

УДК 539.194

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$ © 2019 г. М. А. Мальцев<sup>1, 2, \*</sup>, И. В. Морозов<sup>1, 2</sup>, Е. Л. Осина<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Москва, Россия

\*E-mail: maksim.malcev@phystech.edu

Поступила в редакцию 27.07.2018 г.

После доработки 09.09.2018 г.

Принята к публикации 10.10.2018 г.

Для  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$  проведен анализ потенциалов межатомного взаимодействия, на основе которого рассчитаны колебательно-вращательные статистические суммы и термодинамические функции указанных молекул в диапазоне температур 298.15–7000 К. Результаты расчетов внесены в базу данных ИВТАНТЕРМО.

DOI: 10.1134/S0040364419020121

## ВВЕДЕНИЕ

Данное исследование является продолжением серии работ [1, 2] по расчету термодинамических функций двухатомных молекул с атомом аргона (аргидов). Аргиды представляют большой интерес в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП) [3], так как перекрывают сигналы от исследуемых соединений. Например, сигналы  $^{40}\text{ArH}^+$  и  $^{39}\text{ArH}^+$  перекрывают сигналы изотопов  $^{39}\text{K}^+$  и  $^{40}\text{K}^+$ . В связи с этим информация об этих молекулах и их концентрациях в плазме позволяет увеличить точность масс-спектрального анализа.

Для количественной оценки концентраций аргидов в равновесной ИСП необходимы данные об их термодинамических свойствах. Ранее в [1, 2] был проведен анализ литературных данных о потенциалах межатомного взаимодействия для молекул  $\text{ArCo}^+$ ,  $\text{ArV}^+$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}_2^+$  и рассчитаны термодинамические функции в диапазоне температур от 298 до 10000 К. В данной статье анализируются имеющиеся в литературе данные о потенциалах межатомного взаимодействия молекул  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$ . Далее, следуя методике [1], рассчитаны их термодинамические функции. Поскольку информация о молекулярных постоянных для этих молекул ограничена, в качестве исходных данных использовались полуэмпирические потенциалы взаимодействия и данные квантово-химических расчетов.

## ГИДРИД АРГОНА

Молекула гидрида аргона относится к так называемым ридберговским молекулам. Данный вид молекул имеет слабосвязанное основное и

устойчивые возбужденные электронные состояния. Энергия диссоциации  $\text{ArH}$  составляет всего  $44 \text{ см}^{-1}$  [4].

Молекула  $\text{ArH}$  в основном электронном состоянии  $X^2\Sigma^+$  изучена экспериментально в работах [5, 6]. 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 [7–13], в которых определены колебательные термы, вращательные постоянные и константы тонкой структуры.

Теоретическое исследование  $\text{ArH}$  в основном электронном состоянии выполнено в [14, 15]. Расчет высокого уровня энергий межатомного взаимодействия для основного и 13 ридберговских состояний проведен в [4] методом MR-AQCC. Результаты расчета представлены в виде набора значений потенциала без аппроксимации их гладкими теоретическими кривыми. Полученные авторами значения энергии диссоциации  $D_e = 44 \text{ см}^{-1}$  и равновесного межъядерного расстояния  $r_e = 3.7 \text{ \AA}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными [6–8].

В настоящей работе выполнен расчет внутренней статистической суммы  $\text{ArH}$  только для основного состояния, значения потенциальной энергии которого были взяты из [4] и интерполированы с помощью сплайнов. Возбужденные состояния при расчете термодинамических функций не учитывались, так как энергия первого возбужденного состояния высока ( $49711 \text{ см}^{-1}$ ) [4], и в выбран-

ном диапазоне температур эти состояния не дают существенного вклада в статистическую сумму.

### ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ИОН ГИДРИДА АРГОНА

Ион  $\text{AgH}^+$  изучен более полно, чем молекула  $\text{AgH}$ , так как в основном электронном состоянии является стабильной молекулой с энергией диссоциации  $32460 \text{ см}^{-1}$  [16], поэтому его гораздо проще обнаружить и исследовать экспериментально, чем рассмотренную выше ридберговскую молекулу  $\text{AgH}$ .

