

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

VÝPOČET STANDARDNÍCH  
TERMODYNAMICKÝCH FUNKCÍ JEDNODUCHÝCH  
SLOUČENIN V PODMÍNKÁCH TERMÁLNÍHO  
PLAZMATU

ZKRÁCENÁ VERZE DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE      Mgr. OLDŘICH ŽIVNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE    doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D

BRNO 2010

**Klíčová slova**

Standardní termodynamické funkce, partiční funkce, termodynamická rovnováha, termální plazma

**Keywords**

Standard Thermodynamic Functions, Partition Function, Thermodynamic Equilibrium, Thermal Plasma

# Obsah

<b>1 Úvod</b>	<b>4</b>
<b>2 Standardní termodynamické funkce</b>	<b>6</b>
2.1 Princip výpočtu STF . . . . .	6
2.1.1 Partiční funkce . . . . .	8
2.2 Termodynamické funkce . . . . .	9
2.2.1 Standardní termodynamické funkce . . . . .	10
2.3 Výpočet STF . . . . .	11
2.3.1 Vnitřní stupně volnosti . . . . .	11
2.3.2 Aproximace harmonického oscilátoru a tuhého rotoru . . . . .	12
2.3.3 Přímá sumace . . . . .	12
2.3.4 Data pro výpočet STF . . . . .	12
2.4 Výsledky a diskuse . . . . .	13
2.4.1 Problémy v určení partiční funkce . . . . .	13
2.4.2 Faktory ovlivňující STF . . . . .	14
<b>3 Složení a termodynamické funkce systému</b>	<b>16</b>
3.1 Výpočet rovnovážného složení . . . . .	16
3.2 Výpočet termodynamických vlastností . . . . .	17
3.2.1 Dodatkové termodynamické funkce . . . . .	17
3.3 Výsledky a diskuse . . . . .	18
3.3.1 Výpočet složení a TDP systému . . . . .	18
<b>4 Závěr</b>	<b>20</b>
<b>5 Dosažené výsledky</b>	<b>22</b>
<b>6 Náměty pro další práci</b>	<b>23</b>
Seznam použitých zdrojů	24
<b>7 Životopis</b>	<b>27</b>
<b>8 Přehled odborných aktivit</b>	<b>27</b>
<b>9 Seznam publikací</b>	<b>28</b>
<b>10 Summary</b>	<b>30</b>

# 1 Úvod

Komplexní popis dějů probíhajících v plazmatu vychází z experimentálních, případně teoretických údajů, jejichž vzájemná souvislost vyplývá z vhodného teoretického modelu. Tento teoretický model vychází z matematické formulace fyzikálních procesů v plazmatu [1,2].

Výsledky teoretického modelování jsou při studiu komplexního systému ve stavu plazmatu důležité nejen proto, že umožňují nahradit scházející experimentální data, ale též proto, že je možné na jejich základě naměřené hodnoty interpretovat a vyhodnotit. Jeden z klíčových údajů, který je nezbytný prakticky v každém případě modelování, představuje množství látek přítomných v daném místě plazmatu. Toto složení se sice může v čase měnit, s tím, jak se mění ostatní parametry, nicméně všechny chemické děje probíhající v systému směřují k rovnováze.

Počátečním krokem při modelování plazmatu je tedy určení složení a termodynamických vlastností (dále jen TDP) soustavy v termodynamické rovnováze [3].

Rovnovážné složení však určuje i nerovnovážné, resp. kvazistacionární vlastnosti, jakými jsou transportní vlastnosti [4,5]. V takovém případě je podmínka termodynamické rovnováhy platná pro celý objem soustavy oslabena tím, že platí v pouze jednotlivých elementech objemu a nazývá se lokální termodynamické rovnováha (*local thermodynamic equilibrium*, dále LTE [6]), kdy existuje v elementu objemu soustavy rovnováha, již popisuje právě jedna distribuce určená teplotou  $T$ . V případě, že nedojde k ustavení rovnováhy charakterizované jedinou teplotou, lze hovořit o neizotermickém, tedy nerovnovážném plazmatu. Pokud je však frekvence srážek dostatečná, může se ustavit distribuce definovaná nějakou teplotou odpovídající jednotlivým druhům částic, případně molekulárním pohybům. Nejčastěji je to elektronová teplota a teplota těžkých částic (příp. rotační, vibrační, excitační). Tento stav, v němž neplatí LTE, ale existují distribuce s definovanými teplotami se někdy označuje jako NLTE (*non-local thermodynamic equilibrium*, viz např. [2]). Plazma, které splňuje podmínku LTE nebo alespoň NLTE se obvykle nazývá *termální plazma* (viz např. [1]). I v takovém případě je však výpočet rovnovážného složení prvním krokem v modelování plazmatu. Princip výpočtu složení a TDP zůstává nezměněn [7].

Aby bylo možno splnit tento první krok v modelování plazmatu, spočívající v určení rovnovážného složení a TDP soustavy, je třeba mít vstupní data. Těmito vstupními daty jsou standardní termodynamické funkce (dále jen STF) všech látek přítomných v uvažovaném systému v závislosti na teplotě pro zadaný standardní tlak a vzhledem ke zvolené referenční teplotě. Z těchto hodnot STF je třeba získat parciální molární veličiny, především chemické potenciály látek. K tomu je nezbytné znát hodnoty standardních slučovacích enthalpií (slučovacích tepel, dále jen HF) vztaženými k téže referenční teplotě.

Postup umožňující získat složení a TDP soustavy v termodynamické rovnováze je možno rozdělit na dva ekvivalentní přístupy: stechiometrický a nestechiometrický algoritmus [8,9]. Princip stechiometrického algoritmu spočívá ve formulaci systému nezávislých chemických rovnic, který plně určuje rovnovážné složení soustavy. Toto složení musí současně splňovat podmínku látkové bilance. Každé rovnici odpovídá změna standardní Gibbsovy energie, případně rovnovážná konstanta, jež je určena chemickými potenciály reagentů a produktů. Tento přístup vede k soustavě nelineárních rovnic. Jestliže  $M$  je počet lineárně nezávislých podmínek látkové bilance a  $N$  počet komponent soustavy, bude existovat  $N - M$  nezávislých proměnných a stejný počet rovnic, jichž je třeba k úplnému stanovení rovnovážného složení. Tak je tomu vždy, nezávisle na tom, zda se uvažovaný

system chová ideálně. Nestechiometrický přístup vychází z minimalizace celkové Gibbsovy (popř. Helmholtzovy) energie systému na oblasti splňující podmínku látkové bilance. Toho je možno dosáhnout více způsoby. Patrně nejčastější způsob vychází z určení vázaného minima Gibbsovy, příp. Helmholtzovy energie, podmínky látkové bilance určují vazné podmínky. Minimalizace pak vychází z Lagrangeovy metody neurčitých multiplikátorů. V tomto případě existuje  $M$  neurčitých multiplikátorů, což v homogenním systému vede k soustavě  $M + N$  rovnic, z nichž  $N$  je nelineárních [8]. Jelikož  $N$  je počet komponent systému, kterých mohou být i stovky, byly navrženy i metody, jak počet proměnných snížit. Za předpokladu ideálního chování je možné nahradit minimalizovanou funkci její kvadratickou aproximací a minimalizovat tuto aproximaci, což vede na iterační postup, kdy se v každém kroku řeší soustava  $M + 1$  rovnic, což představuje značnou redukci, neboť  $M$  je typicky počet chemických prvků v systému [8, 9]. Takový postup navrhli původně White, Johnson a Dantzig [10] pro výpočet složení ideálního plynného systému.

V literatuře se častěji používá nestechiometrický algoritmus (např. [3, 11] a odkazy tamtéž), stechiometrický se však používá v různých variantách rovněž (např. [5] a odkazy tamtéž).

