

На правах рукописи

Мальцев Максим Александрович

**ДВУХАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АРГОНА В
РАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПЛАЗМЕ**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук.

Научный руководитель: **Морозов Игорь Владимирович**
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией теплофизических баз данных
ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН

Официальные оппоненты: **Пазюк Елена Александровна**
доктор физико-математических наук, профессор, заместитель заведующего кафедры физической химии
ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет

Лопатин Сергей Игоревич
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Ивановский государственный химико-технологический университет"

Защита состоится на заседании диссертационного совета _____

С диссертацией можно ознакомиться _____

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Общая характеристика работы

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, которое наличие фоновых ионов может

оказать 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 здесь является термодинамическое моделирование, основанное на поиске минимума энергии Гиббса или максимума энтропии термодинамической системы. Термодинамическое моделирование позволяют 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. Поэтому применение мультуреференсных методов, существенно повышающих точность расчета, в особенности при рассмотрении возбужденных состояний электронов, будет оправданным.

На данный момент сведения о применении мультуреференсных 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 и информационная система ИВТАНТЕРМО, развиваемая в ОИВТ РАН [3]. 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 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 двухатомных соединений с аргоном;
- 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 зависимость термодинамических функций от температуры. 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.

Теоретическая и практическая значимость. Создание программы и алгоритма для расчета термодинамических функций на основе межатомных потенциалов взаимодействия имеет методическую и теоретическую значимость, в частности для оценки применимости современных методов квантовой химии для расчета термодинамических свойств двухатомных молекул в газовой фазе “из первых принципов”, то есть без использования экспериментальных данных. Проведенный на основе разработанной методики расчет концентраций фоновых аргидных ионов, которые образуются в ионных источниках современных масс-спектрометров, имеет практическое значение для повышения точности результатов анализа, диагностики экспериментального оборудования и определения путей уменьшения влияния аргидных фоновых ионов на результаты измерений. Кроме того, накопление данных о температурных зависимостях термодинамических функций двухатомных соединений аргона позволяет расширить и уточнить существующие термодинамические базы данных, используемые для моделирования состава химически реагирующих смесей в широком спектре технологических и природных процессов. Результаты, изложенные в диссертации, могут быть использованы для фундаментальных исследований в области физики низкотемпературной плазмы, газовых разрядов и в связанных с ними областях.

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 и 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 пучков 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 свойства 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 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 137 страниц, из них 120 страницы текста, включая 30 рисунков. Библиография включает 180 наименований на 17 страницах.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

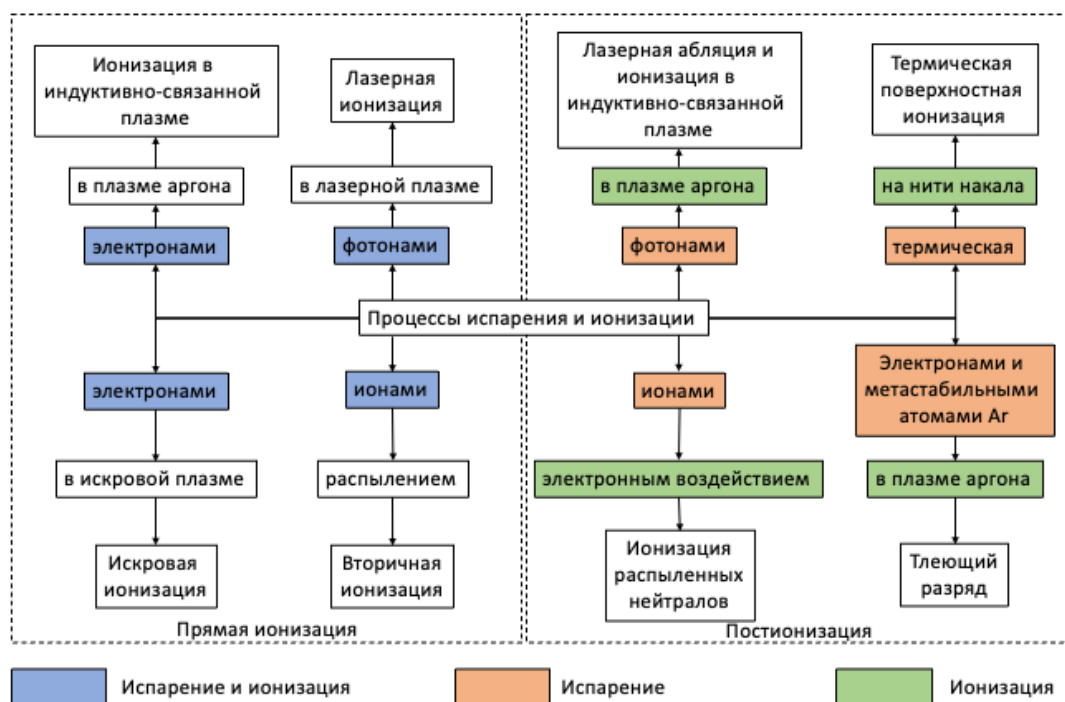


Рис. 1. Источники ионов в неорганической масс-спектрометрии и их классификация по характеру процессов испарения и ионизации.

В первой главе проводится обзор литературных данных по основным методам масс-спектрометрии, теоретическим способам оценки равновесного состава плазмы, а также методам квантовой химии, которые позволяют изучать электронную структуру молекул.

Одна из задач данной работы — определение влияния двухатомных соединений аргона в плазме на масс-спектрометрические исследования, поэтому в обзоре большое внимание уделяется описанию современных методов масс-спектрометрии. Масс-спектрометрия — это высокоточный метод анализа, с помощью которого можно определять концентрацию элементов, основываясь на физических свойствах атомных ядер. С помощью этого метода можно анализировать малые объемы образца, что позволяет, в частности, наблюдать двухатомные соединения аргона. Ионный источник — ключевая часть масс-спектрометра, обеспечивающая ионизацию проб из различных состояний. Неорганическая масс-спектрометрия использует источники ионов, основанные на процессах испарения и ионизации, таких как искровой разряд, тлеющий разряд, лазер и индуктивно-связанная плазма (рисунок 1). В тексте первой главы отдельное внимание уделяется рассмотрению таких распространенных ионных источников как индуктивно-связанная плазма (ИСП) [4–7] и тлеющий разряд [8].

