

УДК 539.1, 539.2

Ш.Ш. Демеш

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017  
e-mail: demesh.shandor@gmail.com

## ЕНЕРГІЯ ПОЯВИ ІОНІВ ФТОРИДІВ СІРКИ ТА ЕНЕРГІЯ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Розрахована енергетична структура нейтральних молекул  $SF_n$  ( $n = 1 \div 6$ ) з використанням *ab initio* методів програмного середовища GAMESS. Для нейтральних молекул отримані енергії іонізації їх молекулярних орбіталей. На основі розрахунків проведено порівняльний аналіз експериментальних та теоретичних енергій появи різних молекулярних фрагментів  $SF_k^+$  з молекул  $SF_n$  та енергії іонізації молекулярних орбіталей.

**Ключові слова:** енергія появи, енергія іонізації, молекулярна орбіталь, іонний фрагмент.

### Вступ

Результати експериментального дослідження процесу дисоціативної іонізації (ДІ) молекул електронним ударом достатньо важко інтерпретуються внаслідок того, що треба враховувати багато різноманітних молекулярних характеристик. Для їх розрахунку існує багато обчислювальних програм, які ґрунтуються на різних підходах, методах та апроксимаціях: GAUSSIAN, MOLPRO, GAMESS [1], NWCHEM та ін.

Енергія появи  $E_{AP}$  іонного фрагмента з молекули при ДІ це одна з важливих характеристик цього процесу. Енергія появи з молекули іонного фрагмента складається з енергії, яка витрачається на його відрив та іонізацію. Її величина у випадку багатоатомних молекул залежить від того, які атомні і молекулярні продукти утворюються в кінцевому стані реакції. Тому прямим шляхом визначення  $E_{AP}$  є розрахунок повних енергій станів цих продуктів (див. [2]).

Зауважимо, що атомарні та молекулярні продукти у кінцевих станах можуть бути збудженими, «зв'язуватися» один з одним, а також утворювати від'ємні іони. Збудження призводить до збільшення величини  $E_{AP}$ , а будь-який тип зв'язування частинок – до зменшення її величини.

Дуже важливим також є визначення механізму ДІ, тобто отримання даних про те як відбувається цей процес. Енергія налітаючого електрона є достатньо великою, тому у молекулі здійснюється перехід у високозбуджені електронні стани (терми), можливо, навіть, у автоіонізаційні (та відштовхувальні, розльотні). Іонізація фрагмента свідчить про те, що відбувається швидкий процес виходу електрона молекули у неперервний стан за вертикальним переходом Франка-Кондона. Таким чином, процес ДІ відбувається на порозі двох складних процесів – автоіонізації та дисоціації.

Одночасний ефективний перебіг цих процесів є можливим при сильному зв'язку електронного і атомного типів руху у збудженій молекулі. Інакше кажучи, ДІ – це результат взаємодії збуджених електронних термів з коливними станами. Така взаємодія є особливо важливою у випадках відриву великого числа атомів (див. [2]).

Можливим також може бути пояснення появи молекулярних іонів при ДІ внаслідок іонізації відповідних молекулярних орбіталей (МО). Дана робота присвячена саме цьому механізмові – співставленню енергій появи іонних молекулярних фрагментів з енергіями іонізації МО.

Енергія іонізації МО ( $E_b$ ) являє собою енергію, при якій зв'язаний електрон відривається з даної орбіталі. Якщо електрон відривається з найвищої зайнятої МО, то це призводить до іонізації молекули з

найменшою  $E_b$ . Величина потенціалу іонізації ( $I$ ) молекули, розрахованого високоточними *ab initio* методами, у більшості випадків дуже близька до експериментальних значень.

Об'єктом дослідження у даній роботі є молекули фторидів сірки  $SF_n$  ( $n=1\div 6$ ). В останні роки є достатньо багато експериментальних результатів щодо ДІ цих молекул, але водночас у більшості випадків відсутні теоретичні дані [3]. Зацікавленість молекулою є показником її важливості і перспективності. Дана робота присвячена дослідженню таких молекул з метою аналізу і пояснення експериментальних даних.

### Теоретичні методи

Багаточастинкові молекулярні системи розглянуті в рамках наближення Борна-Оппенгеймера. Її електронна хвильова функція задовольняє рівнянню Шредінгера [4]:

$$(H_{el} + V_N)\Psi_{el}(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_k) = E_{el}\Psi_{el}(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_k), \quad (1)$$

де  $H_{el}$  являє собою «електронний» гамільтоніан (тобто такий, в якому не розглядається кінетична та потенціальна енергія руху ядер атомів);  $V_N$  – енергія відштовхування атомних ядер, яка є постійною для потенціального поля нерухомих ядер; координати електронів  $\mathbf{q}_i$  є незалежними змінними, а  $\mathbf{q}_k$  є визначені параметри координат ядер атомів. Власне значення  $E_{el}$  називається електронною енергією. Власні функції  $\Psi_{el}$  рівняння (1) для молекулярної системи являють собою багатоелектронні хвильові функції для електронної підсистеми.