STF látek bývají tabelovány nejčastěji od 298,15 K do 6 kK viz [12, 13]; spolu s nimi bývají udány i hodnoty HF pro referenční teplotu 0 K nebo 298,15 K. Pro teplotu 298,15 K jsou pro vybrané látky tabelovány též tzv. doporučené hodnoty CODATA [14]. Zásadním požadavkem je, aby všechny HF látek obsažených ve zkoumaném systému byly určeny pro jednu referenční teplotu. S tímto cílem byl navržen databázový systém [15], jež uchovává HF a ve formě aproximačních koeficientů STF individuálních látek a umožňuje vytvořit konzistentní soubor vstupních dat pro výpočet složení a TDP systému obsahující látky vytvořených z prvků množiny  $\mathcal{E} = \{C, F, H, N, O, S, W, Ar, Ca, Cl, Cu, e^-\}$  v intervalu teplot od 298,15 K do 50 kK a rozmezí tlaků od 0,01 bar do 100 bar.

Pro to, aby mohla být zmíněná databáze naplněna daty v uvedeném rozsahu, jež určují složení a TDP, je třeba určit teplotní průběh STF, případně i hodnoty HF. STF plynných látek lze vypočítat na základě spektrálních údajů metodou partiční funkce (viz [12, 13, 16] a odkazy tamtéž). Nezbytným předpokladem výpočtu STF je rovněž sběr vhodných dat pro výpočet partiční funkce.

Autor dizertace se podílel na tvorbě databázového systému [15] ve spolupráci při řešení grantových projektu GA ČR 102/02/1414 a GA ČR 102/06/1337, kde se zabýval především výpočtem STF látek tvořenými prvky množiny  $\mathcal{E}$  pomocí partiční funkce a získáváním dat pro tyto výpočty. Výpočet STF a výběr spektrálních dat, popř. získávání náhrady chybějících spektrálních dat, je i podstatnou částí stávající dizertace. Metoda výpočtu složení a termodynamických vlastností neideálního systému v termodynamické rovnováze byla realizována jako součást řešení GA ČR 102/06/1337.

V této zkrácené verzi dizertace je uvedeno jen naprosté minimum matematických vztahů. Všechny potřebné vztahy a jejich případné odvození jsou uvedeny v samotné dizertaci. Obsah všech oddílů zkrácené verze je podrobněji zpracován v dizertaci, na niž se dále již explicitně neodvoláváme.

## 2 Standardní termodynamické funkce

### 2.1 Princip výpočtu STF

Systém (soustava) je makroskopický objekt vymezený externími proměnnými (např. objemem, povrchem), je oddělen od okolí a obsahuje velké množství částic různých druhů. Podle míry kontaktu s vnějším okolím se obvykle dělí na: 1. otevřený systém, který umožňuje výměnu energie a látky; 2. uzavřený systém, který umožňuje výměnu energie; 3. izolovaný systém, který neumožňuje výměnu energie ani látky. Naměřené hodnoty makroskopických veličin v systému je možné v principu získat jako časovou střední hodnotu těchto veličin vyjádřených jako funkce dynamického stavu systému. Dynamický stav systému obsahujícího  $N$  částic je v klasickém případě plně určen  $3N$  souřadnicemi udávajícími hybnost  $\mathbf{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_{3N}\}$  a  $3N$  souřadnicemi udávající polohu (konfiguraci)  $\mathbf{q} = \{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}$  systému. Kvantově-mechanický popis je plně určen vlnovou funkcí  $\Psi(\mathbf{q})$  konfiguračních souřadnic  $\mathbf{q}$ , nebo jinou vlnovou funkcí  $\Phi(\mathbf{p})$  hybností  $\mathbf{p}$ . Vztah mezi  $\Psi(\mathbf{q})$  a  $\Phi(\mathbf{p})$  určuje Fourierova transformace. Protože je však počet částic systému velký (typicky řádu  $10^{23}$ ) nelze časovou střední hodnotu získat přímým výpočtem.

Podstata výpočtu termodynamických veličin systému a STF vychází z formulace statistické mechaniky, již navrhl Gibbs ve stěžejní práci z r. 1902 [17]. Tento přístup je založen na definici statistického souboru systémů, což umožní určit střední hodnoty veličin, aniž by bylo nutné provádět vystředování přes časový interval. Soubor nekonečně mnoha myšlených systémů, z nichž každý se nachází v jednom z možných stavů fyzikálního systému, reprezentuje dynamický stav fyzikálního systému. Stav makroskopického systému je charakterizován statistickým rozdělením souboru (distribuční funkcí), které udává hustotu pravděpodobnosti, že náhodně vybraný systém ze souboru bude ve vybraném dynamickém stavu. Střední hodnoty makroskopických veličin jsou pak dány jako střední hodnoty reprezentativního souboru určeného distribuční funkcí a tato hodnota se pokládá za rovnou časová střední hodnotě [18, 19]. Pokud systém vyžaduje kvantově-mechanický popis, nazývá se kantová analogie distribuční funkce matice hustot. V termodynamické rovnováze se distribuční funkce  $P$ , resp. matice hustot nemění s časem. V tomto případě je možno ukázat, že distribuční funkce, resp. matice hustot je funkcí integrálu pohybu, jímž je hamiltonián systému [17–19]. Distribuční funkce souboru závisí na všech reprezentativních souborech a je exaktně nedostupná. Je však možno ukázat, že ve statistické limitě je distribuční funkce rovna maximálnímu členu, až na chybu druhého řádu konvergující k nule. Tento maximální člen, který definuje distribuční funkci je zadán nejpravděpodobnější distribucí<sup>1</sup>. Výsledky je možné zobecnit i na kvantovou mechaniku. Normalizační konstanta distribuční funkce se nazývá partiční funkce, příp. fázový integrál a je, v případě uzavřeného systému reprezentovaného kanonickým souborem, rovna součtu, resp. integrálu exponenciálních členů přes diskrétní, resp. spojitě energetické spektrum systému. Lze ukázat, že pro diagonální prvky matice hustot  $P_{kk}$  kanonického souboru platí

$$P_{kk} = \frac{e^{-\beta E_k}}{Q},$$

kde

$$Q = \sum_k e^{-\beta E_k}, \quad (1)$$

---

<sup>1</sup>Distribucí rozumíme rozdělení systémů do možných stavů systému se zadanými energiemi. Maximální distribuci odpovídá největší počet způsobů, jimiž lze obsadit dané stavy.

v níž  $\beta = 1/kT$ , kde  $T$  je absolutní teplota a  $k$  Boltzmannova konstanta<sup>2</sup>.  $P_{kk}$  je rovna pravděpodobnosti, že náhodně vybraný systém ze souboru bude ve stavu s energií  $E_k$ .

Pokud lze považovat částice v systému za nezávislé, lze separovat translační a vnitřní stupně volnosti jednotlivých částic, takže každá jednotlivá chemická látka bude mít charakteristické nezávislé spektrum energií, a tím je pro ni dána partiční funkce. Ze znalosti partiční funkce vyplývají hodnoty parciálních molárních veličin a tedy všech STF individuálních látek. Pokud v uvažovaném systému jednotlivé molekuly vzájemně interagují, je tato interakce vyjádřena pomocí separabilního konfiguračního integrálu, z něhož lze odříznout neideální (dodatkové) složky parciálních molárních veličin. Na základě uvedených předpokladů o separabilitě stupňů volnosti, je stav systému plně určen pomocí STF jednotlivých látek a dodatkovými parciálními molárními veličinami. Jak již bylo řečeno výše, složení systému je dáno minimalizací Gibbsovy, resp. Helmholtzovy energie za zadaných hodnot  $T$ ,  $P$ , resp.  $T$ ,  $V$ . V těchto případech je tedy nezbytné umět určit hodnoty chemických potenciálů, resp. parciálních molárních Helmholtzových energií, všech komponent systému.