Среди методов теоретического расчета концентраций аргидов в низкотем-

пературной плазме важное значение имеет термодинамическое моделирование, основанное на предположении о локальном равновесии в плазме [9]. При невысоких давлениях в этих расчетах обычно используются модели идеального газа и растворов. В большинстве случаев такая модель адекватно описывает процессы в указанных выше типах плазмы. Для использования данного подхода необходимы температурные зависимости термодинамических функций всех компонентов плазмы.

В первой главе описаны способы расчета термодинамических свойств индивидуальных веществ с использованием экспериментальных значений молекулярных постоянных [10]. В том случае, когда достоверных данных о молекулярных постоянных недостаточно, необходимо производить квантово-химический расчет для определения потенциальной кривой межатомного взаимодействия. В случае двухатомных соединений аргона для расчета потенциальной кривой межатомного взаимодействия важно учитывать электронную корреляцию.

Существует три основных метода расчета электронной корреляции: метод конфигурационного взаимодействия (CI) [11], теория возмущений многих тел (МВРТ) [12] и метод связанных кластеров (СС) [13]. В тексте первой главы приводится подробное описание и сопоставление этих методов, позволяющих рассчитать потенциальную кривую межатомного взаимодействия. Кроме этого, в тексте диссертации присутствует описание различных способов расчета возбужденных электронных состояний, мультиреференсных методов и поправок на спин-орбитальное взаимодействие. Расчет возбужденных состояний играет важную роль для описания колебательно-вращательного движения аргидов при температурах до 10^4 К, которые могут быть достигнуты в плазме газового разряда.

На основе проведенного анализа делается вывод, что для адекватного и точного описания электронной структуры соединений с инертными газами хорошо себя зарекомендовали методы, основанные на конфигурационном взаимодействии. Однако использование этих методов на данный момент ограничено небольшим набором двухатомных соединений аргона. Как следствие нехватки информации об энергетической структуре, ни для одного из рассматриваемых в имеющихся литературных источниках соединений не было обнаружено сведений о термодинамических функциях, полученных на основе квантово-химических расчетов, которые были бы пригодны для использования в термодинамическом моделировании.

Во второй главе подробно описан метод расчета термодинамических свойств двухатомных соединений аргона.

Первым этапом разработанной методики является квантово-химический расчет поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для выбранного соединения. В качестве примера был рассмотрен нитрид аргона (ArN^+), моделирование которого выполнено методом MRCISD(+Q).

Предварительные расчеты показали, что для получения точной кривой диссоциации без нефизических колебаний необходимо включение в корреляцию всех электронов, особенно тех, которых не являются валентными. Чтобы достичь этого, необходимо в базисный набор включать функции, которые учитывали бы вза-

имодействие близких к ядру электронов с валентными электронами. Кроме того, кривые диссоциации предполагают исследование областей с большим межъядерным расстоянием. В таком случае появляется необходимость дополнить базисный набор диффузными функциями. Корреляционно-согласованные базисные наборы, разработанные Даннингом и коллегами [14] хорошо подходят к представленным условиям. С целью достичь компромисс 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.

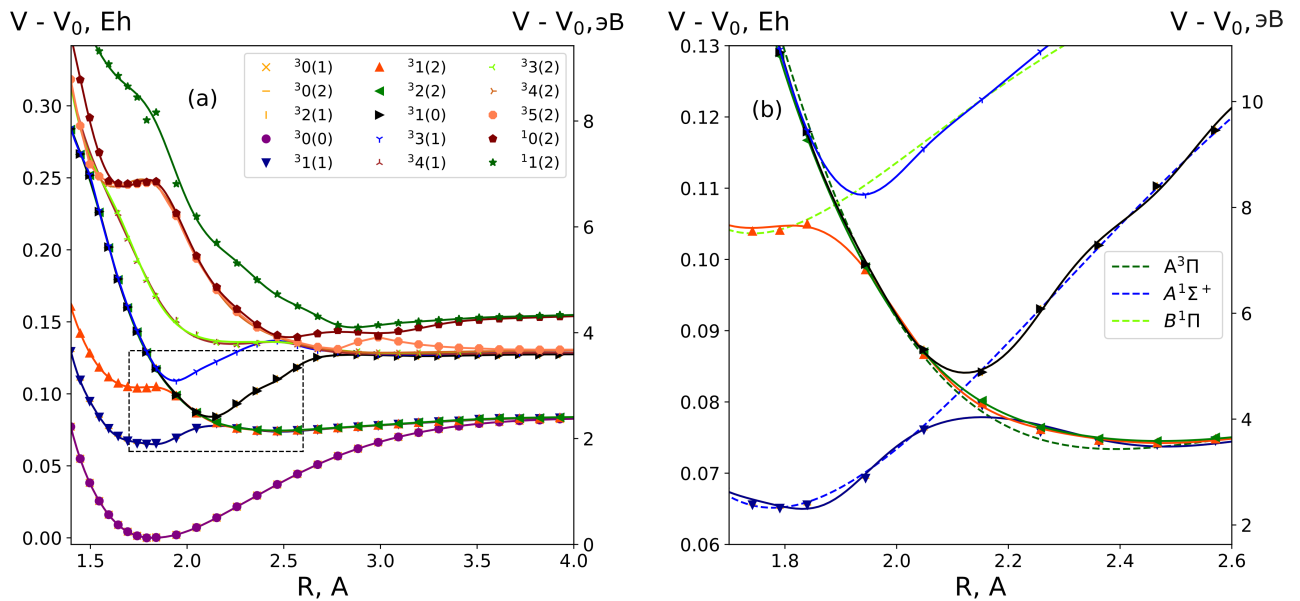


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии от межъядерного расстояния для основного и возбужденных состояний ArN^+ с учетом спин-спинового и спин-орбитального взаимодействий: точки — расчет методом MRCISD(+Q), сплошные линии — аппроксимация. На рисунке (б) представлена выделенная область рисунка (а) в большем масштабе, где пунктирными линиями показаны результаты расчетов без учета спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий.

С учетом поправок для спин-орбитального расщепления, были получены 15 кривых электронного потенциала (рисунок 2). На рисунке 2(б) показано, 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 распадается на $\text{Ar}(^1\text{S})$ и $\text{N}(^3\text{P}_0)$.

