

Термодинамические функции ионов аргидов ванадия и кобальта

М.А. Мальцев^{1,2}, А.М. Куликов², И.В. Морозов^{2,1}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Объединенный институт высоких температур

Положительно заряженные ионы 3d металлов и соединения с аргонном (ионы аргидов металлов, MAr⁺) играют большую роль в плазменных масс-спектрометрах (inductively coupled plasma-mass spectrometry), использующих аргон как источник плазмы. Термодинамические свойства этих соединений необходимы как для прогнозирования интенсивности их ионных токов при анализе масс-спектров, так и для моделирования процессов, протекающих в плазменных масс-спектрометрах [1]. Однако их термодинамические свойства на данный момент подробно не изучены и данные о статистических суммах не представлены в литературе. По этой причине задача о расчете термодинамических функций соединений аргона с ионами металлов представляет не только практическую пользу, но и имеет фундаментальное значение.

Вычисление колебательно-вращательной статистической суммы электронного состояния иона аргиды металла не является тривиальной задачей по следующим причинам: а) практически полного отсутствия экспериментальных данных о молекулярных постоянных этих соединений; б) небольшой энергии диссоциации по сравнению с требуемыми температурами. Основным источником данных для расчета статистической суммы являются неэмпирические квантово-механические расчеты основных спектроскопических параметров – R_e (межъядерное расстояние в минимуме потенциальной кривой), D_e (энергия диссоциации), W_e (колебательная постоянная, соответствующая кривизне потенциальной кривой в минимуме). Малая энергия диссоциации не позволяет использовать приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор», широко используемое для состояний с глубокой потенциальной кривой.

Для вычисления колебательно-вращательной статистической суммы основных состояний иона аргиды ванадия VAr⁺ и иона аргиды кобальта CoAr⁺ были выбраны две модели потенциала:

- 1) Потенциал Морзе, который обычно используется для описания ковалентных связей в молекуле

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

- 2) Модельный потенциал, учитывающий электростатическое взаимодействие иона металла и атома инертного газа [2]

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

Где Z – эффективный заряд A^+ иона, α_{Rg} , α_{RgO} , α_{RgO} – дипольная, квадрупольная и октопольная поляризуемости Rg атома, B_{Rg} (отрицательная величина) – более высокого порядка диполь-квадрупольная поляризуемость Rg атома, γ – более высокого порядка «вторая дипольная гиперполяризуемость» Rg атома, C_6 и C_8 – коэффициенты, представляющие первый (диполь/индуцированный диполь) и второй (диполь-индуцированный квадруполь, квадруполь/индуцированный диполь) члены в дисперсии взаимодействия [3]. Z , A и b – подстраиваемые параметры, обеспечивающие соответствие потенциала принятым теоретическим или экспериментальным значениям R_e , D_e , W_e .

Для расчета статистических сумм по заданным потенциальным кривым нами была разработана программа Partition Function, которая использует стороннюю программу Level 8.2 [4]. С помощью данного пакета программ нами были рассчитаны статистические суммы не только основных состояний данных соединений, но и 15 Ω -состояний, которые коррелируют с спин-орбитальной компонентой основного терма VAr⁺ и 12 Ω -состояний, которые коррелируют с спин-орбитальной компонентой основного терма CoAr⁺. Потенциальные кривые Ω -состояний были

получены с использованием теоретических данных о ΔS – состояниях из [5] и экспериментальных данных об энергии диссоциации и значениях R_e : для VAr^+ , $\Omega = 0$, [2,6]; для $CoAr^+$, $\Omega = 3$, [2,7]. Используя полученные данные по статистическим функциям были рассчитаны внутренние статистические суммы для VAr^+ и $CoAr^+$.

Установлено, что потенциал (2), учитывающий электростатическое взаимодействие иона ванадия V^+ и атома аргона, дает не значительно большую колебательно-вращательную статистическую сумму по сравнению с потенциалом Морзе при одинаковых значениях R_e , D_e , W_e .

По полученным статистическим суммам были рассчитаны термодинамические функции данных соединений в диапазоне температур от 298 К до 10 000 К.

В данный момент проводится аналогичный расчет термодинамических функций для других соединений, включающих аргон, в частности, ионов аргидов металлов, необходимых для понимания процессов, происходящих в плазменной масс-спектрометрии.