Výpočet STF látek tedy vychází ze znalosti energetických hladin molekul. Přímočará metoda pro výpočet STF vychází přímo ze zadaných hladin energií, které se dosadí do vzorce pro výpočet partiční funkce a jejich derivací. Tyto hladiny energií je možné získat experimentálně, především ze spektrálních dat, ale též pomocí teoretických výpočtů. V případě atomů jsou jedinými hodnotami elektronové hladiny energií a jejich statistické váhy. V případě molekul je většina vibračních a rotačních hladin zadána prostřednictvím spektroskopických konstant. Jednotlivé hladiny energií lze z těchto konstant vypočítat na základě určitého spektroskopického modelu, který vychází z poruchové teorie. Tento spektroskopický model se parametrizuje spektrálními daty. Nejjednodušším modelem je model tuhého rotoru a harmonického oscilátoru. Složitější modely uvažují interakci vibrace a rotace, anharmonicitu, centrifugální distorzi, rezonance apod. V současné době je však též možné při výpočtu energií vycházet z hodnot teoretických. V případě vibračně-rotačních energií je možno řešit Schrödingerovu rovnici pro jaderné pohyby, je-li zadána plocha potenciální energie. Plochu nebo křivku potenciální energie určuje celková energie elektronového stavu pro danou konfiguraci jader a je možné ji získat *ab initio* metodami kvantové chemie.

Metoda výpočtu STF, v níž se dosazují přímo hladiny energií do vzorce pro partiční funkci a jejich derivací buď přímo či prostřednictvím spektroskopických konstant se nazývá přímá sumace. Tato metoda však vyžaduje dostatečné množství dat, na základě nichž je možné určit celé spektrum energií dané molekuly. V případě, že se vychází ze spektroskopického modelu, je nezbytné určit mezní hodnoty rotačních a vibračních kvantových čísel. Z tohoto důvodu je většinou použita na látky složené z dvouatomových molekul.

Pokud není známo dostatek vstupních dat, je možno vyjít při výpočtu STF z metod přibližných. U těchto metod se součet přes vibračně-rotační hladiny daného elektronového stavu provede jiným způsobem, aniž by bylo třeba určovat horní mez kvantových čísel. Součet se hledá pomocí formulí pro součet nekonečných řad, např. pomocí integrálního Eulerova vzorce. Tyto metody se dnes používají především u víceatomových molekul. Nejnižší aproximací jsou ty, které vycházejí z modelu harmonického oscilátoru (HO) a tuhého rotoru (RR). I když tato metoda vychází z nesprávného fyzikálního modelu, je

---

<sup>2</sup>V případě, že hladiny energií jsou spojité, bude na místo diskrétní hodnoty  $E_k$  vystupovat hamiltonián  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  a sumace bude nahrazena integrací.

možno ji využít pro odhad redukované standardní molární Gibbsovy energie i za vysokých teplot, které předpokládáme v této práci do 50 kK. Výhoda tohoto modelu spočívá v tom, že vyžaduje pouze nejmenší soubor vstupních dat, jimiž jsou obvykle fundamentální frekvence a rotační konstanty. Existují ovšem i další metody, např. ty, které využívají vypočtené plochy potenciální energie.

Obecně používanou metodou pro výpočet STF dvouatomových molekul v této práci je přímá sumace, zatímco v případě víceatomových molekul je to model HO a RR. V literatuře je situace obdobná. Tabelované hodnoty STF individuálních látek v tabulkách JANAF [13] jsou pro dvouatomové molekuly většinou určeny v aproximaci Mayer-Goeppert Mayerové [20], a v případě víceatomových molekul obvykle též v aproximaci RR, HO. Další rozsáhlé tabulky [12] vychází v případě dvouatomových molekul z metody přímé sumace, zatímco STF víceatomových molekul vychází z přibližných metod a často též RR, HO. Ve zmíněných tabulkách jsou však hodnoty STF ve většině případů tabelovány jen do 6000 K, což je v podmínkách plazmatu často nedostačující.

### 2.1.1 Partiční funkce

Ze znalosti  $Q$  je možné získat všechny termodynamické funkce. Přesná hodnota partiční funkce souboru, která by vycházela z exaktních hladin energie systému, není dostupná. Vycházíme však většinou z následujících předpokladů.

1. Celkový kvantový stav systému je dán lineární kombinací součinu jednočásticových funkcí pro úplnou množinu pozorovatelných veličin.

2. Separabilita translačních a vnitřních stupňů volnosti částic v systému. Translační stupně volnosti závisí na souřadnicích hmotného středu a v klasické limitě pro  $N$  částic

$$Q_{\text{tr}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)/kT} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}.$$

Odtud

$$Q_{\text{tr}} = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!}, \quad (2)$$

kde  $\Lambda$  je de Broglieova teplotná vlnová délka

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

a  $m$  hmotnost.

3. Vnitřní stupně volnosti jsou navzájem nezávislé a nezávisí na konfiguraci systému. Potom je vnitřní složka partiční funkce  $Q_{\text{int}}$  separovatelná na příspěvky všech částic a rovněž nezávisí na konfiguraci systému. Vnitřní složka je dána součtem diskretních stavů molekuly

$$Q_{\text{int}} = \sum_k e^{-\beta E_k}. \quad (3)$$

Faktor vyjadřující vzájemnou interakci, neboli konfigurační integrál, je

$$Z(\mathbf{r}^N) = \int e^{-\beta V(\mathbf{r}^N)},$$

přičemž složka  $Z$  dané molekuly v systému neinteragujících částic je

$$Z(\mathbf{r}) = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr = V.$$



Pro  $N$  neinteragujících částic tedy

$$Q = \frac{Q_{\text{int}}^N V^N}{\Lambda^{3N} N!}. \quad (4)$$

Je-li v systému více druhů částic, pak označíme-li v (4) partiční funkci  $Q_i$ , lze psát

$$Q = \prod_i Q_i,$$

4. Pokud částice vzájemně interagují, je interakce vyjádřena separabilním faktorem, jímž je konfigurační integrál  $Z(\mathbf{r}^N)$  závislejícím na konfiguračních souřadnicích všech částic systému

$$Q = \prod_i Q_i V^{-N_i} Z(\mathbf{r}^N), \quad (5)$$

kde  $N = \sum_i N_i$ .

## 2.2 Termodynamické funkce

Základní termodynamické veličiny jsou

$$\begin{aligned} U &= \mathcal{Q} + W, \\ H &= U + PV, \\ A &= U - TS, \\ G &= H - TS. \end{aligned}$$

$U$  označuje vnitřní energii,  $H$  enthalpii,  $A$  Helmholtzovu energii a  $G$  Gibbsovu energii.  $T$  je termodynamická teplota a  $S$  entropie.  $\mathcal{Q}$  značí teplo systému dodané,  $W$  práci vykonanou vnějšími silami na systému. Dále uvažujeme pouze objemovou práci  $dW = -PdV$ , kde  $P$  je tlak systému a  $V$  objem.

Střední hodnotu energie systému lze ztotožnit s vnitřní energií  $\bar{\bar{E}} \leftrightarrow U$ . Lze dále ukázat [18], že

$$\mathbf{k}T \ln Q = TS - \bar{\bar{E}} = -A. \quad (6)$$

Pro chemický potenciál  $\mu_i$  platí

$$\mu_i = -\mathbf{k}T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{T, \mathbf{x}, N_j}.$$

Na místo počtu částic  $N_i$  se obvykle používá látkové množství  $n_i = N_i/N_A$ .

Chemický potenciál  $\mu_i$  je parciální (molární) Gibbsova energie látky  $C_i$  v systému. Pro parciální molární termodynamické veličiny  $\bar{X}$  platí

$$X(\mathbf{Z}, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^g n_\alpha \bar{X}_i,$$

přičemž

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}.$$

Aby bylo možné určit hodnoty STF a termodynamických funkcí systému, je třeba definovat standardní stav.