Чтобы провести дальнейший расчет колебательно-вращательного спектра, полученную ППЭ необходимо аппроксимировать заранее выбранной функцией. На данный момент существует большое количество различных моделей потенциалов межъядерного взаимодействия для аппроксимации данных квантово-химиче-

ских расчетов. Отдельное внимание в тексте диссертации уделяется рассмотрению самых распространенных из этих моделей, которые применимы для описания взаимодействия в двухатомных соединениях аргона.

Для того, чтобы определить как форма модельного потенциала межатомного взаимодействия влияет на расчет термодинамических функций, было проведено сравнение широко используемых моделей на примере основного состояния VAr^+ . На рисунке 3 представлены результаты расчета колебательно-вращательной статистической суммы для основного состояния VAr^+ при использовании модели “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”, потенциала Морзе [15] и потенциала, предложенного в [16]. На рисунке продемонстрировано, что использование наиболее распространенного приближения “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” приводит к большой погрешности. Однако результаты для модели потенциальной энергии взаимодействия, предложенной в [16], и для потенциала Морзе [15] отличаются не более, чем на 5 – 10% при всех температурах. Если такая погрешность расчетов допустима, вполне приемлемым является использование потенциала Морзе.

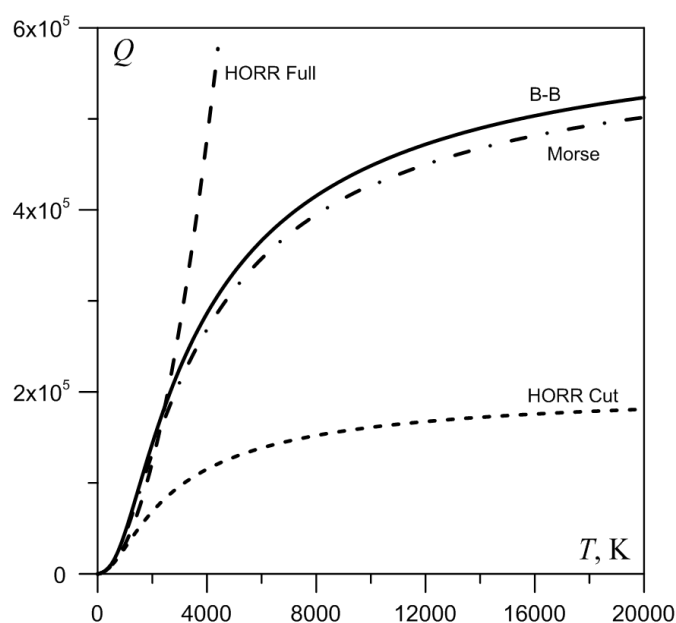


Рис. 3. Статистические суммы основного состояния VAr^+ , полученные с помощью различных потенциалов взаимодействия “HORR Full” – приближение “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”, “HORR Cut” – аналогичный потенциал, в котором учтены только уровни энергии до энергии диссоциации, “B-B” – электростатический потенциал [16], “Morse” – потенциал Морзе.

В некоторых случаях потенциальная кривая межатомного взаимодействия имеет более одного экстремума. Это связано с тем, что, как показано выше, 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 первоначальную кривую.

чальные данные. В таких случаях рекомендуется использовать потенциалы, которые содержали бы большее количество варьируемых параметров. Среди таких потенциалов были выделены предложенные в работах [17] и [18].

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Psi_{v,J}(r)}{dr^2} + V_J(r) \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J}(r), \quad (1)$$

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

где v — колебательное вращательное число, J — вращательное квантовое число, а μ — приведенная масса двухатомной молекулы. Данный вычислительный алгоритм был реализован на основе программы LEVEL [19]. Во второй главе рассмотрены ключевые особенности использования этой программы для расчета молекулярных постоянных и энергетического спектра. Отдельно отмечается, что программа позволяет рассчитывать времена жизни квазисвязанных уровней, которые могут вносить заметный вклад в статистическую сумму аргидов.

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

$$Q_{\text{int}} = \sum_{v,J,i} p_{J,i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right), \quad (3)$$

$$p_{J,i} = (2J+1)g_i, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{v,J,i} = E_{v,J,i} - E_{0,0,1}, \quad (5)$$

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:

$$\bar{Q}_{\text{int}} = T \frac{\partial Q_{\text{int}}}{\partial T} = \sum_{v,J,i} p_{J,i} \left(\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right), \quad (6)$$

$$\bar{\bar{Q}}_{\text{int}} = T^2 \frac{\partial^2 Q_{\text{int}}}{\partial T^2} = \sum_{v,J,i} p_{J,i} \left(\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,J,i}}{kT}\right). \quad (7)$$

При таком расчете термодинамических функций информация о термодинамических свойствах индивидуального вещества представляется как набор точек для различных температур. В данном виде функции неудобно использовать в термодинамическом моделировании, так как для решения конечных задач необходимо интегрировать и дифференцировать данные функции, а также в некоторых

случаях иметь информацию для температур, которые не входят в исходный диапазон. Чтобы решить эту проблему полученные функции также необходимо аппроксимировать гладкой кривой. В качестве функций аппроксимации были выбраны полиномы, традиционно используемые в справочнике [10] и термодинамической базе данных ИВТАНТЕРМО [3, 20]:

$$\Phi^\circ(T) = \phi_1 + \phi_2 \ln X + \phi_3 X^{-2} + \phi_4 X^{-1} + \phi_5 X + \phi_6 X^2 + \phi_7 X^3, \quad (8)$$

где Φ° — приведенная энергия Гиббса, $X = T \times 10^{-4}$, а ϕ_i — коэффициенты аппроксимации.

Важной деталью расчета является контроль погрешности аппроксимации для любой температуры. Чтобы этого добиться, необходимо использовать несколько полиномов для аппроксимации на всем температурном диапазоне. Для автоматического разбиения исходного диапазона температур на несколько интервалов с обеспечением заданной точности аппроксимации был использован алгоритм [21].

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 [10]. 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 4, а также набор программных модулей для расчетов на каждом этапе. Во второй главе подробно описан каждый этап представленной процедуры.

