемпературной плазмы //

- Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 1960. — Т. 38. — С. 1896–1897.
78. Fauchais P., Baronnet I., Bayard S. Problemes poses par le calcul des fonctions de partition des especes mono- et diatomiques dans un plasma // *Rev. intern. hautes temperat. et refract.* — 1975. — Vol. 12. — P. 221.
79. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry.* — Wiley, 2016. — ISBN: 9781118825952.
80. Цирельсон В. *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела.* — БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
81. Slater J. C. A Generalized Self-Consistent Field Method // *Phys. Rev.* — 1953. — Vol. 91. — P. 528–530. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.91.528>.
82. Pople J. A., Nesbet R. K. Self-consistent orbitals for radicals // *The Journal of Chemical Physics.* — 1954. — Vol. 22, no. 3. — P. 571–572.
83. Valeev E. F., Sherrill C. D. The diagonal Born–Oppenheimer correction beyond the Hartree–Fock approximation // *The Journal of chemical physics.* — 2003. — Vol. 118, no. 9. — P. 3921–3927.
84. Sadlej J. *Semi-empirical methods of quantum chemistry.* — Halsted Press, 1985.
85. Daniels A. D., Millam J. M., Scuseria G. E. Semiempirical methods with conjugate gradient density matrix search to replace diagonalization for molecular systems containing thousands of atoms // *The Journal of chemical physics.* — 1997. — Vol. 107, no. 2. — P. 425–431.
86. Szabo A., Ostlund N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover Books on Chemistry. — Dover Publications, 1996. — ISBN: 9780486691862. — Access mode: <https://books.google.ru/books?id=6mV9gYzEkgIC>.
87. Sherrill C. D., Schaefer III H. F. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches // *Advances in quantum chemistry.* — Elsevier, 1999. — Vol. 34. — P. 143–269.
88. Roos B. O. *Lecture notes in quantum chemistry.* — Springer, 1992. — Vol. 58.
89. MC-SCF study of the Diels-Alder reaction between ethylene and butadiene / Bernardi F., Bottoni A., Field M. J., Guest M. F., Hillier I. H., Robb M. A., and

- Venturini A. // *Journal of the American Chemical Society*. — 1988. — Vol. 110, no. 10. — P. 3050–3055. — <https://doi.org/10.1021/ja00218a009>.
90. Werner H., Knowles P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method // *The Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 89, no. 9. — P. 5803–5814. — https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/89/9/5803/9727024/5803_1_online.pdf.
91. Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems // *Physical review*. — 1934. — Vol. 46, no. 7. — P. 618.
92. Surprising cases of divergent behavior in Møller–Plesset perturbation theory / Olsen J., Christiansen O., Koch H., and Jørgensen P. // *The Journal of chemical physics*. — 1996. — Vol. 105, no. 12. — P. 5082–5090.
93. Bartlett R. J. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1989. — Vol. 93, no. 5. — P. 1697–1708.
94. Watts J. D., Bartlett R. J. Triple excitations in coupled-cluster theory: Energies and analytical derivatives // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1993. — Vol. 48, no. S27. — P. 51–66.
95. Fifth order Møller–Plesset perturbation theory: comparison of existing correlation methods and implementation of new methods correct to fifth order / Raghavachari K., Pople J. A., Replogle E. S., and Head-Gordon M. // *Journal of Physical Chemistry*. — 1990. — Vol. 94, no. 14. — P. 5579–5586.
96. Pople J. A., Head-Gordon M., Raghavachari K. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies // *The Journal of chemical physics*. — 1987. — Vol. 87, no. 10. — P. 5968–5975.
97. Scuseria G. E., Schaefer III H. F. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? // *The Journal of Chemical Physics*. — 1989. — Vol. 90, no. 7. — P. 3700–3703.
98. Basis-set convergence of correlated calculations on water / Helgaker T., Klopper W., Koch H., and Noga J. // *The Journal of chemical physics*. — 1997. — Vol. 106, no. 23. — P. 9639–9646.
99. Partridge H., Bauschlicher Jr C. W. Theoretical Study of the Low-Lying States