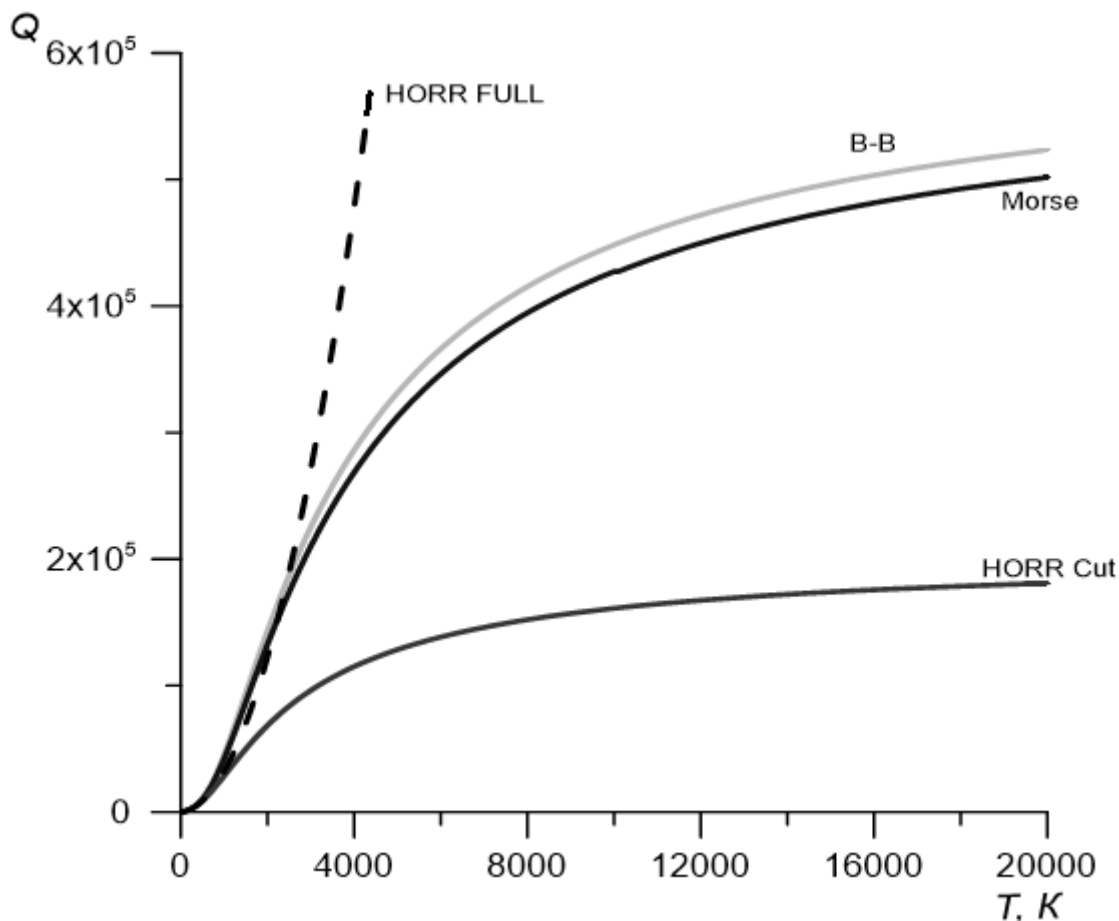


Рис. 1 Колебательно вращательная статистическая сумма для различных потенциальных кривых

Литература

- [1] Witte T.M., Houk R.S. Metal argide (MAr^+) ions are lost during ion extraction in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 2004. V. 69, P. 25-31
- [2] Bellert D., Breckenridge W.H. Bonding in Ground-State and Excited-State A^+Rg van der Waals Ions ($A = \text{Atom}$, $Rg = \text{Rare-Gas Atom}$): A Model-Potential Analysis // *Chem. Rev.* 2002. V. 102, P. 1595-1622
- [3] Koutselos A.D., Mason E.A. Correlation and prediction of dispersion coefficients for isoelectronic systems // *The Journal of Chemical Physics*. 1986. V. 85, P. 2154-2160
- [4] Le Roy R.J., Level 8.2: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663 (2014); see <http://leroy.uwaterloo.ca/programs/>.
- [5] Partridge H., Bauschlicher C., Charles W. Theoretical Study of the Low-Lying States of $TiHe^+$, $TiNe^+$, $TiAr^+$, VAr^+ , $CrHe^+$, $CrAr^+$, $FeHe^+$, $FeAr^+$, $CoHe^+$, and $CoAr^+$ // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. V. 98, P. 2301-2306
- [6] Hayes T., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P.J. The bond length of VAr^+ // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287, P. 22-28
- [7] Asher R.L., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P.J. The ground state of $CoAr^+$ // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 227, P. 277-282