Отдельное внимание в тексте диссертации уделяется веб-приложению, разработанному для аппроксимации потенциальных кривых межатомного взаимодействия. Данная программа позволяет сохранять результаты в архив либо заносить их в базу данных, чтобы в дальнейшем взаимодействовать с ними через интерфейс системы. Используя графический интерфейс, пользователь сможет ввести произвольные потенциальные кривые и с помощью различных модельных потенциалов интерактивно аппроксимировать потенциальные точки.

В третьей главе приведены результаты расчетов термодинамических функций для указанных выше нейтральных молекул и их ионов.

В том случае, когда для рассматриваемых соединений в литературе содержались достаточные точные данные о ППЭ, была проведена их обработка и расчет термодинамических функций по схеме, описанной в предыдущей главе. Для молекул ArN и ArN^+ таких данных обнаружено не было, поэтому были проведены собственные расчеты, результаты которых приведены на рисунке 2. Большое внимание уделялось оценке вклада возбужденных состояний. Например для VAr^+ были рассмотрены 15 электронных состояний, а для CoAr^+ — 12 состояний. Результат расчета статистической суммы для VAr^+ был приведен на рисунке 3 (кривая “В-В”).

В разделе, посвященном димерам аргона, описаны расчеты для двух различных видов межатомного потенциала для молекулы Ar_2^+ . В основе одного расчета

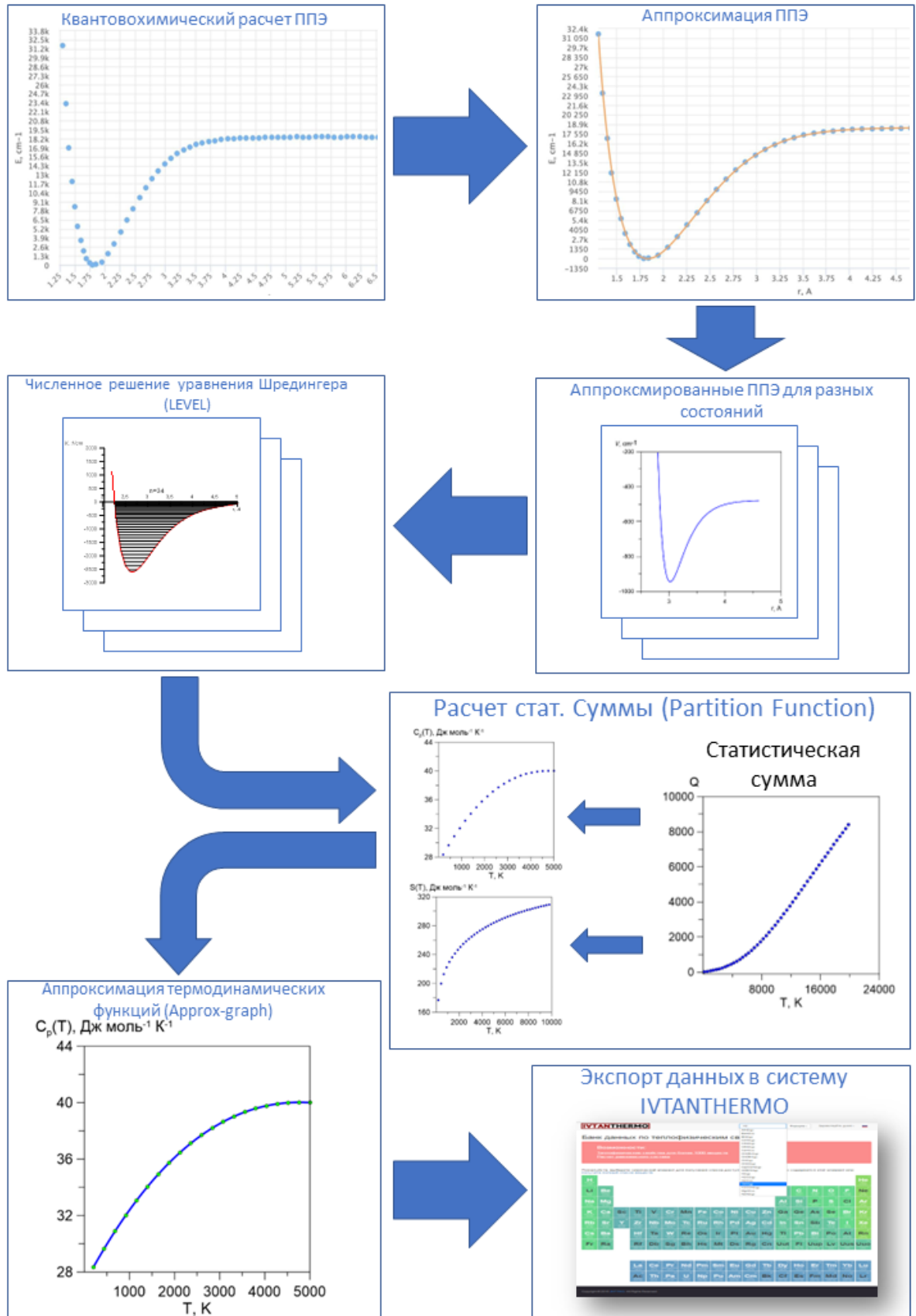


Рис. 4. Схема расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов на основе ППЭ, полученных методами квантовой химии.

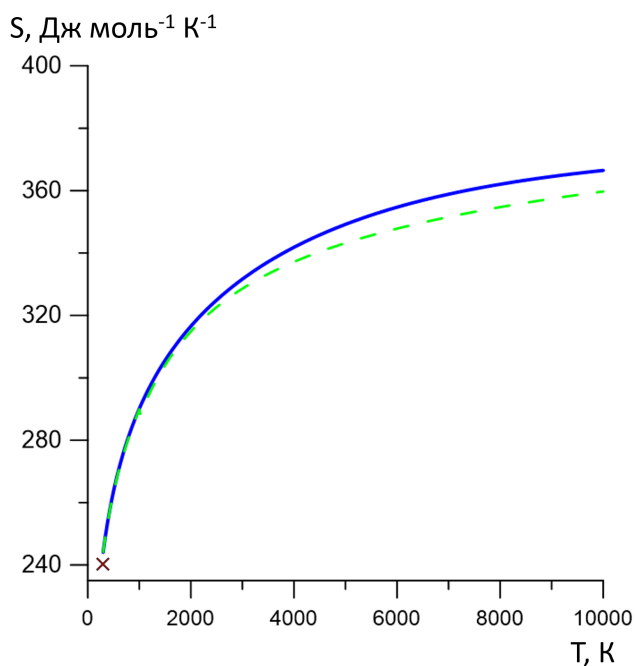


Рис. 5. Температурная зависимость энтропии молекулы Ar_2^+ . Сплошная кривая – зависимость, построенная на основе потенциальных кривых [22], пунктирная линия – на основе потенциальных кривых [23], крест – данные [24].