- of TiHe⁺, TiNe⁺, TiAr⁺, VAr⁺, CrHe⁺, CrAr⁺, FeHe⁺, FeAr⁺, CoHe⁺, and CoAr⁺ // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, no. 9. — P. 2301–2306.
100. Bauschlicher Jr C. W., Partridge H., Langhoff S. R. Theoretical study of transition-metal ions bound to benzene // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1992. — Vol. 96, no. 8. — P. 3273–3278.
101. Saxon R. P., Liu B. Ab initio calculations of the $3\Sigma g^+$ and $3\Sigma u^+$ states of singly excited Ar₂ // *The Journal of Chemical Physics*. — 1976. — Vol. 64, no. 8. — P. 3291–3295.
102. Spiegelmann F., Malrieu J.-P. Ab initio calculations of intermolecular potentials: The ground state of the Ar₂ van der Waals dimer // *Molecular Physics*. — 1980. — Vol. 40, no. 5. — P. 1273–1284.
103. Comparison between experimentally and theoretically determined potential curves of the Ar₂* lowest states / Castex M., Morlais M., Spiegelmann F., and Malrieu J. // *The Journal of Chemical Physics*. — 1981. — Vol. 75, no. 10. — P. 5006–5018.
104. Ab initio potential energy curves for the low-lying electronic states of the argon excimer / Yates J., Ermler W., Winter N., Christiansen P., Lee Y. S., and Pitzer K. S. // *The Journal of chemical physics*. — 1983. — Vol. 79, no. 12. — P. 6145–6149.
105. Mizukami Y., Nakatsuji H. Potential energy curves of the ground, excited, and ionized states of Ar₂ studied by the symmetry adapted cluster-configuration interaction theory // *The Journal of chemical physics*. — 1990. — Vol. 92, no. 10. — P. 6084–6092.
106. Gilbert T., Wahl A. C. Single-Configuration Wavefunctions and Potential Curves for Low-Lying States of He²⁺, Ne²⁺, Ar²⁺, F²⁻, Cl²⁻ and the Ground State of Cl₂ // *The Journal of Chemical Physics*. — 1971. — Vol. 55, no. 11. — P. 5247–5261.
107. Theoretical determination of bound–free absorption cross sections in Ar²⁺ / Stevens W. J., Gardner M., Karo A., and Julienne P. // *The Journal of Chemical Physics*. — 1977. — Vol. 67, no. 6. — P. 2860–2867.
108. Michels H. H., Hobbs R., Wright L. Electronic structure of the noble gas dimer ions. I. Potential energy curves and spectroscopic constants // *J. Chem. Phys.* —

1978. — Vol. 69, no. 11. — P. 5151–5162.
109. Spin–Orbit Coupling and Potential Energy Functions of Ar²⁺ and Kr²⁺ by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Quantum Chemistry / Mastalerz R., Zehnder O., Reiher M., and Merkt F. // *Journal of chemical theory and computation*. — 2012. — Vol. 8, no. 10. — P. 3671–3685.
110. Fernández B., Koch H. Accurate ab initio rovibronic spectrum of the X 1 Σ g⁺ and B 1 Σ u⁺ states in Ar₂ // *The Journal of chemical physics*. — 1998. — Vol. 109, no. 23. — P. 10255–10262.
111. Ab initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties of the dilute argon gas. I. Argon–argon interatomic potential and rovibrational spectra / Jäger B., Hellmann R., Bich E., and Vogel E. // *Molecular Physics*. — 2009. — Vol. 107, no. 20. — P. 2181–2188.
112. Janoschek R. Quantum chemical B3LYP/cc-pvqz computation of ground-state structures and properties of small molecules with atoms of Z less 18 (hydrogen to argon)(IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. — 2001. — Vol. 73, no. 9. — P. 1521–1553.
113. Magnasco V. *Methods of molecular quantum mechanics: An introduction to electronic molecular structure*. — John Wiley & Sons, 2009.
114. Chatfield D. Christopher J. Cramer: *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* // *Theor. Chem. Acc.* — 2002. — Vol. 108, no. 6. — P. 367–368.
115. The visible photoabsorption spectrum and potential curves of ArN⁺ / Broström L., Larsson M., Mannervik S., and Sonnek D. // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 94, no. 4. — P. 2734–2740.
116. Kendall R. A., Dunning Jr T. H., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 96, no. 9. — P. 6796–6806.
117. Morse P. *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels* // *Phys. Rev.* — 1929. — Vol. 34. — P. 57.
118. Bellert D., Breckenridge W. Bonding in Ground-State and Excited-State A+R_g van der Waals Ions (A= Atom, R_g= Rare-Gas Atom): A Model-Potential Analysis // *Chemical Reviews*. — 2002. — Vol. 102, no. 5. — P. 1595–1622.
119. Hulburt H. M., Hirschfelder J. O. Potential energy functions for diatomic