Власне значення енергії  $E_i$ , яке зв'язане з певною одноелектронною хвильовою функцією  $\psi_i$ , визначається з рівняння Шредінгера

$$H_{el}^i \psi_i(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_k) = E_i \psi_i(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_k), \quad (2)$$

без врахування потенціальної енергії  $V_N$ . Енергія  $E_i$  являє собою енергію іонізації електрона молекулярної орбіталі  $\psi_i$ ,  $H_{el}^i$  – одноелектронний гамільтоніан.

У квантовій механіці хвильові функції  $\psi_i$  можуть бути виражені, як лінійна комбінація ортонормованих хвильових функцій  $\varphi_k$ , які задають певним чином. В цьому полягає суть метода лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО). Даний метод стверджує, що всі молекулярні орбіталі визначаються через суперпозиції конкретно заданих атомних орбіталей (АО).

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{N_i} a_k^i \cdot \varphi_k^i, \quad (3)$$

тобто  $\psi_i$  виражена через  $N_i$  атомних орбіталей  $\varphi_k^i$  з певними коефіцієнтами  $a_k^i$ . Сукупність всіх функцій  $\psi_i$  називаємо базисом або базисним набором для молекулярних орбіталей [5].

В теорії Хартрі-Фока (ХФ) всі МО виражаються, як лінійна комбінація атомних базисних функцій, коефіцієнти яких визначаються в процесі ітеративного розв'язку самоузгодженого циклу [6]. В *ab initio* теоріях частіше всього, і з успіхом, у якості базисних функцій використовується гаусові орбітальні функції (ГОФ). Їх запропонував Бойсу 1950 році [7]. В декартовій системі координат, з початковою точкою на центрі атома  $b$ , ГОФ має наступний вигляд:

$$g_{ijk} = N \cdot x_b^i \cdot y_b^j \cdot z_b^k \cdot \exp(-\alpha \cdot r_b^2), \quad (4)$$

де  $i, j, k$  – додатні цілі числа;  $\alpha$  – додатне число, а  $x_b^i, y_b^j, z_b^k$  – декартові координати і  $r_b^2 = x_b^2 + y_b^2 + z_b^2$ . Нормуючий множник  $N$  у (4) визначається як:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

У випадку, коли  $i + j + k = 0$ , ГОФ називається гаусіаном  $s$ -типу; коли  $i + j + k = 1$  –  $p$ -типу, а у випадку  $i + j + k = 2$  –  $d$ -типу, і так далі. Виходячи з цього, існує один гаусіан  $s$ -типу, три  $p$ -типу; шість  $d$ -типу і десять  $f$ -типу, які мають ідентичні кутові стани.

Але, окрім обчислювальної ефективності ГОФ мають небажані фізичні властивості – вони містять в експоненті квадрат відстані  $r^2$ , хоча реальні атомні орбіталі характеризуються прямим радіальним розподілом. Тому, для уникнення такої проблеми, впроваджують гаусові базисні набори з комбінацією багатьох примітивних гаусових функцій.

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} \cdot g_u \quad (6)$$

Тут  $g_u$  являють собою нормовані (або примітивні) ГОФ з різними значеннями  $\alpha$ , а  $d_{ur}$  коефіцієнти розширення. При цьому функція  $\chi_r$  називається розширеною гаусовою орбітальною функцією (РГОФ). Таке представлення базису дає змогу математично максимально точно відтворювати слетерівські орбіталі. В програмному середовищі GAMESS використовуються базисні набори на основі РГОФ.

### Методика розрахунків

Хрістофороу і Олтхоф в роботі [3] спів ставили пороги процесів дисоціації та іонізації молекули SF<sub>6</sub> енергіями іонізації її молекулярних орбіталей. Використовуючи різні *ab initio* підходи, дана робота присвячена подібному поясненню механізмів дисоціативної іонізації молекул SF<sub>*n*</sub> ( $n = 1 \div 6$ ), використовуючи енергії іонізації відповідних МО.

Структура молекул фтори дів та атома сірки досліджувалася методами ХФ, функціонала густини (ТФГ), теорії збурень (ТЗ) та зв'язаного кластера (ЗК) в програмному середовищі GAMESS [1] на потужному Linux-кластері ІЕФ НАН України, з високим рівнем паралелізації програм. Для