были взяты молекулярные параметры и модельный потенциал из работы [23]. Во втором случае были взяты наиболее поздние расчеты потенциальных кривых из [22]. Расхождение в значениях энтропии при 298,15 К между двумя вариантами расчетов 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 $10\,000 \text{ К}$ соответственно. Это объясняется тем, что при увеличении температуры вклад возбужденных состояний в статистическую сумму возрастает, а для данных работ молекулярные параметры возбужденных состояний различаются.

Отдельно было проведено сравнение расчета энтропии с данными [24]. В отличие от настоящей работы в [24] было использовано приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» и учтено только основное состояние молекулы Ar_2^+ . Кроме того, авторы [24] при вычислении функций Ar_2^+ использовали значения молекулярных постоянных $r_e = 2,515 \text{ \AA}$, $\omega_e = 217 \text{ см}^{-1}$, которые существенно отличаются от результатов экспериментальных и теоретических работ [22, 25]. Значения энтропии $S^\circ(298,15 \text{ К}) \text{ Ar}_2^+$ и Ar_2 , представленные в [24], расходятся с данными настоящей работы на $3,9$ и $35,3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ соответственно. Причины расхождения связаны с учетом ангармонизма и более точными молекулярными параметрами. В случае Ar_2 , для которого проведен расчет термодинамических функций, интерпретация данных [24] затруднена, так как в работе не приводится значение частоты ω_e . Итоговые результаты расчета температурной

зависимости энтропии представлены на рисунке 5.

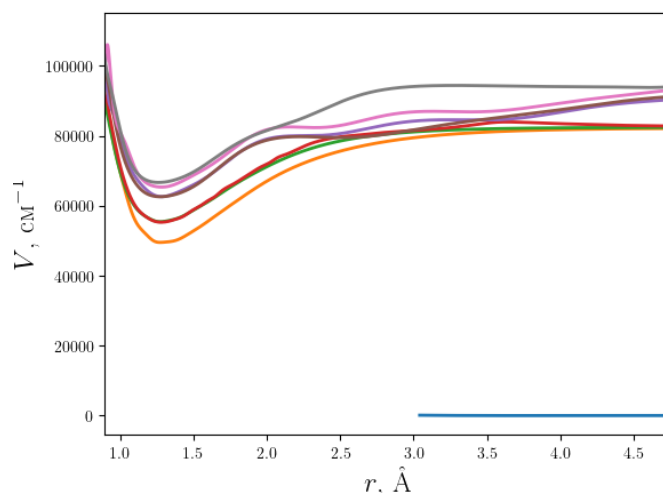


Рис. 6. Потенциальные кривые основного (нижняя линия) и ридберговских (верхний набор линий) состояний ArH

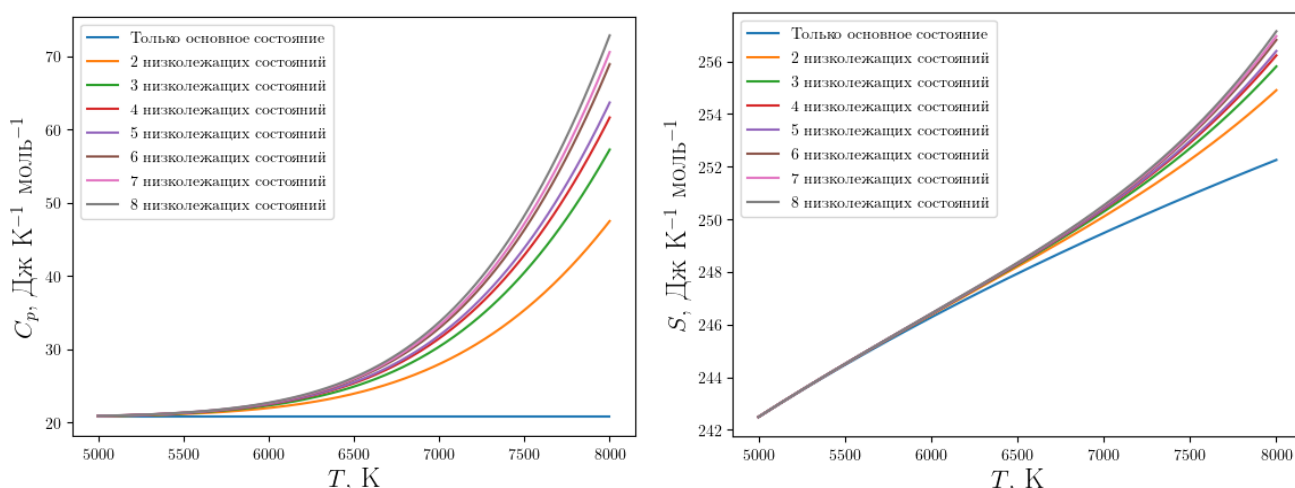


Рис. 7. Температурная зависимость изобарной теплоемкости (слева) и энтропии (справа) при учете разного количества электронных состояний для ArH.

Другими соединениями, которые рассмотрены в третьей главе, были гидриды аргона ArH и ArH^+ . Анализ литературных данных показал, что ArH является ридберговской молекулой, то есть возбужденные электронные состояния этого гидрида являются более стабильными, чем основное электронное состояние. Потенциальные кривые межатомного взаимодействия, построенные по данным [26], изображены на рисунке 6. В результате проведенного анализа было показано, что при температурах более 7000 K возбужденные состояний вносят значительный вклад в термодинамические функции (рисунок 7).

В третьей главе также подробно описаны исследования энергетического спектра оксидов аргона ArO и ArO^+ . Расчет термодинамических функций ArO был проведен на основе данных о потенциале межатомного взаимодействия, полученных с помощью квантово-химических расчетов [27].