- molecules // The Journal of Chemical Physics. — 1941. — Vol. 9, no. 1. — P. 61–69.
120. Tang K., Toennies J. An Improved Simple Model for the Van der Waals Potential Based on Universal Damping Functions for the Dispersion Coefficients // J. Chem. Phys. — 1984. — Vol. 80. — P. 3726.
 121. Seto J. Direct Fitting of Analytical Potential Functions to Diatomic Molecular Spectroscopic Data : Master's thesis ; University of Waterloo. — 2000.
 122. Accurate analytic potentials for $\text{Li}_2(X\Sigma^1g^+)$ and $\text{Li}_2(A\Sigma^1u^+)$ from 2 to 90 Å, and the radiative lifetime of $\text{Li}(2p)$ / Le Roy R. J., Dattani N. S., Coxon J. A., Ross A. J., Crozet P., and Linton C. // The Journal of Chemical Physics. — 2009. — Vol. 131, no. 20. — 204309.
 123. Cooley J. W. An improved eigenvalue corrector formula for solving the shrodinger ewuation for central fields // Math. Computations. — 1961. — no. 15. — P. 363.
 124. Smith K. The Calculation of Atomic Collision Processes. — Wiley-Interscience, 1971.
 125. Child M. S. Semiclassical mechanics with molecular applications. — 1991.
 126. Lowding. An elementary iteration-variation procedure for solving the Schrodinger equation. — Quantim Chemistry Group, 1958.
 127. Le Roy R. LEVEL: A computer program for solving the radial Schrodinger equation for bound and quasibound levels // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2017. — Vol. 186. — P. 167–178.
 128. Herzberg G. Spectra of diatomic molecules. — Van Nostrand, 1950.
 129. Tellinghuisen J. An improved method for the direct computation of diatomic centrifugal distortion constants // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1987. — Vol. 122, no. 2. — P. 455–461.
 130. Hutson J. M. Centrifugal distortion constants for diatomic molecules: an improved computational method // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. — 1981. — Vol. 14, no. 5. — P. 851.
 131. On approximation of the heat capacity of substances in the gaseous state / Belov G., Aristova N., Morozov I., and Sineva M. // J. Math. Chem. — 2017. — Vol. 55, no. 8. — P. 1683–1697.
 132. Django The web framework for perfectionists with deadlines. <https://www.>

- djangoproject.com/.
133. PostgreSQL: The World's Most Advanced Open Source Relational Database <https://www.postgresql.org/>.
 134. Vue.js - The Progressive JavaScript Framework <https://vuejs.org/>.
 135. Tilford S., Ginter M. Electronic spectra and structure of the hydrogen halides: States associated with the $(\sigma 2\pi 3) c\pi$ and $(\sigma 2\pi 3) c\sigma$ configurations of HCl and DCl // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1971. — Vol. 40, no. 3. — P. 568–579.
 136. Tilford S., Ginter M., Vanderslice J. T. Electronic spectra and structure of the hydrogen halides: The $b^3\Pi_i$ and $C^1\Pi$ states of HCl and DCl // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1970. — Vol. 33, no. 3. — P. 505–519.
 137. Meyer C. F., Levin A. A. On the Absorption Spectrum of Hydrogen Chloride // Phys. Rev. — 1929. — Vol. 34. — P. 44–52.
 138. Herzberg G., Spinks J. W. T., Allmand A. J. Absorption bands of HCN in the photographic infra-red // Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences. — 1934. — Vol. 147, no. 862. — P. 434–442.
 139. Rotational and Vibrational Constants of the HCl₃₅ and DCl₃₅ Molecules* / Rank D. H., Eastman D. P., Rao B. S., and Wiggins T. A. // J. Opt. Soc. Am. — 1962. — Vol. 52, no. 1. — P. 1–7.
 140. Precise Measurements of Some Infrared Bands of Hydrogen Chloride* / Rank D. H., Birtley W. B., Eastman D. P., Rao B. S., and Wiggins T. A. // J. Opt. Soc. Am. — 1960. — Vol. 50, no. 12. — P. 1275–1279.
 141. Rank D., Rao B., Wiggins T. Molecular constants of HCl₃₅ // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1965. — Vol. 17, no. 1. — P. 122–130.
 142. The bond length of VAr⁺ / Hayes T., Bellert D., Buthelezi T., and Brucat P. // Chemical physics letters. — 1998. — Vol. 287, no. 1-2. — P. 22–28.
 143. The ground state of CoAr⁺ / Asher R., Bellert D., Buthelezi T., and Brucat P. // Chemical physics letters. — 1994. — Vol. 227, no. 3. — P. 277–282.
 144. Teng H., Conway D. Ionmolecule Equilibria in Mixtures of N₂ and Ar // J. Chem. Phys. — 1973. — Vol. 59. — P. 2316.
 145. Signorell R., Merkt F. The First Electronic States of Ar₂⁺ Studied by High Res-