визначення початкової матриці електронної густини в усіх випадках були проведені самоузгоджені ітераційні розрахунки методом необмеженого ХФ (НХФ), без врахування кореляційної взаємодії електронів. Ця процедура виконувалася для досягнення заданої межі збіжності по повній електронній густині системи, від 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-8</sup> а.о. В процесах розрахунків було застосовано стандартний гаусовий базисний набір Даннінг-Хей «подвійне- $\zeta$ » [8]. Такий набір для опису атома фтору складається з 9s і 5p ГОФ для зайнятих та 3s і 2p для незайнятих орбіталей. Для опису атома сірки – з 11s і 7p гаусових функцій для зайнятих та 6s і 4p для незайнятих орбіталей. Окрім цього, додаткові поляризаційні функції Даннінга [8] типу  $d$  і  $f$  та дифузійні функції для  $s$  і  $p$  орбіталей було враховано. Такий набір було вибрано за результатами систематичних пробних розрахунків. Структура молекул та іонних фрагментів була оптимізована за алгоритмом квадратичного наближення [9], враховуючи вплив молекулярної та орбітальної симетрії. Для початкової молекулярної геометрії були задані мінімальні міжатомні відстані. Необхідна кореляційна взаємодія електронів була врахована різними методами, при застосуванні яких енергії іонізації орбіталей  $E_b$  суттєво відрізняються. Наведемо коротко характеристики розрахунків з різними методами.

**Розрахунки методами ТФГ.** Для розрахунку молекулярних фрагментів фторидів сірки, на першому етапі проводилися пост-ХФ розрахунки методами теорії функціонала густини. При цьому, після досягнення межі збіжності зміні електронної густини на рівні 10<sup>-5</sup> а.о. у НХФ розрахунках, і таким чином оптимізувавши коефіцієнти гаусових примітивів, молекулярні об'єкти в подальшому досліджувалися використовуючи ТФГ Хоєнберга-Кона [10] з рівняннями та орбіталями Кона-Шема [11]. В якості обмінно-кореляційних функціоналів в результаті систематичного підбору вибиралися гібридні функціонали наближення узагальненого градієнта типу V3PW91 [12] та M08-SO [13], які визначають вплив обмінної та кореляційної взає-

модії електронів на повну енергію та енергію іонізації МО досліджуваних систем.

**Розрахунки методами теорії збурень Моллера-Плессета другого рівня.** З наявних методів теорії збурень для проведення *ab initio* розрахунків був застосований метод Моллера-Плессета на другому рівні (ТЗ-МП2) [14]. При цьому, до досягнення конвергенції в зміні електронної густини на рівні  $10^{-8}$  а.о. були виконані НХФ-розрахунки, а в кінці кожного самоузгодженого циклу проводилося врахування збурення з оптимізованими хвильовими функціями. В результаті таких процесів отримувалися кореляційні поправки, які певним чином додавалися до значень, отриманих в НХФ-розрахунках. Ці кореляційні поправки достатньо суттєво впливають і на енергії іонізації орбіталей  $E_b$ .

**Розрахунки методами зв'язаного кластера.** Сучасним найточнішим одноконфігураційним квантово-хімічним методом є метод зв'язаного кластера. Головна ідея цього метода полягає у побудові повної багато конфігураційної хвильової функції  $\Psi$  електронів молекули з простих функцій Хартрі-Фока  $\Psi_{HF}$  за формулою[4]

$$\Psi = e^T \Psi_{HF}, \quad (7)$$

де кластерний оператор  $T$  описується як сума операторів  $T_i$ , які задають всі можливі збудження на основному стані

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n, \quad (8)$$

а  $n$  – кількість електронів. Вираз  $e^T$  при розрахунках застосовують розкладаючи в ряд Тейлора. Оператори  $T_1$  і  $T_2$ , наприклад, визначаються таким чином[6]:

$$T_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{a=n+1}^{\infty} t_i^a \Psi_i^a, \quad (9)$$

$$T_2 = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{b=a+1}^{\infty} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \quad (10)$$

де  $\Psi_i^a$  і  $\Psi_{ij}^{ab}$  являють собою слетеровські детермінанти збуджених станів, в яких заповнені спінові орбіталі з індексами  $i$  та  $j$  замінені певними віртуальними спіновими орбіталями з індексами  $a$  та  $b$ , а амплітуди  $t_i^a$  і  $t_{ij}^{ab}$  вибираються з граничної умови так, щоб задовольняти рівняння (7).

Розрахунки були проведені методом зв'язаного кластера з одиночним і подвійним збудженням ( $T = T_1 + T_2$ ). Розв'язання рівняння Шредінгера при застосуванні кластерного оператора відбувається ітеративним методом. З вище наведеного прямо випливає, що різниця між електронною ХФ енергією та зв'язаного кластера по суті є енергією кореляційної взаємодії електронів. Причому так як ця взаємодія належно врахована у методі ЗК, тому при його використанні отримуються достатньо точні енергії іонізації орбіталей  $E_b$ .

### Результати і обговорення

Різними *ab initio* методами були розраховані енергії іонізації молекулярних орбіталей  $E_b$  молекул  $SF_n$  ( $n=1 \div 6$ ), а також атома сірки в програмному середовищі GAMESS. Дані наведені в таблицях 1-6. Молекулярні структури та просторові точкові симетрії молекули  $SF_n$  описані в [15]. Енергії появи іонних фрагментів розраховані з використанням повних енергій продуктів і наведені у роботі [2].