Standardním stavem plynné látky rozumíme stav ideálního plynného systému (i hypotetického) obsahujícího čistou složku za teploty systému a standardního tlaku  $P^\circ$ . Podle doporučení IUPAC je hodnota standardního tlaku 100 kPa (1 bar). Takto definovaný standardní stav je označen horním indexem  $\circ$ . Stav čisté látky nebo směsi plynů řídící se stavovou rovnicí ideálního plynu za teploty a tlaku systému označujeme horním indexem  $*$ . Rozdíl  $X - X^* = X^{\text{ex}}$ , udává odchylku od ideálního chování, je označen horním indexem  $\text{ex}$  a nazývá se dodatková funkce.

Za referenční hladinu energie se obvykle pokládá standardní slučovací enthalpie  $\Delta_f H_{T_{\text{ref}}}^\circ$  látky za dané referenční teploty  $T_{\text{ref}}$ . Parciální molární funkce objemu však závisí na standardní molární slučovací vnitřní energii  $\Delta_f U_{T_{\text{ref}}}^\circ$ . Referenční teplota se většinou volí 298,15 K [12] nebo 0 K [13]. Pro  $T_{\text{ref}} = 0$  K platí

$$\lim_{T_{\text{ref}} \rightarrow 0} \Delta_f H_{T_{\text{ref}}}^\circ = \Delta_f U_{T_{\text{ref}}}^\circ.$$

### 2.2.1 Standardní termodynamické funkce

Partiční funkce podle (4) závisí na objemu, jenž je ve standardním stavu určen stavovou rovnicí ideálního plynu za tlaku  $P^\circ$ . STF tedy závisí obecně na standardním stavu a jsou určeny vzhledem k referenční teplotě  $T_{\text{ref}}$ .

Z partiční funkce lze získat redukovanou Gibbsovu energii  $\Phi^\circ$ , již je možno tabelovat a na jejímž základě lze získat všechny ostatní STF. Definována je pomocí standardní molární Gibbsovy energie  $G^\circ$  a rozdílu enthalpií [ $H^\circ(T_{\text{ref}}) - H^\circ(0)$ ] jako

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - [H^\circ(T_{\text{ref}}) - H^\circ(0)]}{T}. \quad (7)$$

Standardní chemický potenciál  $\mu_i$  komponenty  $C_i$  je pak dán jako

$$\mu_i^\circ(T) = \Delta_f H_{T_{\text{ref}},i}^\circ - T\Phi_i^\circ(T). \quad (8)$$

Pokud je referenční teplota 0 K, pro standardní parciální molární Helmholtzovu energii platí

$$\bar{A}_i^\circ = \mu_i^\circ - \mathbf{R}T, \quad T_{\text{ref}} = 0. \quad (9)$$

Podle (7) je za  $T_{\text{ref}} \neq 0$  K

$$\Phi_{T_{\text{ref}}}^\circ(T) = \Phi_0^\circ(T) + \frac{H^\circ(T_{\text{ref}}) - H^\circ(0)}{T}, \quad (10)$$

kde  $\Phi_0^\circ$  je standardní redukováná Gibbsova energie pro  $T_{\text{ref}} = 0$  K (v dalším index 0 vynecháváme).

$\Phi^\circ$  je určena partiční funkcí, která je součinem vnitřní  $Q_{\text{int}}$  (3) a translační složky  $Q_{\text{tr}}$  (2) (odd. 2.1.1). Platí

$$\Phi^\circ = \Phi_{\text{tr}}^\circ + \Phi_{\text{int}}^\circ,$$

kde

$$\Phi_{\text{tr}}^\circ(T) = \mathbf{R} \ln \left( \Lambda^{-3} \frac{\mathbf{R}T}{P^\circ} \right) \quad (11)$$

a interní složka

$$\Phi_{\text{int}}^\circ(T) = \mathbf{R} \ln Q_{\text{int}}. \quad (12)$$

Jelikož všechny  $X^\circ$  lze odvodit z  $\Phi^\circ(T)$ , platí též

$$X^\circ = X_{\text{tr}}^\circ + X_{\text{int}}^\circ. \quad (13)$$

Vztahy pro translační a vnitřní složky dalších STF uvádí např. [12].

## 2.3 Výpočet STF

### 2.3.1 Vnitřní stupně volnosti

Translační složka STF je zadána pro daný standardní tlak jednoznačně (např. [12]). Výpočet vnitřní složky však závisí na energii vnitřních stupňů volnosti.

Vibrační stavy jsou závislé na elektronovém stavu a rotační stavy závisí jak na vibračním, tak na elektronovém stavu. Pohybový stav molekuly je vyjádřen kvantovanými momenty hybnosti, které jsou reprezentovány pomocí kvantových čísel, což jsou buď celá čísla či celočíselné násobky  $1/2$  (viz např. [21, 22]).

V souladu se zavedenou symbolikou, běžnou ve spektroskopii, lze diskrétní hladinu s energií  $E_j$  rozepsat jako

$$\frac{E_j}{hc} = T_e^i + F_v^i(J) + G^i(v) + \dots, \quad i = 1, 2, \dots, \\ J = J_{\min}^i, J_{\min}^i + 1, \dots, J_{\max}^i, \quad v = 0, 1, \dots, v_{\max}^i, \quad (14)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  rychlost světla,  $J$  je rotační kvantové číslo,  $v$  značí vibrační kvantové číslo.  $F_v^i(J)$  udává hodnotu vlnočtu (neboli energii termu v  $\text{cm}^{-1}$ ) rotačního stavu  $J$  pro zadaný vibrační stav  $v$  a elektronový stav  $i$ .  $G^i(v)$  udává vlnočtu vibračního stavu  $v$  v elektronovém stavu  $i$  a  $T_e^i$  značí energii  $i$ -tého elektronového termu odpovídající konfiguraci jader v minimu potenciální energie ( $T_0$  pak určuje energii elektronového termu vzhledem k nulové hladině vibračně-rotační energie).

V lineární molekule složené z  $N$  atomů existuje  $3N - 5$  vibračních modů, v nelineární  $3N - 6$  vibračních modů. Tři stupně volnosti zbývají na translační pohyb a 3 na rotační.

Pokud jsou v molekule identická jádra, ovlivňuje jaderný spin statistickou váhu rotačních hladin podle symetrie molekuly. V případě přímé sumace je proto nezbytné znát jaderný spin. Pokud se však vychází z přibližných metod, je možné ve vysokoteplotní limitě zahrnout vliv identických jader pomocí čísla symetrie  $\sigma$ . Číslo symetrie udává počet nerozlišitelných konfigurací jader, k nimž lze dospět jednoduchou rotací [22].

Hladiny vibračně-rotačních energií každého elektronového stavu je možné určit na základě spektroskopického modelu, který je obvykle založen na poruchové teorii jako rozvoj podle mocnin kvantových čísel a je parametrizován experimentálními, příp. teoretickými daty. Tento model koresponduje se symetrickými vlastnostmi molekuly a souvisí s momenty setrvačnosti  $I_A, I_B, I_C$ , kolem hlavních, vzájemně kolmých os. Nejvýše četné ose molekuly (geometrické ose) odpovídá  $I_A$ . Základní typy z hlediska rotace jsou: lineární rotor,  $I_A = 0, I_B = I_C$ ; symetrický rotor,  $I_B = I_C \neq I_A$ ; sférický rotor,  $I_A = I_B = I_C$ ; asymetrický rotor,  $I_A \neq I_B \neq I_C$ .

Energie rotačních a vibračních termů víceatomových molekul jsou předmětem teoretické spektroskopie (viz např. [22]). Vibračně-rotační energie dvouatomových molekul jsou předmětem např. monografie [21].

