

Колебательно-вращательная статистическая сумма основного состояния иона аргиды ванадия

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

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Объединенный институт высоких температур

Настоящая работа выполнена в рамках первого этапа работ по вычислению статистических сумм и термодинамических функций ионов ARg^+ (A – атом переходного металла, Rg – атом инертного газа). Данные о статистических суммах и термодинамических функциях этих соединений в литературе отсутствуют. Между тем эти соединения присутствуют в масс-спектрах, полученных в плазменных масс-спектрометрах (laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry), и их термодинамические свойства нужны как для прогнозирования интенсивности их ионных токов при анализе масс-спектров (поскольку могут интерферировать со следами более тяжелых примесей), так и для моделирования самих процессов, протекающих в плазменных масс-спектрометрах [1].

Вычисление колебательно-вращательной статистической суммы электронного состояния иона аргиды металла не является тривиальной задачей из-за: 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. И, как будет показано ниже, аппроксимация потенциала кривой Морзе также может приводить к большим неточностям.

Для вычисления колебательно-вращательной статистической суммы состояния $X^5\Sigma^+$ иона аргиды ванадия VAr^+ мы приняли модельный потенциал типа (1), учитывающий электростатическое взаимодействие иона металла и атома инертного газа [2]:

$$V(R) = -\frac{\alpha_{Rg} Z^2}{2R^4} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{\alpha_{RgO} Z^2}{2R^6} + \frac{B_{Rg} Z^3}{2R^7} - \frac{\alpha_{RgO} Z^2}{2R^8} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{\gamma Z^4}{24R^8} + Ae^{-bR}, \quad (1)$$

где Z – эффективный заряд A^+ иона, α_{Rg} , α_{RgQ} , α_{RgO} – дипольная, квадрупольная и октопольная поляризуемости, V_{Rg} – диполь-квадрупольная поляризуемость более высокого порядка атома Rg , γ – «вторая дипольная гиперполяризуемость» более высокого порядка атома Rg , 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 .

С использованием программы Level 8.2 [4] мы провели расчет энергий всех колебательно-вращательных уровней потенциала (1) и рассчитали значения колебательно-вращательной статистической суммы в диапазоне температур до 10000К:

$$Q_{\text{vib-rot}} = \sum_{v,J} [(2J+1)e^{-E(v,J)/kT}]. \quad (2)$$

Аналогичный расчет колебательно-вращательной статистической суммы был проведен для потенциальной кривой Морзе с теми же значениями параметров R_e , D_e , W_e . Установлено, что потенциал (1), учитывающий электростатическое взаимодействие иона ванадия V^+ и атома аргона, дает значительно большую колебательно-вращательную статистическую сумму по сравнению с потенциалом Морзе при одинаковых значениях R_e , D_e , W_e . Результаты настоящей работы будут использованы в расчете термодинамических функций $VAr^+(\text{газ})$.

Литература

- [1] *Travis M. Witte, R.S. Houk* Metal argide (MAr^+) ions are lost during ion extraction in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. - *Spectrochimica Acta Part B* – 2004 - № 69. – С. 25-31.
- [2] *D. Bellert, W.H. Breckenridge* 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 - № 102 – С. 1595-1622.
- [3] *A.D. Koutselos, E.A. Mason* Correlation and prediction of dispersion coefficients for isoelectronic systems. - *The Journal of Chemical Physics* – 1986 - № 85 – С. 2154-2160.
- [4] *R.J. Le Roy*, 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/>.