**Молекула  $SF_6$ .** Молекулярна структура  $SF_6$  характеризується октоедральною просторовою симетрією  $O_h$  [15]. В таблиці 1 показані значення  $E_b$  для цієї молекули розраховані різними *ab initio* методами. Молекулярні орбіталі з великими енергіями  $50 \div 2516$  еВ не показані, тому що в даній роботі вони не є предметом досліджень. Важливо зазначити, що найнижчі незайняті МО (ННМО)  $a_{1g}$ , розраховані різними методами, якісно відрізняються. При цьому, енергії іонізації цих МО по методу ТФГ є додатними, а по іншим методам – від'ємними.

В таблиці також наведений діапазон експериментальних значень енергій появи

фрагментів  $SF_n^+$  ( $n=0\div 6$ ) з молекули  $SF_6$  по невідомим каналах ДІ. Їх співставлення з близькими за значеннями енергіями іонізації МО показує, що поява відповідних іонних фрагментів може бути зобов'язана іонізації певних МО. Також важливо відмітити, що енергії  $E_b$ , розраховані різними методами, інколи суттєво відрізняються. Це призведе до того, що канали та енергії появи іонів  $SF_n^+$  можуть бути інтерпретовані як наслідок іонізації різних молекулярних орбіталей.

**Молекула  $SF_5$ .** Структура молекули  $SF_5$  характеризується просторовою точковою симетрією типу  $C_{4v}$  [15].

В таблиці 2, аналогічно за таблиці 1 співставлено експериментальні значення енергії появи позитивних іонних фрагментів  $SF_n^+$  ( $n= 0 \div 5$ ) із молекули  $SF_5$  та енергії  $E_b$  різних МО молекули  $SF_5$ . Молекулярні орбіталі з енергіями  $44 \div 2514$  eВ не показані. Як і вище, поява іонів  $SF_n^+$  з  $SF_5$  може бути пояснена іонізацією певних МО. Причому також енергії  $E_b$  розраховані за різними методами інколи також суттєво відрізняються. Важливо відмітити, що енергії ННМО  $a_1$ , розраховані різними методами, в цьому випадку також якісно відрізняються – по методу ТФГ вона додатна, а по іншим методам вони від'ємні.

Таблиця 1.

**Енергії появи фрагментів  $SF_n^+ / SF_6$  ( $n=0 \div 6$ ) та енергії іонізації МО молекули  $SF_6$**

Симетрія МО	К-ть електронів на МО	Розраховані енергії іонізації молекулярних орбіталей молекули $SF_6$ $-E_b$ [eВ]				Експериментальні енергії появи фрагментів $E_{AP}$ (eВ)	Тип іонного фрагмента
		ТФГ, ВЗРW91	ТФГ, M08-SO	ТЗ-МП2	ЗК		
$t_{1u}$	6	35.39	38.91	46.43	46.44	36.40 – 37.3 [16, 17]	$S^+$
$e_g$	4	34.03	37.41	45.01	44.96	30.44 – 37.6 [15, 17]	$SF^+$
$a_{1g}$	2	22.77	25.54	29.89	29.73		
$t_{1u}$	6	18.61	21.37	24.97	24.99	26.8 – 27.5 [16, 18]	$SF_2^+$
$t_{2g}$	6	15.64	18.72	22.49	22.55	18.7 – 21.5 [15, 19]	$SF_3^+$
$e_g$	4	14.74	17.05	19.88	20.00		
$t_{1u}$	6	13.39	16.20	19.87	19.76	18.44 – 19.6 [15, 17]	$SF_4^+$
$t_{2u}$	6	13.31	16.13	19.52	19.42	13.78 – 16.2 [20, 17]	$SF_5^+$
$t_{1g}$	6	12.19	14.98	18.57	18.40	15.7 [21]	$SF_6^+$
$a_{1g}$	–	2.50	1.05	-1.87	-1.90	–	–
$a_{1g}$	–	-1.07	-0.50	-2.62	-2.59	–	–

Енергії появи фрагментів  $SF_n^+ / SF_5$  ( $n=0 \div 5$ ) та енергії іонізації МО молекули  $SF_5$ 

Симетрія МО	К-ть електронів на МО	Розраховані енергії іонізації молекулярних орбіталей молекули $SF_5$ $-E_b$ [eV]				Експериментальні енергії появи фрагментів $E_{AP}$ (eV)	Тип іонного фрагмента
		ТФГ, ВЗРW91	ТФГ, M08-SO	ТЗ-МП2	ЗК		
$b_1$	2	33.62	36.89	44.37	43.91	–	$S^+$
$a_1$	2	22.75	25.34	29.30	28.62	27.80 [23]	$SF^+$
$e$	4	18.04	20.74	24.13	23.71	–	–
$a_1$	2	17.89	20.48	23.54	22.28	21.80 [23]	$SF_2^+$
$b_2$	2	14.94	17.95	21.70	21.51		
$e$	4	14.93	17.88	21.32	20.80		
$b_1$	2	14.49	16.92	19.55	19.36	–	–
$a_1$	2	13.77	16.35	19.36	19.16	–	–
$b_1$	2	13.00	15.79	19.15	18.85	17.00 [23]	$SF_3^+$
$e$	4	13.00	15.67	19.12	18.62		
$e$	4	12.69	15.35	18.90	18.10		
$a_2$	2	11.95	14.54	18.16	17.75	14.50 [24]	$SF_4^+$
$a_1$	1	9.05	10.49	6.83	7.11	9.60 – 11.20[25, 24]	$SF_5^+$
$a_1$	–	1.04	0.02	-2.34	-2.15	–	–
$a_1$	–	-0.82	-0.21	-2.40	-2.29	–	–