### 2.3.2 Aproximace harmonického oscilátoru a tuhého rotoru

Nultou aproximaci výpočtu STF představuje model HO a RR. V tomto případě jsou vibrace a rotace v každém elektronovém stavu vzájemně nezávislé. Vibrace, resp. rotace vychází z lineárních členů rozvoje rotační a vibrační energie. Model HO je dán součtem nekonečné geometrické řady, kdy vibrační energie není shora omezená, model RR vychází ze zanedbání centrifugální distorze a interakce vibrace a rotace, přičemž sumace je nahrazena integrací. Výpočet STF v tomto modelu vyžaduje znalost pouze harmonických, resp. fundamentálních, frekvencí a rotačních konstant. Vzorce pro výpočet STF v modelu HO, RR jsou uvedeny např. v [12, 22]. Model RR, HO se stále ještě používá v mnoha případech víceatomových molekul, pro něž není známo dostatek vstupních dat [12, 13].

### 2.3.3 Přímá sumace

V metodě přímé sumace se dosazují diskrétní hladiny energií pro částici dané látky přímo do vztahu pro vnitřní složku partiční funkce (3). Hladiny vibračních a rotačních energií vychází ze vzorců pro výpočet energií vibračních a rotačních termů. Tyto vzorce obvykle vyjadřuje mocninný rozvoj podle kvantových čísel a jsou parametrizovány spektroskopickými konstantami. Pomocí těchto konstant se určí všechny diskrétní hladiny až po disociační limitu. Již z toho je patrné, že hodnoty těchto konstant by měly být platné i pro geometrie vibračně-rotačních stavů blízcích se maximálním hodnotám vázaných stavů. Toho však většinou nebývá dosaženo. Zásadním bodem pro přímou sumaci je umět určit meze kvantových čísel. To vychází z extrapolace diference vibrační energie k nule a z limitní křivky pro efektivní potenciál [12, 21].

Z důvodu nedostatku spektroskopických konstant a poměrné složitosti výpočtu se přímá sumace používá především na výpočet STF dvouatomových molekul [12, 13]. Metoda je popsána v [12, 16].

### 2.3.4 Data pro výpočet STF

Výpočet STF v přiblížení RR, HO vyžaduje pouze harmonické, popř. fundamentální frekvence a rotační konstanty. Rotační konstanty lze získat i z rovnovážných geometrií. Výpočet STF přímou sumací vyžaduje větší množství vstupních dat. Kromě rotačních konstant jsou nezbytné i anharmonické frekvence.

Energie elektronových hladin atomů jsou dostupné na www stránkách NIST [23]. Spektrální údaje týkající se víceatomových molekul jsou pro vybrané molekuly uvedeny rovněž na www stránkách [23]. Údaje týkající se především  $T_0$  a fundamentálních frekvencí většího množství molekul jsou v [24–26], což je dostupné i na www stránkách [27]. Starší data obsahuje dodatek monografie [28]. Konstanty dvouatomových molekul jsou shromážděny v monografii [29] a jsou dostupné opět na www stránkách [27]. Experimentální nebo teoretické údaje určitých molekul bývají publikovány v odpovídajících časopisech. Kromě toho, data použitá pro výpočet STF udávají i tabulky [12, 13].

Dostupná data jsou často neúplná, pro některé molekuly, především ionty, nejsou žádná. V takových případech je nezbytné chybějící data odhadnout. Odhady spektroskopických dat byly provedeny v řadě případů již v [12, 13]. V současné době je možné najít spolehlivou náhradu spektrálních dat v teoretických, především *ab initio* výpočtech kvantové chemie.

Dalšími údaji nezbytnými pro určení složení a termodynamických vlastností systému jsou standardní slučovací enthalpie. Hodnoty těchto veličin jsou pro referenční teplotu

0 K nebo 298,15 K uvedeny v tabulkách [12,13], případně jsou výchozí údaje pro jejich určení k dispozici na www stránkách [27]. Stejně jako v případě spektroskopických konstant představují výpočty *ab initio* spolehlivý odhad standardních slučovací enthalpií.

V této práci byly použity jak výsledky *ab initio* výpočtů převzatých z literatury, tak získaných vlastními výpočty. Vlastní výpočty byly použity na odhad spektroskopických konstant i pro odhad standardních slučovací enthalpií. Některé výpočty elektronových struktur vybraných molekul, na nichž se podílel autor této práce byly též publikovány v časopisech [30–34], kde jsou uvedeny výsledky výpočtů nízko ležících elektronových stavů molekul  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OF}_2^+$ ,  $\text{SF}_2$ ,  $\text{SF}_2^+$ ,  $\text{SF}_2^-$ ,  $\text{NF}_2$ ,  $\text{NF}_2^+$ ,  $\text{NF}_2^-$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}_2^-$  a  $\text{F}_3^-$ .

## 2.4 Výsledky a diskuse

Metody uvedené výše byly použity na výpočet STF individuálních látek. Standardní metoda pro výpočet STF látek složených z víceatomových molekul vychází z modelu RR, HO. Metoda pro výpočet STF látek tvořených dvouatomovými molekulami vychází z přímé sumace. Uvažované látky sestávají z molekul tvořených prvky množiny  $\mathcal{E}$  (viz str. 5) v intervalu teplot od 298,15 K do 50 kK, pro standardní tlak  $P^\circ = 1$  bar. Výsledné hodnoty STF jsou tabelovány ve formě aproximačních koeficientů v databázovém systému [15]. Aproximační koeficienty jsou obsaženy v souboru `species`, který je spolu se souborem literárních odkazů `references.txt` součástí elektronické přílohy `prilohy.zip` k elektronické verzi disertace.

### 2.4.1 Problémy v určení partiční funkce

V prvé řadě nejsou podmínky 1.–4. v odd. 2.1.1 kladené na separabilitu partiční funkce systému splněny vždy. V interagujícím systému jsou i vnitřní stupně volnosti ovlivněny ostatními částicemi v systému. Jelikož jsou v plazmatu nabitě částice, budou ovlivňovat prostřednictvím elektrostatické interakce molekulární hamiltonián a tedy elektronové hladiny. Tyto změny se projeví jak na hodnotách energií, tak na ionizačním potenciálu, který se snižuje. Je tedy zřejmé, že podmínka 3. není splněna a nelze separovat vnitřní složku  $Q_{\text{int}}$  od příspěvku zapříčiněného vzájemnou interakcí. Konfigurační integrál pak nebude separabilní a nebudou separabilní tudíž ani ideální a dodatkové složky parciálních molárních veličin, jako je chemický potenciál. Partiční funkce látky v takovém případě závisí na systému v němž se látka nachází. V takovém případě nejsou definovány ani STF.

Elektronové spektrum vlastních hodnot atomu nebo molekuly  $\mathcal{H} = \{E_1, E_2, \dots, E_i, \dots\}$  má nekonečně mnoho členů, které jsou shora omezené, neboť každá hodnota  $E_i < C$ , kde  $C \in \mathbb{R}$  lze chápat jako nejvyšší ionizační potenciál. V takovém případě součet (3) jde nade všechny meze, a stejně tak termodynamické funkce, které definuje.

K řešení problému divergence partiční funkce bylo navrženo mnoho postupů renormalizace [35,36], což lze vyjádřit zjednodušeně jako

$$Q_{\text{int}} = \sum_{k=1}^{\infty} w_k(T, \rho) e^{-\beta E_k},$$

kde

$$\lim_{k \rightarrow \infty} w_k = 0,$$

kde  $w_k$  představuje renormalizační funkci ve tvaru obsazovací pravděpodobnosti stavu  $k$  závisící na teplotě a hustotě  $\rho$  systému.