- olution Photoelectron Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 109. — P. 9762.
146. Rupper P., Merkt F. Dissociation Energies of the I(3/2g) and I(1/2g) States of Ar_2^+ // *Mol. Phys.* — 2002. — Vol. 100. — P. 3781.
147. Rupper P., Merkt F. Assignment of the first five electronic states of Ar^+2 from the rotational fine structure of pulsed-field-ionization zero-kinetic-energy photoelectron spectra // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 117. — P. 4264.
148. The Lowest Electronic States of Ne_2^+ , Ar_2^+ and Kr_2^+ : Comparison of Theory and Experiment / Ha T. K., Rupper P., Wüest A., and Merkt F. // *Mol. Phys.* — 2003. — Vol. 101. — P. 827.
149. Colbourn E., Douglas A. The spectrum and ground state potential curve of Ar_2 // *The Journal of Chemical Physics.* — 1976. — Vol. 65, no. 5. — P. 1741–1745.
150. Herman P., LaRocque P., B.P. S. Vacuum Ultraviolet Laser Spectroscopy Laser Spectroscopy. V. Rovibronic Spectra of Ar_2 and Constants of the Ground and Excited States // *J. Chem. Phys.* — 1988. — Vol. 89. — P. 4535.
151. Accurate Ab Initio Potential for Argon Dimer Including Highly Repulsive Region / Patkowski K., Murdachaew G., Fou C.-M., and Szalewicz K. // *Mol. Phys.* — 2005. — Vol. 103. — P. 2031.
152. Freecer V., Jain D., Sapse A.-M. Ab Initio Study of Argon and Nitrogen Ionic Clusters // *J. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 95. — P. 9263.
153. Kirrander A., Child M., Stolyarov A. Ab Initio and Quantum-defect Calculations for the Rydberg State of ArH // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 8. — P. 247.
154. Scattering Experiments with Fast Hydrogen Atoms. Velocity Dependence of the Integral Elastic Cross Section with the Rare Gases in the Energy Range 0.01–1.00 eV / Bickes R., Lantzsch B., Toennies J., and Walaschewski K. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* — 1973. — Vol. 55. — P. 167.
155. Toennies J., Welz W., Wolf G. Molecular Beam Scattering Studies of Orbiting Resonances and the Determination of van der Waals Potentials for H–He, Ar, Kr, and Xe and for H_2 –Ar, Kr, and Xe // *J. Chem. Phys.* — 1979. — Vol. 71. — P. 614.
156. Johns J. A Spectrum of Neutral Argon Hydride // *J. Mol. Spectrosc.* — 1970. — Vol. 36. — P. 488.