**Молекула  $SF_4$ .** В таблиці 3 для позитивних іонних фрагментів  $SF_n^+ / SF_4$  ( $n=0 \div 4$ ) наведено експериментальні значення енергії появи у співставленні з енергіями  $E_b$  різних МО молекули  $SF_4$ . Структура молекули  $SF_4$  при цьому описується просторовою точковою симетрією типу  $C_{2v}$  [15]. МО з енергіями  $44 \div 2510$  eV не показані. Різниця у енергіях  $E_b$  для певної МО, розрахованих різними теоретичними методами, знову відносно суттєва. При цьому

більш сильне перекриття між енергіями появи фрагментів  $SF_n^+ / SF_4$  приводить до ускладнення пояснення за енергіями іонізації певних МО. Наприклад, поява фрагмента  $SF_2^+$  тільки по методу ЗК може бути пояснена іонізацією п'яти різних молекулярних орбіталей. Важливо відмітити, що ННМО молекули  $SF_4$ , розраховані різними методами суттєво не відрізняються, але по методу ТФГ є дещо великими.

Таблиця 3.

Енергії появи фрагментів  $SF_n^+ / SF_4$  ( $n=0 \div 4$ ) та енергії іонізації МО молекули  $SF_4$ 

Симетрія МО	К-ть електронів на МО	Розраховані енергії іонізації молекулярних орбіталей молекули $SF_4$ $-E_b$ [eV]				Експериментальні енергії появи фрагментів $E_{AP}$ (eV)	Тип іонного фрагмента
		ТФГ, ВЗРW91	ТФГ, M08-SO	ТЗ-МП2	ЗК		
$a_1$	2	33.46	36.78	44.19	44.24	–	$S^+$
$a_1$	2	21.64	24.19	28.05	28.06	25.30 [23]	$SF^+$

$b_2$	2	17.15	19.60	22.65	22.80	–	–
$b_2$	2	17.15	19.60	22.63	22.79	–	–
$a_1$	2	15.45	18.35	21.87	22.00	–	–
$a_2$	2	14.87	17.89	21.58	21.71	–	–
$b_2$	2	14.07	16.43	20.11	20.15	–	–
$a_1$	2	13.51	16.43	20.07	20.12	–	–
$b_1$	2	13.51	16.11	19.39	19.39	17.40 – 19.30 [19, 23]	$SF_2^+$
$b_2$	2	12.95	15.75	18.97	19.00		
$a_1$	2	12.95	15.67	18.97	18.99		
$b_1$	2	12.87	15.67	18.41	18.55		
$a_2$	2	11.98	14.72	18.26	18.21	12.63 – 14.50 [19, 23]	$SF_3^+$
$a_1$	2	7.42	9.34	10.80	10.61	11.69 – 12.08[25, 19]	$SF_4^+$
–	–	6.51	5.04	2.37	2.12	–	–

**Молекула  $SF_3$ .** Розраховані значення енергії іонізації  $E_b$  МО  $SF_3$  співставлено з енергіями появи іонних фрагментів  $SF_n^+/SF_3$  ( $n=0 \div 3$ ) та показано в таблиці 4. Ця молекула  $SF_3$  характеризується з точковою симетрією типу  $C_s$  [15]. МО з енергіями 26 ÷ 2510 еВ не показані. Слід відмітити що енергії  $E_b$ , розраховані різними методами, відрізняються в такій же мірі, як у випадку молекул  $SF_6$ ,  $SF_5$  та  $SF_4$ . Це означає, що цю різницю слід пов'язувати

не з різними типами молекулярної симетрії або геометрії і не з різною кількістю атомів досліджуваної молекули, а з різним фізичним змістом молекулярних орбіталей – хвильових функцій – в різних теоретичних підходах.

Важливо також відмітити, що енергії ННМО отримані різними методами в цьому випадку знову якісно відрізняються – по методу ТФГ вони додатні, за іншими методами від'ємні.

Таблиця 4.