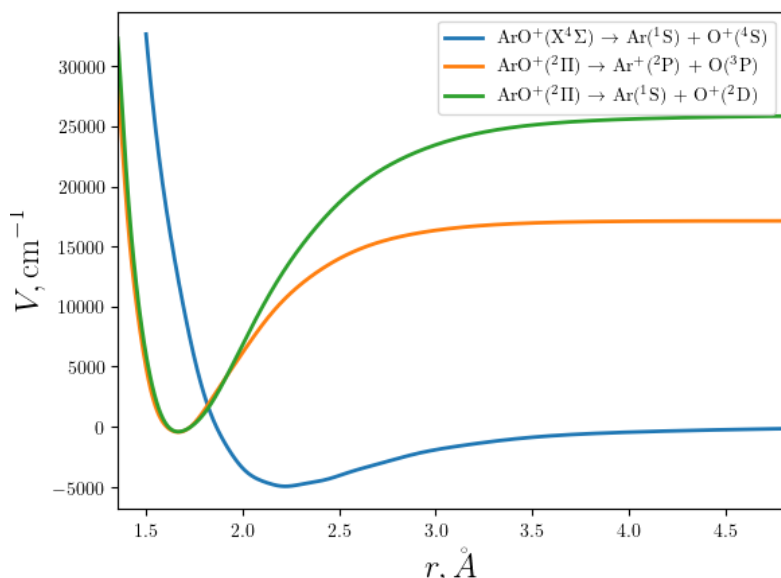


Рис. 8. Диабатические потенциальные кривые низколежащих электронных состояний ArO^+

Прежде колебательно-вращательная статистическая сумма ArO рассчитывалась в [28]. Однако в этой работе было рассмотрено только основное электронное состояние без учета спин-орбитального расщепления с энергией диссоциации $61,4 \text{ см}^{-1}$. Данное значение энергии диссоциации сильно отличается от значения, полученного в эксперименте [29] (84 см^{-1}) и в более поздних расчетах [27] ($84,8 \text{ см}^{-1}$). Также при определении уровней энергии в [28] не рассматривались квазисвязанные состояния, что привело к нахождению меньшего числа колебательно-вращательных уровней. В результате в [28] были определены лишь 57 колебательно-вращательных уровней, в то время как в настоящей работе выявлено 83 энергетических уровня только для основного состояния.

На основе проведенного анализа было показано, что оксид ArO^+ имеет квазипересечения электронных состояний (рисунок 8). Чтобы определить влияние спин-орбитального расщепления на термодинамические функции, был проведен расчет термодинамических функций для основного состояния как с учетом расщепления, так и без него. Расчет показал, 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 $0,078 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Указанные различия являются крайне малыми, что позволяет рассчитывать термодинамические функции, исходя из диабатических кривых, практически не теряя в точности расчета.

При рассмотрении термодинамических функций нитридов аргона ArN и ArN^+ значительное внимание уделено квантово-химическому расчету методом MRCISD(+Q), проведенному в рамках настоящей работы. На основе данного расчета были определены спектроскопические параметры, а также колебательно-вращательные переходы для основного состояния ArN^+ . Равновесное межатомное расстояние r_e и энергия диссоциации D_0 для основного состояния ArN^+ были

сопоставлены с более ранними результатами, полученными методами SOCI [30], CASSCF [30, 31], а также с помощью теории возмущений MP [31, 32]. Результаты расчетов различных авторов методом CASSCF хорошо согласуются друг с другом. Длина связи, предсказанная методами MP2 [33] и MP3 [31], также согласуется с результатом, полученным методом SOCI [30]. 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 эВ, что составляет 40 %). В настоящей работе было получено значение энергии диссоциации $D_0 = 2,27 \text{ эВ}$, что близко к экспериментальному значению 2,16 эВ, полученному методом ионной фотофрагментной спектроскопии [30] (разница составляет 5 %).

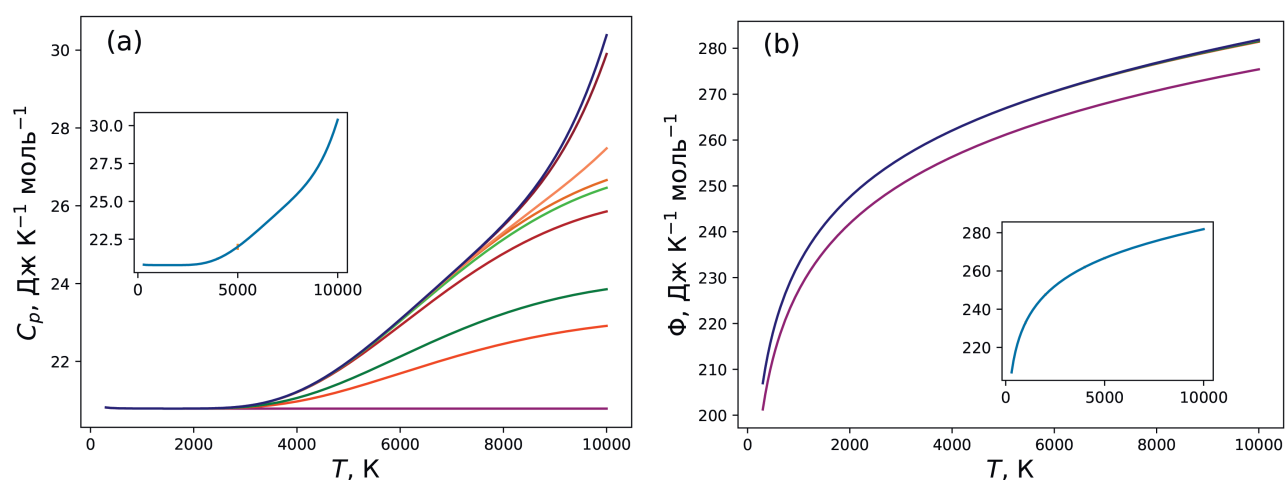


Рис. 9. Рассчитанные температурные зависимости теплоемкости (а) и приведенной энергии Гиббса (б) для молекулы AgN. Нижние кривые соответствуют учету только основного состояния, каждая последующая кривая включает в себя учет еще одного возбужденного состояния. На вставках показаны окончательные зависимости с учетом всех возбужденных состояний, на которых отмечены ошибки, связанные с аппроксимацией потенциальных кривых.