157. Lipson R. Spectra of Rare Gas Hydrides // *Mol. Phys.* — 1988. — Vol. 65. — P. 1217.
158. Spectra of the Rare Gas Hydrides. IV. Three New Bands of Argon Deuteride Involving a Lowlying “p” Rydberg State / Dabrowski I., DiLonardo G., Herzberg G., Johns J., Sadovskii D., and Vervloet M. // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 97. — P. 7093.
159. New Rydberg–Rydberg Transitions of the ArH and ArD Molecules. I. Emission from np States of ArD / Dabrowski I., Tokaryk D., Vervloet M., and Watson J. // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 104. — P. 8245.
160. New Rydberg–Rydberg Transitions of the ArH and ArD Molecules. III. Emission from the 4f Complexes / Dabrowski I., Tokaryk D., Vervloet M., and Watson J. // *J. Mol. Spectrosc.* — 1998. — Vol. 189. — P. 110.
161. New Rydberg–Rydberg Transitions of the ArH and ArD Molecules. II. Emission from nd and ns States to the 4p State / Dabrowski I., Tokaryk D., Vervloet M., and Watson J. // *J. Mol. Spectrosc.* — 1998. — Vol. 189. — P. 95.
162. Nowlan C., Tokaryk D.W. and Watson J. Observation of the 4f–3d Transition of the ArH Molecule // *Can. J. Phys.* — 2001. — Vol. 79. — P. 189.
163. Wagner A., Das W., Wahl A. Calculated Long-range Interactions and Low Energy Scattering of Ar–H // *J. Chem. Phys.* — 1974. — Vol. 60, no. 5. — P. 1885.
164. Tang K., Toennies J. A Combining Calculation of the van der Waals Potentials of the Rare- Gas Hydrides // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 156. — P. 413.
165. Coxon J., Hajigeorgiou P. Accurate Internuclear Potential Energy Functions for the Ground Electronic States of NeH₊, and ArH₊ // *J. Mol. Spectrosc.* — 2016. — Vol. 330. — P. 63.
166. Schutte C. An ab Initio Molecular Orbital Study of the Argon Hydride Molecule-ions, ArH⁺ and ArD⁺, at the MP4(SDQ)/6-311++G(3df, 3dp) Level. I. The Dipole Moment, Charge Distribution, Energy Levels, Internuclear Distance, and Potential Energy of the X¹Σ⁺ Ground State of the ⁴⁰Ar¹H⁺, and ⁴⁰Ar²D⁺ Molecule-ions // *Chem. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 345, no. 5–6. — P. 525.
167. Schutte C. An ab Initio Molecular Orbital Study of the Argon Hydride Molecule-ions, ArH⁺ and ArD⁺, at the MP4(SDQ)/6-311++G(3df, 3dp) Level. III. A Study of Some Physical Properties of ArH⁺, Compared with Those of

- HeH⁺, NeH⁺, and KrH⁺, and the Diatomic van der Waals Molecules He₂, Ne₂, Ar₂, and Kr₂ // *Chem. Phys. Lett.* — 2002. — Vol. 353, no. 5–6. — P. 389.
168. New Accurate Measurement of ³⁶ArH⁺ and ³⁸ArH⁺ Ro-vibrational Transitions by High Resolution IR Absorption Spectroscopy / Cueto M., Cernicharo J., Barlow M., Swinyard B., Herrero V., Tanarro I., and Domenech J. // *Astrophys. J. Lett.* — 2014. — Vol. 783, no. 5.
169. Stolyarov A., Child M. Theoretical Study of the ArH⁺ Electronic States // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 7. — P. 2259.
170. Diatomic Potential Well Depths from Analyses of High-resolution Electron Energy Spectra for Autoionizing Collision Complexes / Hotop H., Roth T., Ruf M.-W., and Yench A. // *Theor. Chem. Acc.* — 1998. — Vol. 100. — P. 36.
171. An accurate ab initio electronic structure calculation for interstellar argonium / Terashkevich V., Pazyuk E., Stolyarov A., and Wiebe D. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 2019. — Vol. 234. — P. 139–146.
172. First Laboratory Measurement of the J = 1–0 Transition of ³⁶ArH⁺ and ³⁸ArH⁺: New, Improved Rest Frequencies for Astronomical Searches / Bizzocchi L., Dore L., Esposti C. D., and Tamassia F. // *Astrophys. J. Lett.* — 2016. — Vol. 820, no. 26.
173. Absolute total elastic cross sections for collisions of oxygen atoms with the rare gases at thermal energies / Aquilanti V., Liuti G., Pirani F., Vecchiocattivi F., and Volpi G. G. // *J. Chem. Phys.* — 1976. — Vol. 65. — P. 4751.
174. Decoupling approximations in the quantum mechanical treatment of P-state atom collisions / Aquilanti V., Casavecchia P., Grossi G., and Lagaha A. // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 73. — P. 1173.
175. Aquilanti V., Grossi G. Angular momentum coupling schemes in the quantum mechanical treatment of P-state atom collisions // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 73. — P. 1165.
176. Scattering of magnetically selected O(3P) atoms: Characterization of the low lying states of the heavy rare gas oxides / Aquilanti V., Luzzatti E., Pirani F., and Volpi G. G. // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 73. — P. 1181.
177. Aquilanti V., Candori R., Pirani F. Molecular beam studies of weak interactions for open-shell systems: The ground and lowest excited states of rare gas oxides //