**Енергії появи фрагментів  $SF_n^+/SF_3$  ( $n=0 \div 3$ ) та енергії іонізації МО молекули  $SF_3$** 

Симетрія МО	К-ть електронів на МО	Розраховані енергії іонізації молекулярних орбіталей молекули $SF_3$ - $E_b$ [eV]				Експериментальні енергії появи фрагментів $E_{AP}$ (eV)	Тип іонного фрагмента
		ТФГ, ВЗРW91	ТФГ, M08-SO	ТЗ-МП2	ЗК		
$a$	2	21.83	24.18	27.46	26.14	–	$S^+$
$a$	2	16.30	19.63	21.49	20.83	21.40 [23]	$SF^+$
$a$	2	16.04	18.75	20.94	20.63		
$a$	2	15.45	17.44	20.93	19.37	–	–
$a$	2	13.92	16.94	19.57	19.32	–	–
$a$	2	12.91	16.01	19.42	19.00	–	–
$a$	2	12.67	15.97	19.28	18.62	–	–
$a$	2	12.30	15.95	19.02	18.26	–	–
$a$	2	11.61	15.35	18.65	15.22	15.40 [23]	$SF_2^+$
$a$	2	10.42	12.82	11.24	10.40	8.18 – 11.00[24, 26]	$SF_3^+$
$a$	1	8.81	9.63	9.03	9.32		

$a$	–	2.19	0.97	-1.87	-1.28	–	–
$a$	–	-0.35	-0.02	-2.36	-2.23	–	–

Таблиця 5.

Енергії появи фрагментів  $SF_n^+ / SF_2$  ( $n=0 \div 2$ ) та енергії іонізації МО молекули  $SF_2$ 

Симетрія МО	К-ть електронів на МО	Розраховані енергії іонізації молекулярних орбіталей молекули $SF_2$ $-E_b$ [eV]				Експериментальні енергії появи фрагментів $E_{AP}$ (eV)	Тип іонного фрагмента
		ТФГ, ВЗРW91	ТФГ, M08-SO	ТЗ-МП2	ЗК		
$a_1$	2	20.67	22.66	–	26.96	–	$S^+$
$b_1$	2	15.62	18.54	–	20.94	13.95 – 18.80[27, 23]	$SF^+$
$a_1$	2	13.43	17.65	–	20.41		
$b_2$	2	13.23	17.65	–	20.36		
$a_2$	2	12.45	17.27	–	19.17		
$b_1$	2	12.44	17.27	–	18.25		
$a_1$	2	10.57	8.84	–	16.53		
$b_2$	2	7.72	8.84	–	11.02	10.08 – 11.8 [28, 23]	$SF_2^+$
$b_2$	–	6.60	8.25	–	-1.45	–	–
$b_1$	–	-0.39	-0.29	–	-2.00	–	–

На відміну від фрагментів  $SF_4$ , енергії появи іонних фрагментів  $SF_n^+ / SF_3$  мають більш виражені інтервали, і тому вони більш конкретно можуть бути інтерпретовані відповідними енергіями  $E_b$ .

**Молекула  $SF_2$ .** Молекула  $SF_2$  характеризується простою точковою симетрією типу  $C_{2v}$  [15]. В таблиці 5 наведені експериментальні значення енергії появи позитивних іонних фрагментів  $SF_n^+$  ( $n=0 \div 2$ ), які співставленні з енергіями іонізації  $E_b$  МО молекули  $SF_2$ , розрахованих різними методами. Слід відмітити, що метод теорії збурень не можна було застосувати для розрахунку цієї молекули. Внаслідок відносно широкого діапазону значень (великий розкид) енергії появи фрагмента  $SF^+$  з молекули  $SF_2$  (13.95  $\div$  18.80 eV), теоретично зв'язати їх з конкретною МО дуже важко. Тому в цьому випадку іонізація різних орбіталей (а саме  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ) може призвести до ДІ дифториду сірки. Енергії ННМО отримані різними методами сутте-

во відрізняються – за методом ТФГ вони значно більші нуля, а за методом ЗК від'ємні.

**Молекула SF.** Молекула SF характеризується лінійною точковою симетрією  $C_{2v}$ . В таблиці 6 наведене експериментальне значення енергії появи позитивного іонного фрагмента  $SF^+$  з молекули SF. Молекулярні орбіталі з енергіями 44  $\div$  2510 eV не приведені в таблиці. В таблиці також наведені енергії іонізації молекулярних орбіталей  $E_b$ . З даних видно, що поява іонного фрагмента  $SF^+$  може бути чітко пов'язана з іонізацією найвищої зайнятої молекулярної орбіталі молекули SF. Енергія іонізації цієї орбіталі різними методами визначається у межах 10.14  $\div$  10.85 eV, причому тільки метод ТФГ (ВЗРW91) дає значне недооцінення величини для неї – 8.71 eV. Енергія найнижчої незайнятої молекулярної  $\sigma$ -орбіталі всіма методами отримана як додатна і відносно велика.