Jedním z kritérií pro formulaci renormalizační metody je to, zda vyhovuje vztahům mezi termodynamickými veličinami, tj. zda je termodynamicky konzistentní. Mezi termodynamicky konzistentní formulace patří formalismus obsazovacích čísel [36]. S výsledky tohoto formalismu souhlasí následující postup. Na místo součtu nekonečné řady (3) pro celé spektrum molekuly dané látky, se uvažují jednotlivé molekuly, z nichž každá se nachází v právě jednom z možných stavů. V partiční funkci systému se pak složka  $Q_{\text{int},i}$  redukuje na jediný člen  $\exp(-\beta E_i)$ , který pouze vyjadřuje relativní energii vzhledem k základnímu stavu. Každá elektronová hladina je tedy ekvivalentní individuální látce. Jelikož je množství látky v systému konečně velké, bude množství molekul daných elektronových stavů konečné pouze pro konečně mnoho těchto stavů. Jakým množstvím však každý stav přispívá k partiční funkci a termodynamickým funkcím závisí na složení celého systému v termodynamické rovnováze. Příspěvek látky k partiční funkci a termodynamickým funkcím závisí na termodynamické rovnováze systému. Hodnoty  $E_i$  v interagujícím systému závisí na konfiguraci systému.

Výše uvedený postup však vyžaduje určit značné množství elektronových hladin, což v případě látek uvažovaných v této práci nebylo k dispozici. U mnoha molekul byly známy pouze základní stavy. Předpokládáme v dalším, že pro známé elektronové stavy je  $w_k$  velmi blízká jedné. Získané hodnoty STF lze chápat jako počáteční odhad.

#### 2.4.2 Faktory ovlivňující STF

Výsledné hodnoty STF závisí na tom, jakým způsobem byla provedena renormalizace elektronové partiční funkce. Jak již bylo řečeno, z důvodu neseparability vnitřní partiční funkce budou parciální molární veličiny látek obecně záviset na složení. Z tohoto důvodu též nelze stanovit chybu výpočtu STF.

Za předpokladu, že partiční funkce je konečná, je možno popsat následující vlivy.

**Vliv elektronových hladin** Vycházejme z toho, že do výpočtu STF přispívá konečně mnoho elektronových stavů až po určitou mez. Hodnoty STF jsou dány celkovým počtem stavů, hustotou stavů a jejich energií. Energie valenčních elektronových stavů jsou většinou řádu jednotek eV, takže se za nižších teplot (pod cca 10 kK) obvykle neprojeví výraznějším způsobem. Energie Rydbergových stavů je obecně větší než stavů valenčních a proto se někdy v literatuře do výpočtu STF nezahrnují [12]. Pokud je však vysoká hustota stavů, jako je tomu u molekuly  $F_2$  (stavy od  $93\,000\text{ cm}^{-1}$  výše), vzniká charakteristické maximum  $C_p^\circ$  s hodnotou cca  $65\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  již za teplot kolem 8000 K. Ve zmíněném případě jsou elektronové stavy, které způsobují vznik ostrého maxima v  $C_p^\circ(T)$ , Rydbergovy. Za teplot až do 50 kK lze očekávat obecně vyšší podíl Rydbergových stavů, jako je tomu například v atomu dusíku, kde se maximum  $C_p^\circ$  objevuje až při cca 25 kK. V této práci na rozdíl od tabulek [12], případně i [13], jsou ve výpočtu STF Rydbergovy stavy uvažovány, pokud jsou údaje o nich k dispozici.

Pokud uvažujeme konečný počet elektronových stavů, které leží pod určitou hranicí (např. 10 eV), nejsou obvykle k dispozici údaje o všech elektronových stavech pod touto hranicí. Lze tedy vyslovit závěr, že hodnoty STF jsou obecně podhodnoceny, pokud jde o elektronové stavy.

**Vliv vibračně-rotačních hladin** To, jakým způsobem ovlivňují vibračně-rotační hladiny STF, závisí na použitém výpočetním modelu. Metoda přímé sumace vychází většinou ze spektroskopické aproximace s využitím vzorců uvedených v odd. 2.3.1. Tyto vzorce

využívají experimentální (popř. teoretické) konstanty, získané pro vibračně-rotací stavy molekuly v blízkosti rovnovážné geometrie. Pokud se takové konstanty použijí pro výpočet energií pro excitované vibrační a rotační stavy, kdy  $v \rightarrow v_{\max}$ ,  $J \rightarrow J_{\max}$ , potom již energetické hladiny nemusí být adekvátně určeny. Z tohoto důvodu se v literatuře provádí extrapolace k těmto vysokým hodnotám  $v$  a  $J$  [12]. Ta však vyžaduje dostatečné množství vstupních dat.

Jiná možnost výpočtu vibračně rotačních hladin daného elektronového stavu dvouatomových molekul vychází z numerické integrace Schrödingerovy rovnice pro zadaný efektivní potenciál. V této práci byly provedeny výpočty STF molekuly  $\text{SF}^-$  na základě numerické integrace Schrödingerovy rovnice pro dva nejnižší singletové stavy. Výsledky byly srovnány s výpočtem vycházejícím ze vzorců pro výpočet energetických hladin pomocí spektroskopických konstant. Neadekvátnost spektroskopického modelu se projevila tím, že všechny hodnoty STF byly od určitých teplot oproti odpovídajícím hodnotám z numerického výpočtu podhodnoceny. Zmíněné rozdíly nejsou příliš výrazné a s výjimkou  $C_p^\circ$  rostou s teplotou. Nejvýraznější rozdíl nastal v případě  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  a pro 50 kK činil cca 32 kJ mol<sup>-1</sup>. I když výpočet STF na základě numerického řešení Schrödingerovy rovnice není zcela přesný, neboť kromě numerické chyby existuje chyba fyzikální aproximace, nenastávají problémy s neadekvátností spektroskopických konstant a je možno je považovat za spolehlivé.

Pokud jde o přibližný výpočet STF metodou RR, HO, je nekorektní již samotný fyzikální model. V případě RR je to především fakt, že v něm není postížena interakce vibrace a rotace ani centrifugální distorze. Aproximace HO vychází z kvadratického potenciálu bez anharmonického členu, a tudíž neexistuje disociační limita; vibračních stavů je nekonečně mnoho a nejsou zhora omezené. Je-li uvažován konečný počet vibračně-rotací hladin, tak jak je tomu v přímé sumaci, dochází s růstem teploty k „vysycení“ odpovídajících vnitřních stupňů volnosti, a proto  $C_p^\circ(T) \rightarrow 0$  pro  $T \rightarrow \infty$ . Naproti tomu v aproximaci RR je  $C_{p,\text{RR}}^\circ$  rovna  $\mathbf{R}$  u lineárních molekul a  $\frac{3}{2}\mathbf{R}$  u nelineárních molekul. Aproximace HO vede k limitě

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{p,\text{HO}}^\circ(T) = \mathbf{R} \sum_i d_i,$$

kde  $d_i$  je degenerace vibrace  $i$ . Standardní molární enthalpie a HO se pak odtud asymptoticky blíží lineární funkci se směrnici určenou výše uvedeným vztahem; standardní molární enthalpie RR je lineární v celém intervalu teplot.

Skutečnost, že  $C_p^\circ(T)$  konverguje nikoliv k nule, nýbrž ke konstantě dané násobkem  $\mathbf{R}$ , je hlavní příčinou rozdílu hodnot STF za vyšších teplot, především  $C_p^\circ(T)$  a  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ . Teplotní závislost  $C_{p,\text{RR,HO}}^\circ(T)$  je vždy monotónní, zatímco v případě přímé sumace vzniká za určité teploty vždy ostré maximum.

Obecně tedy platí, že až do určité teploty, poskytuje aproximace RR, HO hodnoty STF přibližně stejné nebo menší než přímá sumace, zatímco od této teploty budou hodnoty získané v aproximaci RR, HO větší než u přímé sumace a tento rozdíl se bude s růstem teploty zvyšovat. Při 50 kK pro  $\text{SF}^-$  činila relativní odchylka vnitřní složky  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  aproximace RR, HO a přímé sumace 205 %; se zahrnutím translační složky činila tato odchylka 49 %. Pokud však jde o  $\Phi^\circ(T)$ , je rozdíl mezi hodnotami v přiblížení RR, HO a přímou sumací relativně malý; při 50 kK pro  $\text{SF}^-$  byla u vnitřní složky zjištěna relativní odchylka 11 % a se zahrnutím translačního příspěvku byla tato odchylka toliko 4 %.