Молекула AgN имеет 8 низколежащих электронных состояний, 3 из них являются квантетами и остальные дублетами. Основное состояние $X^4\Sigma^+$ слабо связано (энергия связи составляет 0,0058 эВ) и соответствует диссоциации молекулы на $\text{Ar}(^1S)$ и $\text{N}(^4S)$. Термы $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$ и $C^2\Delta$ получаются путем соединения $\text{Ar}(^1S)$ и $\text{N}(^2D)$, являясь отталкивающими состояниями. Термы дублета $D^2\Sigma^-$ и $E^2\Pi$ также являются отталкивающими и распадаются на $\text{Ar}(^1S)$ и $\text{N}(^2P)$. Два оставшихся квантетных терма $A^4\Sigma^-$ и $B^4\Pi$ являются стабильными и распадаются на $\text{Ar}(^1S)$ и $\text{N}(^4P)$. Принимая во внимание спин-орбитальные и спин-спиновые взаимодействия, всего было получено 9 различных потенциальных кривых для вышеупомянутых состояний с энергией возбуждения менее $95\,000 \text{ см}^{-1}$. Представленные потенциальные кривые межатомного взаимодействия были выбраны в качестве основы расчета термодинамических функций согласно разработанной в данной работе методике. Зависимости изобарной теплоемкости и приведенной энергии Гиббса от темпера-

туры показаны на рисунке 9.

Отдельное внимание в третьей главе уделяется способу оценки погрешностей, которые связаны с неточностью аппроксимации рассчитанных потенциальных кривых межатомного взаимодействия.

В четвертой главе приводятся результаты термодинамического моделирования с целью описать состав индуктивно-связанной плазмы. Ранее в [34] была продемонстрирована возможность использования методов равновесной термодинамики для изучения термохимических процессов в низкотемпературной плазме. Для сравнения выбраны результаты масс-спектрометрических исследований [35]. В данной работе исследовались масс-спектры для двух режимов индуктивно-связанной плазмы: “холодный” и “нормальный”, первый из которых характеризуется более низкой температурой. Эти режимы реализовывались при различных транспортирующих потоках аргона и мощностях высокочастотного генератора.

Для выполнения термодинамического моделирования в качестве исходного состава плазмы в соответствии с данными [35] были взяты аргон, вода и азотная кислота, которую обычно используют в качестве растворителя пробы, но в данном случае она была использована 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 Ar:H₂O:HNO₃: 1) 1,375:0,02:0,00002; 2) 1,375:0,002:0,000002; 3) 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 1. В качестве термодинамических функций аргидов были использованы описанные в главе 3 результаты настоящей работы, а термодинамические функции остальных соединений взяты из базы данных ИВТАНТЕРМО [20].

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 ⁺

Таблица 1. Выбранный состав системы при термодинамическом моделировании

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 [35] (рисунок 10). На рисунке 10 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^2 . 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.

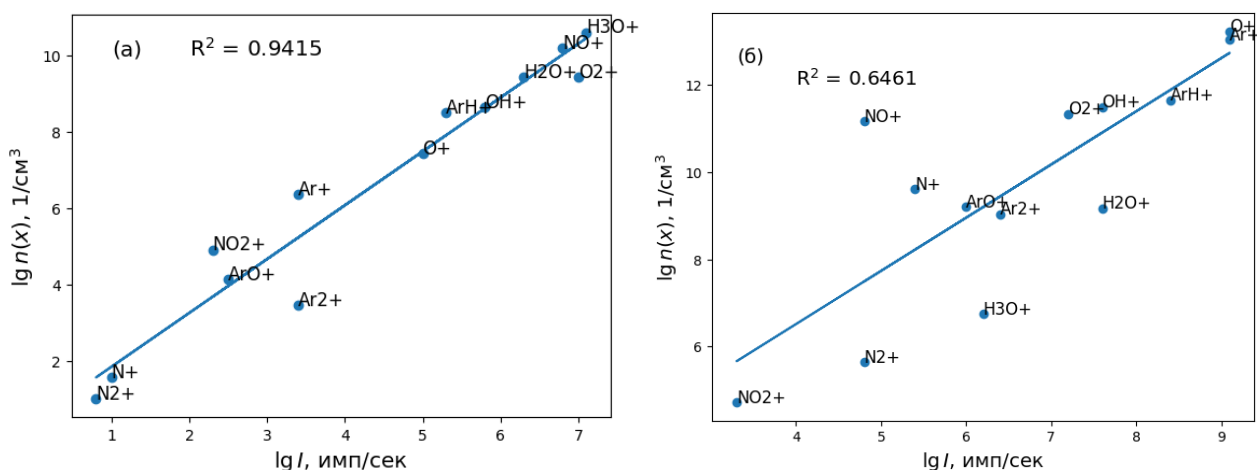


Рис. 10. Сравнение ионных токов I , полученных в масс спектрометре с индуктивно-связанной плазмой [35] (ось абсцисс), и концентраций соответствующих веществ, полученных в результате термодинамического моделирования в данной работе (ось ординат), в режимах: (а) “холодной” плазмы при температуре 3 500 К, (б) “нормальной” плазмы при температуре 6 100 К. На каждом из рисунков 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 $\text{Ar}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ равном 1,375:0,2:0,0002 и температуре 3 500 К. На рисунке 10 показана зависимость коэффициента корреляции от температуры при фиксированном составе. 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 исходного состава плазмы на полученный результат оказалось достаточно низким: для двух других из указанных выше соотношений компонент получены коэффициенты корреляции $R^2 = 0,94$ и $0,90$.

При попытке описать индуктивно-связанную плазму в “нормальном” режиме разряда коэффициент корреляции составил лишь $0,65$ при температуре 6 100 К. В частности, было отмечено, что ионные токи для таких веществ, как NO^+ , H_3O^+

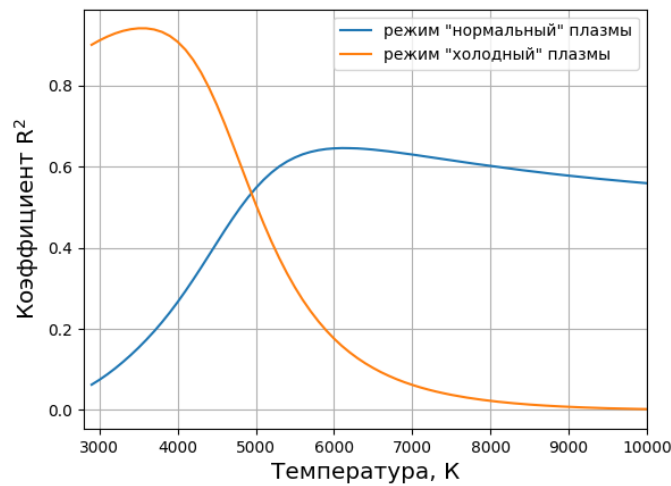


Рис. 11. Зависимость коэффициента корреляции R^2 от температуры при массовом отношении исходных компонент $\text{Ar}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3 = 1,375 : 0,2 : 0,0002$.