Для основного состояния  $\text{AgH}^+ X^1\Sigma^+$  в [17] методом MP4(SDQ) получена потенциальная кривая межатомного взаимодействия, а также рассчитан ряд молекулярных постоянных. В 2002 г. опубликован обзор [18], в котором представлены все имевшиеся на тот момент результаты исследований  $\text{AgH}^+$ , а также сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, демонстрирующее хорошее согласие рассчитанных значений молекулярных постоянных с экспериментальными.

В 2014 г. экспериментально исследованы ИК-спектры поглощения высокого разрешения [19]. Эти данные позволили в 2016 г. получить эмпирический потенциал межатомного взаимодействия для основного состояния  $\text{AgH}^+$  [16]. Авторы использовали 458 спектральных переходов шести изотопов иона  $\text{AgH}^+$  с уровней с колебательными квантовыми числами  $v \leq 7$  из [19]. Далее была проведена аппроксимация этих данных методом наименьших квадратов для получения модельного потенциала в виде модифицированного потенциала Морзе MLR3

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

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

$$u_{\text{LR}}(r) = D_4^{\text{ind}}(r) \frac{C_4^{\text{ind}}}{r^4} + D_6^{\text{ind}}(r) \frac{C_6^{\text{ind}}}{r^6} + D_8^{\text{ind}}(r) \frac{C_8^{\text{ind}}}{r^8}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{MLR3}}(r) &= [1 - y_m(r, r_{\text{ref}})] \times \\ &\times \sum_{k=0}^N \phi_k y_q^k(r, r_{\text{ref}}) + y_m(r, r_{\text{ref}}) \phi(\infty), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} y_p(r, r_e) &= \left( \frac{r^p - r_e^p}{r^p + r_e^p} \right), \quad y_m(r, r_{\text{ref}}) = \left( \frac{r^m - r_{\text{ref}}^m}{r^m + r_{\text{ref}}^m} \right), \\ y_q(r, r_{\text{ref}}) &= \left( \frac{r^q - r_{\text{ref}}^q}{r^q + r_{\text{ref}}^q} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\phi(\infty) = \ln \left( \frac{2D_e}{u_{\text{LR}}(r_e)} \right), \quad (5)$$

$$D_n^{\text{ind}} = \exp[-\exp(d_1 - d_2 r)].$$

Для основного состояния энергия диссоциации составила  $D_e = 32460 \text{ см}^{-1}$ , равновесное расстояние  $r_e = 1.2803118 \text{ \AA}$ , другие параметры потенциала (1)–(5) приведены в [16]. Наиболее точный теоретический расчет основного электронного состояния  $\text{AgH}^+$  проведен в [20]. Авторы этой работы использовали метод связанных кластеров MR-AQCC для получения кривых потенциальной энергии основного и возбужденных электронных состояний. Энергия первого связывающего возбужденного состояния оказалась более  $87000 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет учитывать только основное состояние для расчетов термодинамических функций. Сравнение данных теоретического расчета [20] и результатов аппроксимации экспериментальных данных [19], проведенное в [16], показало хорошее совпадение потенциала (1)–(5) с результатами расчетов [20] в области низких энергий ( $\sim 20000 \text{ см}^{-1}$ ) и наличие различий при более высоких значениях энергий. Следует отметить, что величина энергии диссоциации, рассчитанная в [20] и [16], выше экспериментального значения [21], использованного в [16], на  $1336$  и  $932 \text{ см}^{-1}$  соответственно. В связи с этим авторы [16] не исключают необходимости нового экспериментального измерения предела диссоциации основного состояния  $\text{AgH}^+$ .

В настоящей работе для расчета статической суммы используется потенциал (1)–(5), так как в [20] рассчитанные значения потенциальной энергии не аппроксимированы и показаны только в виде рисунка. Результаты [16] достаточно надежны, о чем свидетельствует прекрасное согласие частот вращательных переходов  $J = 1-0$ , полученных в прецизионном исследовании вращательных спектров [22] и рассчитанных в [16]. Расхождение составляет  $0.022$  и  $0.006 \text{ МГц}$  для изотопов  $^{36}\text{AgH}$  и  $^{38}\text{AgH}$  соответственно.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $\text{AgH}^+$ и $\text{AgH}$