Odhad  $\Phi^\circ(T)$  získaný v aproximaci RR, HO lze tedy považovat za přijatelný až do 50 kK. V této práci byl model RR, HO použit pouze pro výpočet STF víceatomových molekul. Za vyšších teplot, kdy vzniká výrazný rozdíl v hodnotách  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , je množ-

ství víceatomových látek v reálném systému velmi malé. Systém produktů rozkladu SF<sub>6</sub> uvažovaný v této práci, neobsahoval od cca 8000 K prakticky žádné víceatomové molekuly. Pod uvedenou teplotu je však aproximace RR, HO stále přijatelná, takže termodynamické funkce systému nebudou ovlivněny neadekvátností modelu RR a HO. U dvouatomových molekul je však situace jiná, neboť se vyskytují až do vyšších teplot (cca 30 kK). V takovém případě lze očekávat ovlivnění enthalpie systému podle jejich látkového množství. Z tohoto důvodu je zřejmé, že STF dvouatomových molekul je třeba počítat adekvátními metodami, nejlépe přímou sumací.

### 3 Složení a termodynamické funkce systému

Cílem výpočtu STF individuálních látek je poskytnout vstupní data k výpočtu složení a termodynamických vlastností (TDP) systému. Výpočet složení systému v termodynamické rovnováze musí předcházet výpočtu TDP. O principu výpočtů již byla řeč v úvodu (oddíl 1). Výpočet složení v této práci vychází z nestechiometrického algoritmu (viz dále např. [8]).

#### 3.1 Výpočet rovnovážného složení

Základní vztahy pro výpočet rovnovážného složení  $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$  systému  $\mathcal{S}$ , vychází z minimalizace funkce

$$F(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^N f_i, \quad f_i = \begin{cases} n_i \mu_i / \mathbf{R}T & \text{pro dané } T, P, \\ n_i \bar{A}_i / \mathbf{R}T & \text{pro dané } T, V, \end{cases} \quad (15)$$

na oblasti, v níž jsou splněné podmínky látkové bilance

$$\sum_{i=1}^N n_i a_{ij} = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, M, \quad (16)$$

v níž  $a_{ij}$  je prvek konstituční matice a  $b_j$  udává celkové látkové množství prvku  $\mathcal{E}_j \in \mathcal{S}$ . V elektroneutralním plazmatu je látkové množství e<sup>-</sup> nulové,  $b_{e^-} = 0$ , pro všechny ostatní prvky  $b_j > 0$ . Pro  $\mu_i$  a  $\bar{A}_i$  platí

$$\mu_i = \mu_i^* + \mu_i^{\text{ex}} \quad \bar{A}_i = \bar{A}_i^* + \bar{A}_i^{\text{ex}},$$

kde pro ideální složky

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + \mathbf{R}T \ln x_i + \mathbf{R}T \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (17)$$

$$\bar{A}_i^* = \bar{A}_i^\circ + \mathbf{R}T \ln n_i + \mathbf{R}T \ln \frac{\mathbf{R}T}{P^\circ V}. \quad (18)$$

Neideální složky  $\mu_i^{\text{ex}}, \bar{A}_i^{\text{ex}}$  vyjadřují interakce v systému.

Minimalizaci funkce (15) na oblasti, v níž platí podmínky (16), lze provést Lagranžovou metodou neurčitých multiplikátorů. Metodou neurčitých multiplikátorů obdržíme soustavu  $M + N$  rovnic, z nichž  $N$  je nelineárních a  $M$  vyjadřuje podmínky látkové bilance (16). Soustavu rovnic je možné řešit vhodnou numerickou metodou, jako je Newton-Raphsonova. Je však možné najít vhodnější postup umožňující efektivně snížit počet rovnic, což má význam pokud systém obsahuje velké množství  $N$  komponent. Jedna z nejdůležitějších metod pro redukci počtu proměnných vychází z minimalizace kvadratické



aproximace funkce  $F(\mathbf{n})$  [8, 9]. Metoda v níž se minimalizuje kvadratická aproximace je formulována pro systém, v němž závislost na složení chemického potenciálu  $\mu_i$  je určena pouze molárním zlomkem  $x_i$ , resp. látkovém množství  $n_i$  komponenty  $i$ . To je splněno v ideálním systému. Souřadnice minima kvadratické aproximace jsou identické s minimem funkce  $F(\mathbf{n})$ .

Původní metoda byla navržena pro ideální plynný systém za zadaných hodnot  $T$ ,  $P$  [10]. V této práci byl princip metody použit na metodu pro systém za zadaných hodnot  $T$ ,  $V$  a dále na systém neideální.

Funce  $F(\mathbf{n})$  se rozvine do Taylorovy řady druhého řádu kolem složení  $\mathbf{n}^{(l)}$ , odkud se získá kvadratická aproximace  $Q(\mathbf{n}^{(l+1)})$ . Minimalizace kvadratické aproximace metodou neurčitých multiplikátorů vede na iterační cyklus, v němž se v každém kroku  $l$  řeší soustava  $M + 1$ , resp.  $M$  lineárních rovnic pro dané  $T$ ,  $P$ , resp.  $T$ ,  $V$ . Zásadním rysem uvedené metody je to, že kvadratická aproximace  $Q(\mathbf{n}^{(l+1)})$  je konvexní funkcí složení, což zaručuje konvergenci postupných aproximací složení  $\mathbf{n}^{(l)}$  k minimu  $\mathbf{n}$ . Cyklus postupných aproximací probíhá tak dlouho, dokud se nedosáhne konvergence. Použitá metoda však vyžaduje, aby počáteční složení  $\mathbf{n}^{(1)}$  bylo pozitivní a aby byly splněny podmínky látkové bilance (16).

Postup pro určení složení neideálního systému je založen na iterační proceduře, pro níž je vstupem složení ideálního systému. Vstupní složení se použije na výpočet neideálních příspěvků  $\mu_i^{\text{ex}}$ , resp.  $\bar{A}_i^{\text{ex}}$ , které se použijí na konstrukci minimalizované funkce  $Q(\mathbf{n}^{(l+1)})$ , a která se dále minimalizuje stejně jako v případě systému ideálního. V průběhu této minimalizace pomocí postupných aproximací zůstávají neideální příspěvky konstantní, takže  $Q(\mathbf{n}^{(l+1)})$  zůstává konvexní. Celý cyklus se opakuje, dokud nejsou splněna kritéria ukončení výpočtu. Další podrobnosti uvádí [37].

## 3.2 Výpočet termodynamických vlastností

Jakmile je úspěšně ukončen výpočet rovnovážného složení, je možné je využít pro výpočet TDP. Ve výpočtech TDP systému však mohou nastat případy, kdy termodynamické funkce závisí na derivaci složení podle nějaké stavové proměnné  $Z$ . Typickým případem jsou tepelné kapacity  $C_p$ ,  $C_v$  závislé na derivaci složení podle teploty. Zmíněné derivace složení je možno vypočítat numericky. Je však také možno nalézt výhodnější postup, který pro zadané  $T$ ,  $P$  uvádí [8, 9]. Postup pro výpočet derivací za daných hodnot  $T$ ,  $V$  byl navržen v této práci a publikován v [37]. Na rozdíl od výpočtu složení, který vychází z postupných aproximací, lze derivace složení podle stavové proměnné v ideálním systému získat v jediném kroku. V neideálním systému je však třeba postupovat opět pomocí postupných aproximací, kdy jako počáteční aproximace slouží derivace získané pro ideální systém. Postup je analogický výpočtu složení. Na rozdíl od výpočtu složení však tento iterační postup snadno vede k numerickým nestabilitám. Pak je nutno buď použít derivace systému ideálního nebo provést výpočet numerickým derivováním.