**Енергія появи фрагмента SF<sup>+</sup>/SF та енергії іонізації МО молекули SF**

Симетрія МО	К-ть елект- ронів на МО	Розраховані енергії іонізації молекуляр- них орбіталей молекули SF -E <sub>b</sub> [eV]				Експериме- нтальні ене- ргії появи фрагментів E <sub>AP</sub> (eV)	Тип іонно- го фрагме- нта
		ТФГ, V3PW91	ТФГ, M08-SO	ТЗ-МП2	ЗК		
π	4	13.99	16.49	19.41	19.35	–	–
σ	2	13.81	16.01	18.13	18.16	–	S <sup>+</sup>
π	3	8.71	10.14	10.85	10.16	10.09[28]	SF <sup>+</sup>
σ	–	7.53	9.38	6.17	6.15	–	–
σ	–	2.10	1.12	-1.62	-1.27	–	–
σ	–	-0.69	-0.19	-2.25	-2.14	–	–

**Висновки**

Представлена теоретична інтерпретація експериментальних енергій появи позитивних іонних фрагментів з молекул SF<sub>n</sub> (n=1–6) при дисоціативній іонізації в низькоенергетичній області. Проведено порівняльний аналіз результатів розрахунків з метою знаходження відповідності між енергіями іонізації молекулярних орбіталей експериментальними енергіями появи цих іонних фрагментів з різних нейтральних молекул фторидів сірки. Це дозволило експериментальні дані пояснити розрахованими енергіями іонізації молекулярних орбіталей різних вихідних молекул SF<sub>n</sub>. Розрахунки були проведені за допомогою програмного комплексу GAMESS в рамках різних методів Хартрі-Фока, теорії функціонала густини, теорія збурень Мол-

лера-Плессета другого рівня та зв'язаного кластера, що базуються на перших принципах. В цілому, теоретичні результати добре пояснюють експериментальні дані та можуть бути використані для швидкого якісного визначення енергій появи іонних фрагментів.

Слід відмітити, що в деяких випадках теоретичні енергії іонізації різних орбіталей попадають у широкий інтервал експериментальних даних. Найбільш точно визначаються енергетичні характеристики молекулярних орбіталей в рамках теорії зв'язаного кластера. При оцінці енергії появи іонних фрагментів цей метод можна вважати найкращим.

Автор щиро вдячний Ремета Є.Ю. за постійну допомогу в реалізації розрахунків та в обговоренні і поясненні отриманих результатів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

- Schmidt M.W. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / [M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery] // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.
- Демеш Ш.Ш. Энергии появления фрагментов при диссоциативной ионизации молекулы гексафторида серы электронным ударом / Ш.Ш. Демеш, А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпенник, Е.Ю. Ремета // ЖТФ – 2015. – Т. 85, Вып. 6 – С. 44-51.
- Christophorou L.G. Electron interactions with SF<sub>6</sub> / L.G. Christophorou,

- J.K. Olthoff // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2002. – V. 29 – P. 267-330.
4. Christopher J.C. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd Edn. // Wiley: Minnesota – 2004. – 618 p.
  5. Szabo A. *Modern Quantum Chemistry* / A. Szabo, N.S. Ostlund // Macmillan: New York – 1982. – 466 p.
  6. Levine I.N. *Quantum Chemistry*, 5th Edn. // Prentice Hall: New York – 2000. – 739 p.
  7. Boys S.F. *Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System* // *Proc. R. Soc. London Ser.* – 1950. – V. 200–P. 542-554.
  8. Schaefer H.F. *Methods of Electronic Structure Theory* / H.F. Schaefer, T.H. Dunning Jr., P.J. Hay // III. Ed. Plenum Press: New York – 1977. – P. 1-27.
  9. Helgaker T. *Transition-state optimizations by trust-region image minimization* // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 182 –P. 503-510.
  10. Kohn W. *Inhomogeneous Electron Gas* // *Phys. Rev.* –1964. –V. 136 –P. B864-B871.
  11. Kohn W. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140 –P. A1133-A1138.
  12. Becke A.D. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange* // *J. Chem. Phys.* – 1993. –V. 98 –P. 5648-5652.
  13. Zhao Y. *Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions* / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – V. 4 –P. 1849-1868.
  14. Aikens C.M. *A derivation of the frozen orbital unrestricted open-shell and restricted closed-shell second-order perturbation theory analytic gradient expressions* / [C.M. Aikens, S.P. Webb, R.L. Bell, G.D. Fletcher, M.W. Schmidt, M.S. Gordon] // *Theoret. Chem. Acc.* – 2003. – V. 110 –P. 233-253.
  15. Morgon N.H. *Theoretical Study of the Gas-Phase Reaction:  $SF_6 + CO^+ \lambda SF_5 + FCO$*  / N.H. Morgon, R.A. Kennedy // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2008. – V. 19, No. 1 –P. 74-80.
  16. Zaviropulo A.N. *Threshold Electron Impact Ionization of  $SF_6$  Molecule* / [A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, A.V. Snegursky, F.F. Chipev, V.S. Vukstich] // *Tech. Phys. Lett.* – 2005. – V. 31 –P. 785-787.
  17. Dibeler V.H. *Dissociation of  $SF_6$ ,  $CF_4$ , and  $SiF_4$  by electron impact* / V.H. Dibeler, F.L. Mohler // *J. Res. Natl. Bur. Std.* – 1948. – V. 40 –P. 25 (1948).
  18. Pullen B.P. *Dissociative ionization of  $SF_6$  by electron impact* / B.P. Pullen, J.A.D. Stockdale // *Intern. J. Mass Spectr. Ion Physics*– 1975. – V. 21, Iss. 1-2 –P. 35-42.
  19. Hildenbrand D.L. *Mass spectrometric studies of some gaseous sulfur fluorides* // *J. Phys. Chem.* – 1973. – V. 77 –P. 897-902.
  20. Babcock L.M. *Ion–molecule reactions of  $SF_6$ : Determination of I.P.( $SF_5$ ), A.P.( $SF_5^+/SF_6$ ), and  $D(SF_5-F)$*  / L.M. Babcock, G.E. Streit // *J. Chem. Phys.* 1981. – V. 74. –P. 5700-5706.
  21. Stone J.A. *A high pressure mass spectrometric study of the formation and chemistry of the pentafluorosulphurcation ( $SF_5^+$ )* / J.A. Stone, W. Wytenberg // *J. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* – 1989. – V. 94. –P. 269-280.
  22. Radtsig A.A. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* / A.A. Radtsig, B.M. Smirnov // Springer-Verlag: Berlin – 1985. – 463 p.
  23. Ito M. *Relative Cross Sections for Electron-Impact Dissociation of  $SF_6$  into  $SF_x$  ( $x = 1-3$ ) Neutral Radicals* / M. Ito, M. Goto, H. Toyoda, H. Sugai // *Contrib. Plasma Phys.* – 1995. – V. 35. –P. 405-413.
  24. Tarnovsky V. *Electron impact ionization of the  $SF_5$  and  $SF_3$  free radicals* / V. Tar-