Внутренние статистические суммы молекул  $\text{AgH}$  и  $\text{AgH}^+$  рассчитаны путем суммирования:

$$Q_{\text{int}} = \sum_{i=1} \left[ Q_{\text{vib-rot}}^i \exp \left( -\frac{E_{0,0}^i - E_{0,0}^1}{kT} \right) \right],$$

где  $i$  – номер электронного состояния;  $E_{0,0}^i$ ,  $E_{0,0}^1$  – нулевые колебательные уровни для  $i$ -го и основного электронных состояний. Для  $\text{AgH}$  и  $\text{AgH}^+$  учтено только основное состояние. Расчеты термодинамических функций проведены в интерва-

**Таблица 1.** Коэффициенты полиномов (6) для  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$  при 298.15–7000 К

$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3 \times 10^{-4}$	$\varphi_4 \times 10^{-1}$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_7$
$\text{ArH}^+$						
254.6534	27.16851	0.02150	-0.2034155	30.10366	-13.83291	2.321375
$\text{ArH}$						
256.4483	22.23837	0.05175	-0.5511001	-1.113269	0.5615111	-0.113979

**Таблица 2.** Термодинамические функции  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$

T, К	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
	Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>			кДж моль <sup>-1</sup>	Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>			кДж моль <sup>-1</sup>
	$\text{ArH}^+$				$\text{ArH}$			
298.15	28.895	159.422	188.142	8.564	22.187	176.455	200.498	7.1719
1000	32.388	194.767	224.879	30.113	22.049	204.586	227.274	22.689
2000	36.113	216.312	248.552	64.4803	21.917	220.180	242.514	44.667
3000	38.513	229.724	263.690	101.8967	21.837	229.204	251.384	66.5398

ле температур 298.15–7000 К. Полученные из статистической суммы зависимости приведенной энергии Гиббса от температуры аппроксимированы функциями [23, 24], традиционно используемыми в базе данных ИВТАНТЕРМО [25]:

$$\Phi^\circ(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln X + \varphi_3 X^{-2} + \varphi_4 X^{-1} + \varphi_5 X + \varphi_6 X^2 + \varphi_7 X^3, \quad (6)$$

где  $X = T \times 10^{-4}$ . Полученные коэффициенты (6) приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены значения основных термодинамических функций при некоторых температурах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставлены различные варианты модельных потенциалов межатомного взаимодействия в молекулах  $\text{ArH}^+$  и  $\text{ArH}$ , полученные на основе данных квантово-химических расчетов. Впервые рассчитаны зависимости основных термодинамических функций от температуры. Результаты расчетов представлены в форме аппроксимационных полиномов, используемых в базе данных ИВТАНТЕРМО. При расчете термодинамических функций обеих молекул учитывались только их основные состояния.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maltsev M.A., Kulikov A.N., Morozov I.V.* Thermodynamic Properties of Vanadium and Cobalt Argide Ions,  $\text{VAr}^+$  and  $\text{CoAr}^+$  // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. P. 012023.
2. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства димеров аргона  $\text{Ar}_2^+$  и  $\text{Ar}_2$  // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 1. С. 42.
3. *Черноожкин С.М., Сапрыкин А.И.* Применение лазерной абляции для анализа твердых образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Масс-спектрометрия.* 2012. Т. 9. С. 157.
4. *Kirrander A., Child M.S., Stolyarov A.V.* Ab Initio and Quantum-defect Calculations for the Rydberg State of  $\text{ArH}$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 247.
5. *Bickes R.W., Lantzsch B., Toennies J.P., Walaschewski K.* 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 // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1973. V. 55. P. 167.
6. *Toennies J.P., 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  $\text{H}_2$ –Ar, Kr, and Xe // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 614.
7. *Johns J.W.* A Spectrum of Neutral Argon Hydride // *J. Mol. Spectrosc.* 1970. V. 36. P. 488.
8. *Lipson R.H.* Spectra of Rare Gas Hydrides // *Mol. Phys.* 1988. V. 65. P. 1217.
9. *Dabrowski I., DiLonardo G., Herzberg G., Johns J.W.C., Sadovskii D.A., Vervloet M.* Spectra of the Rare Gas Hydrides. IV. Three New Bands of Argon Deuteride Involving a Low-lying “p” Rydberg State // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 7093.
10. *Dabrowski I., Tokaryk D.W., Vervloet M., Watson J.K.G.* New Rydberg–Rydberg Transitions of the  $\text{ArH}$  and  $\text{ArD}$  Molecules. I. Emission from *np* States of  $\text{ArD}$  // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 8245.
11. *Dabrowski I., Tokaryk D.W., Vervloet M., Watson J.K.G.* New Rydberg–Rydberg Transitions of the  $\text{ArH}$  and