- J. Chem. Phys. — 1988. — Vol. 89. — P. 6157.
178. Ma Z., Liu K., Harding L. B. Differential cross sections for fine structure transitions in $O(^3P_2)+Ar$ collisions // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100. — P. 8026.
179. Ab initio based study of the ArO^- photoelectron spectra: Selectivity of spin-orbit transitions / Buchachenko A. A., Jakowski J., Chalasinski G., Szczesniak M. M., and Cybulski S. M. // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 112, no. 13. — P. 5852.
180. Dynamics of $O(3P_j)+Rg$ collisions on ab initio and scattering potentials / Krems R. V., Buchachenko A. A., Szczesniak M. M., Klos J., and Chalasinski G. // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 116. — P. 1457.
181. Accurate potential energy curves for HeO^- , NeO^- , and ArO^- : Spectroscopy and transport coefficients / Veihland L. A., Webb R., Lee E. P. F., and Wright T. G. // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 122. — P. 114302.
182. Study of ArO^- and ArO via Slow Photoelectron Velocity-Map Imaging Spectroscopy and Ab initio Calculations / Garand E., Buchachenko A., Yacovitch T., Szczesniak M., Chalasinski G., and Neumark D. // J. Phys. Chem. — 2009. — Vol. 113. — P. 4631–4638.
183. Ding A., Karlau J., Weise J. The potential of $Ar-O^+(4\Sigma^-)$ // Chemical physics letters. — 1976. — Vol. 45, no. 1. — P. 92.
184. Potential interactions between O^+ and rare gases / Guest M., Ding A., Karlau J., Weise J., and Hiller I. H. // Mol. Phys. — 1979. — Vol. 38, no. 5. — P. 1427–1444.
185. Neon and Argon Bonding in First-Row Cations NeX^+ and ArX^+ ($X = Li-Ne$) / Frenking G., Koch W., Cremer D., Gauss J., and Liebman J. // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93. — P. 3410–3418.
186. Transport of O^+ through argon gas / Danailov D., Viehland L., Johnsen R., Wright T., and Dickinson A. // J. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 128. — P. 134302.
187. Prudente F. V., Riganelli A., C. V. A. J. Calculation of the Rovibrational Partition Function Using Classical Methods with Quantum Corrections // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 105. — P. 5272–5279.
188. Wong M. W., Radom L. Multiply bonded argon-contained ions: structures and stabilities of XAr_n^+ cations ($X = B, C, N; n = 1-3$) // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93, no. 17. — P. 6303–6308.
189. 6-311G (MC)(d, p): a second-row analogue of the 6-311G (d, p) basis set: cal-

- culated heats of formation for second-row hydrides / Wong M. W., Gill P. M., Nobes R. H., and Radom L. // *J. Phys. Chem.* — 1988. — Vol. 92, no. 17. — P. 4875–4880.
190. Munson M. S. B., Field F. H., Franklin J. L. High-Pressure Mass Spectrometric Study of Reactions of Rare Gases with N₂ and CO // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 37, no. 8. — P. 1790–1799.
191. Liebman J. F., Allen L. C. Bonding in rare gas diatomic ions containing nitrogen or oxygen // *Int. J. Mass Spectrom.* — 1971. — Vol. 7, no. 1. — P. 27–31.
192. Davidson E. The world of quantum chemistry // Daudel, R., Pullmann, B.(eds.). — 1974. — P. 17.
193. Helium bonding in singly and doubly charged first-row diatomic cations HeXⁿ⁺ (X = Li-Ne; n = 1,2) / Frenking G., Koch W., Cremer D., Gauss J., and Liebman J. F. // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93, no. 9. — P. 3397–3410.
194. Пупышев А., Суриков В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. — С. 276.