и H_2O^+ , сильно отличаются от рассчитанных значений концентраций. Вместе с тем значения концентраций аргидов лежат близко к значениям, полученным в эксперименте, что косвенно подтверждает корректность рассчитанных в данной работе термодинамических функций аргидов.

Несмотря на более низкое значение R^2 и сильные расхождения концентраций отдельных ионов для более высоких температур, в целом корреляция 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 и другие эффекты. Кроме того, фундаментальной проблемой сопоставления экспериментальных и теоретических данных является возможность нарушения равновесия и неизвестное распределение температур в области разряда. Для учета этих эффектов необходимо использовать более сложные методы моделирования, основанные на уравнениях газодинамики. Тем не менее, полученные в работе термодинамические данные, как ожидается, будут необходимы и в этом случае.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 показано, что приближение “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” в большинстве случаев является недостаточным, требуя 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. Продемонстрировано, 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. Показано, 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 отличию в 3,9 Дж моль⁻¹ 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.

Основные публикации по теме диссертации

1. Maltsev M. A., Kulikov A. N., Morozov I. V. Thermodynamic properties of vanadium and cobalt argide ions, VAr^+ and $CoAr^+$ // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2016. — Vol. 774, no. 1. — P. 012023.
2. Мальцев М. А., Морозов И. В., Осина Е. Л. Термодинамические свойства димеров аргона Ar_2^+ и Ar_2 // *Теплофизика высоких температур*. — 2019. — Т. 57, № 1. — С. 42–46.
3. Мальцев М. А., Морозов И. В., Осина Е. Л. Термодинамические свойства ArH^+ и ArH // *Теплофизика высоких температур*. — 2019. — Т. 57, № 3. — С. 367–370.
4. Мальцев М. А., Морозов И. В., Осина Е. Л. Термодинамические функции ArO ArO^+ // *Теплофизика высоких температур*. — 2020. — Т. 58, № 2. — С. 202–207.
5. Maltsev M., Morozov I., Osina E. Computation of molecular spectra and thermodynamic functions for diatomic ideal gases using interatomic potentials // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — Vol. 1787, no. 1. — P. 012009.
6. Ab initio calculations of the interaction potentials and thermodynamic functions for ArN and ArN^+ / Maltsev M. A., Aksenova S. A., Morozov I. V., Minenkov Y., and Osina E. L. // *Journal of Computational Chemistry*. — 2023. — Vol. 44, no. 12. — P. 1189–1198.

Список цитированной 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. 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.
4. Greenfield S., Jones I. L., Berry C. High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources // *Analyst*. — 1964. — Vol. 89, no. 1064. — P. 713–720.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. — М. : Научный мир, 2002. — 184 с.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 1. / Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. и. — М. : Наука, 1978. — 495 с.
11. 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.
12. Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems // *Physical review*. — 1934. — Vol. 46, no. 7. — P. 618.
13. 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.
14. 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.

15. Morse P. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // *Phys. Rev.* — 1929. — Vol. 34. — P. 57.
16. Bellert D., Breckenridge W. Bonding in Ground-State and Excited-State A+Rg van der Waals Ions (A= Atom, Rg= Rare-Gas Atom): A Model-Potential Analysis // *Chemical Reviews.* — 2002. — Vol. 102, no. 5. — P. 1595–1622.
17. Seto J. Direct Fitting of Analytical Potential Functions to Diatomic Molecular Spectroscopic Data : Master's thesis ; University of Waterloo. — 2000.
18. Accurate analytic potentials for $\text{Li}_2(\text{X}\Sigma^1\text{g}^+)$ and $\text{Li}_2(\text{A}\Sigma^1\text{u}^+)$ from 2 to 90 Å, and the radiative lifetime of $\text{Li}(2\text{p})$ / Le Roy R. J., Dattani N. S., Coxon J. A., Ross A. J., Crozet P., and Linton C. // *The Journal of Chemical Physics.* — 2009. — 11. — Vol. 131, no. 20. — 204309.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Spin–Orbit Coupling and Potential Energy Functions of Ar_2^+ and Kr_2^+ 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.
23. 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.
24. Frecer V., Jain D., Sapse A.-M. Ab Initio Study of Argon and Nitrogen Ionic Clusters // *J. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 95. — P. 9263.
25. Rupper P., Merkt F. Dissociation Energies of the $\text{I}(3/2\text{g})$ and $\text{I}(1/2\text{g})$ States of Ar_2^+ // *Mol. Phys.* — 2002. — Vol. 100. — P. 3781.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
 31. Wong M. W., Radom L. Multiply bonded argon-contained ions: structures and stabilities of XAr_n^+ cations ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}; n = 1-3$) // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93, no. 17. — P. 6303–6308.
 32. Helium bonding in singly and doubly charged first-row diatomic cations HeX_n^+ ($\text{X} = \text{Li-Ne}; n = 1,2$) / Frenking G., Koch W., Cremer D., Gauss J., and Liebman J. F. // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93, no. 9. — P. 3397–3410.
 33. Neon and Argon Bonding in First-Row Cations NeX^+ and ArX^+ ($\text{X} = \text{Li-Ne}$) / Frenking G., Koch W., Cremer D., Gauss J., and Liebman J. // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93. — P. 3410–3418.
 34. Пупышев А., Суриков В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. — С. 276.
 35. 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.

Научное издание

Мальцев Максим Александрович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

на тему:

ДВУХАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АРГОНА В РАВНОВЕСНОЙ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Подписано в печать Формат $60 \times 90 \frac{1}{16}$. Тираж 150 экз. Заказ _____.