- ArD Molecules. II. Emission from  $nd$  and  $ns$  States to the  $4p$  State // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 189. P. 95.
12. *Dabrowski I., Tokaryk D.W., Vervloet M., Watson J.K.G.* New Rydberg–Rydberg Transitions of the ArH and ArD Molecules. III. Emission from the  $4f$  Complexes // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 189. P. 110.
  13. *Nowlan C.R., Tokaryk D.W., Watson J.K.G.* Observation of the  $4f$ – $3d$  Transition of the ArH Molecule // *Can. J. Phys.* 2001. V. 79. P. 189.
  14. *Wagner A.F., Das W.G., Wahl A.C.* Calculated Long-range Interactions and Low Energy Scattering of Ar–H // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. Iss. 5. P. 1885.
  15. *Tang K.T., Toennies J.P.* A Combining Calculation of the van der Waals Potentials of the Rare-Gas Hydrides // *Chem. Phys.* 1991. V. 156. P. 413.
  16. *Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G.* Accurate Internuclear Potential Energy Functions for the Ground Electronic States of  $\text{NeH}^+$ , and  $\text{ArH}^+$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 330. P. 63.
  17. *Schutte C.J.H.* An *ab Initio* Molecular Orbital Study of the Argon Hydride Molecule-ions,  $\text{ArH}^+$  and  $\text{ArD}^+$ , 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  $X^1\Sigma^+$  Ground State of the  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , and  $^{40}\text{Ar}^2\text{D}^+$  Molecule-ions // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 345. Iss. 5–6. P. 525.
  18. *Schutte C.J.H.* An *ab Initio* Molecular Orbital Study of the Argon Hydride Molecule-ions,  $\text{ArH}^+$  and  $\text{ArD}^+$ , at the MP4(SDQ)/6-311++G(3df, 3dp) Level. III. A Study of Some Physical Properties of  $\text{ArH}^+$ , Compared with Those of  $\text{HeH}^+$ ,  $\text{NeH}^+$ , and  $\text{KrH}^+$ , and the Diatomic van der Waals Molecules  $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ , and  $\text{Kr}_2$  // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. Iss. 5–6. P. 389.
  19. *Cueto M., Cernicharo J., Barlow M.J., Swinyard B.M., Herrero V.J., Tanarro I., Domenech J.L.* New Accurate Measurement of  $^{36}\text{ArH}^+$  and  $^{38}\text{ArH}^+$  Ro-vibrational Transitions by High Resolution IR Absorption Spectroscopy // *Astrophys. J. Lett.* 2014. V. 783. L5.
  20. *Stolyarov A.V., Child M.S.* Theoretical Study of the  $\text{ArH}^+$  Electronic States // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 2259.
  21. *Hotop H., Roth T.E., Ruf M.-W., Yench A.J.* Diatomic Potential Well Depths from Analyses of High-resolution Electron Energy Spectra for Autoionizing Collision Complexes // *Theor. Chem. Acc.* 1998. V. 100. P. 36.
  22. *Bizocchi L., Dore L., Esposti C.D., Tamassia F.* First Laboratory Measurement of the  $J = 1$ – $0$  Transition of  $^{36}\text{ArH}^+$  and  $^{38}\text{ArH}^+$ : New, Improved Rest Frequencies for Astronomical Searches // *Astrophys. J. Lett.* 2016. V. 820. L26.
  23. *Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. / Под ред. Глушко В.П. Т. IV. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1982.
  24. *Осина Е.Л.* Термодинамические функции молекул оксидов германия в газовой фазе:  $\text{GeO}_2(\text{г})$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_2(\text{г})$ ,  $\text{Ge}_3\text{O}_3(\text{г})$  // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
  25. *Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R., Lomonosov I.V., Minakov D.V., Morozov I.V., Sineva M.A., Smirnov V.N.* The IVTANTHERMO-online Database for Thermodynamic Properties of Individual Substances with Web Interface // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012120.