- novsky, H. Deutsch, K.I. Martus, K. Becker // J. Chem. Phys. – 1998. – V.109. –P. 6596-6600.
25. Lias S.G. Ion Energetics Data in NIST ChemistryWebBook.
26. <http://webbook.nist.gov> NIST Standard Reference Database N. 69./ S.G. Lias, J.F. Liebman // NIST:GaithersburgMD. – 2014. [Online].
27. Fischer E.R. Collision - induced dissociation and charge transfer reactions of SF<sub>n</sub> (x=1–5): Thermochemistry of sulfur fluoride ions and neutrals / E.R. Fischer, B.L. Kickel, P.B. Armentrout // J. Chem. Phys. –1992. – V. 97. –P. 4859-4870.
28. Gombler W. Chalkogen fluoride in niedrigen Oxydations stufen. V. Die ungewöhnlichen chemischen Gleichgewichte F<sub>3</sub>S–SF<sub>2</sub> ⇌ 2SF<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>SF<sub>2</sub>–SCF<sub>3</sub> ⇌ 2CF<sub>3</sub>SF/ W. Gombler, A. Haas, H. Willner, Z. Anorg// Allg. Chem. – 1980. – V. 469. –P. 135-148.
29. Lias S.G. Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry/ [S.G. Lias, J.E. Barmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard] // J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl.– 1988. – V. 17. –861 p.

Стаття надійшла до редакції 05.07.2015

Sh.Sh. Demesh

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., University Str., 21, Uzhhorod, 88017

## APPEARANCE ENERGIES OF SULPHUR FLUORIDE IONS AND IONIZATION ENERGIES OF MOLECULAR ORBITALS

The structures of neutral SF<sub>n</sub> (n = 1 ÷ 6) molecules were calculated by *ab initio* methods of GAMESS software package. Their ionization energies of molecular orbitals were also obtained in case of neutral molecules. There were made a comparative analyses based on the results of calculations of molecular orbitals' ionization energies and the experimental appearance energies of SF<sub>k</sub><sup>+</sup> ion fragments from SF<sub>n</sub> molecules.

**Keywords:** appearance energy, ionization energy, molecular orbital, ion fragment.

Ш.Ш. Демеш

Институт электронной физики НАН Украины, Университетская ул., 21, Ужгород, 88017

## ЭНЕРГИИ ПОЯВЛЕНИЯ ИОНОВ ФТОРИДОВ СЕРЫ И ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Энергетическая структура нейтральных молекул SF<sub>n</sub> (n = 1 ÷ 6) рассчитана с использованием *ab initio* методов программного комплекса GAMESS. Для нейтральных молекул вычислены энергии ионизации их молекулярных орбиталей. На основе расчетов проведен сравнительный анализ экспериментальных и теоретических энергий появления различных молекулярных фрагментов SF<sub>k</sub><sup>+</sup> из молекул SF<sub>n</sub> и энергий ионизации молекулярных орбиталей.

**Ключевые слова:** энергия появления, энергия ионизации, молекулярная орбиталь, ионный фрагмент.