### 3.2.1 Dodatkové termodynamické funkce

V neideálním systému je třeba určit  $\mu_i^{\text{ex}}$ , případně  $\bar{A}_i^{\text{ex}}$ , případně další dodatkové parciální molární funkce (ETF). Postup vedoucí k ETF intragujících částic v systému vychází z metod statistické mechaniky a obecně patří k velmi obtížným úlohám. V plazmatickém systému jsou podstatné především interakce elektrostatické. Nejjednodušší model umožňující výpočet ETF systému nabitých částic vychází z Debye-Hückelovy (DH) teorie.

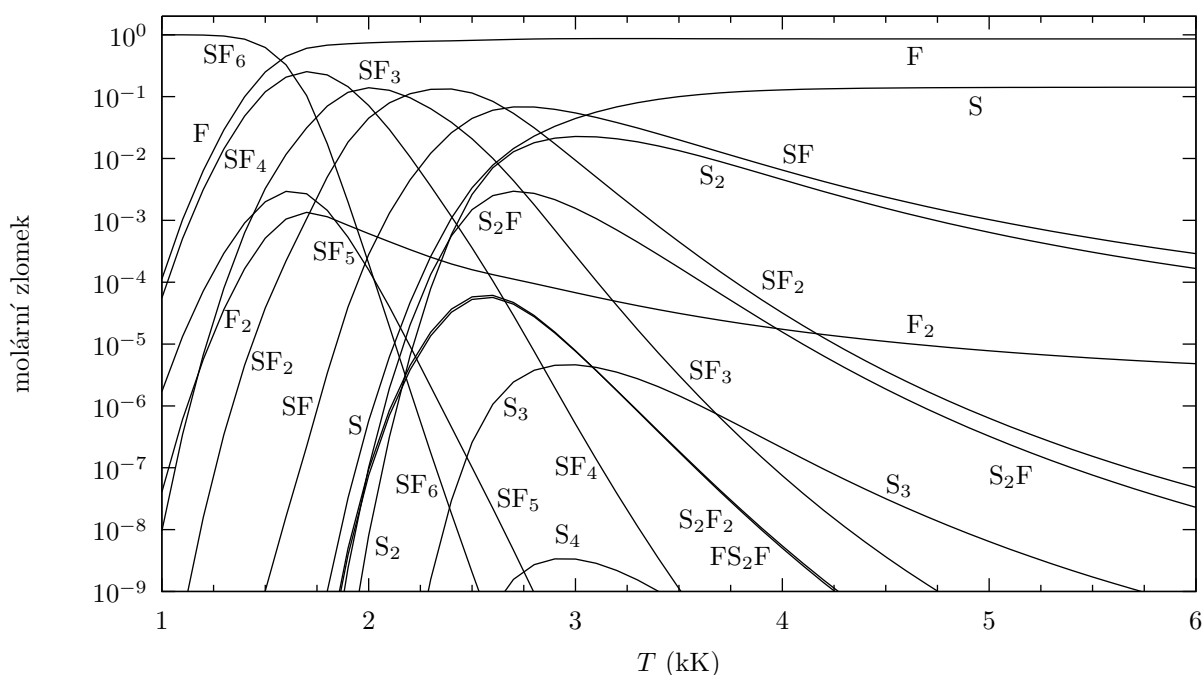
V této práci byl použit rozšířený DH model tak, aby umožňoval zahrnout různé poloměry částic. Kromě elektrostatického členu byl uvažován i příspěvek zapříčiněný konečným poloměrem částic, zadaným potenciálem tuhých koulí (kontaktní člen). Každá ETF je pak dána součtem elektrostatického a kontaktního členu. Více podrobností je v [37].

### 3.3 Výsledky a diskuse

Hlavní výhoda popsané metody výpočtu složení a TDP spočívá v redukci systému nelineárních rovnic při minimalizaci z  $N + M$  na  $M$  lineárních rovnic. Metoda však selhává v případech, kdy je matice soustavy singulární. Takový případ nastává, pokud je některá z látek přítomna ve velkém nadbytku. Tak je tomu zejména za nízkých teplot, kdy je třeba z výpočtu vyloučit látky s malým molárním zlomkem (v systému produktů rozkladu  $\text{SF}_6$  za teplot pod cca 800 K nutno uvažovat pouze nerozložený  $\text{SF}_6$ ).

#### 3.3.1 Výpočet složení a TDP systému

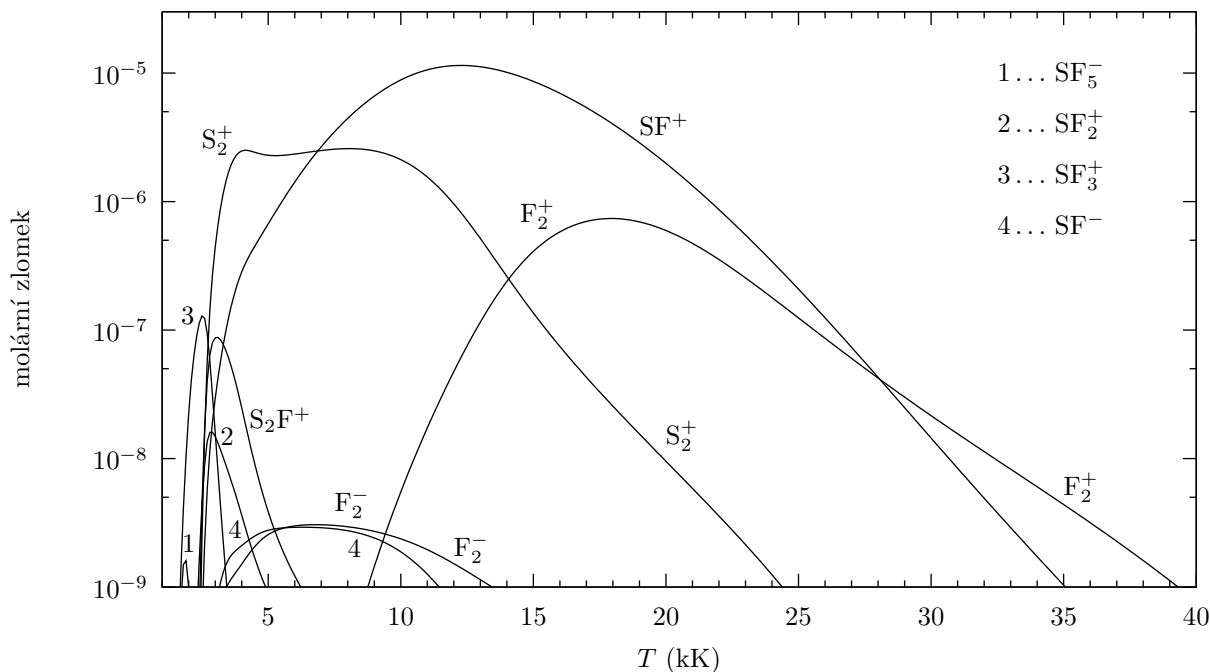
Systém, který byl zvolen pro výpočet složení a TDP se skládá z produktů disociace a ionizace  $\text{SF}_6$  v teplotním intervalu 1–50 kK. Výpočet byl proveden za konstantního objemu pro počáteční látkové koncentrace 0,1, 1 a  $10 \text{ mol m}^{-3}$   $\text{SF}_6$ . Použité STF látek uvažovaných v systému byly před tím vypočteny a uloženy ve formě aproximačních koeficientů v databázovém systému popsaném v [15]. Vybrané výsledky jsou podrobněji popsány v [37]. Molární zlomky komponent systému složeného z produktů rozkladu  $\text{SF}_6$  jsou pro počáteční koncentraci  $1 \text{ mol m}^{-3}$   $\text{SF}_6$  znázorněny na obr. 1–4.



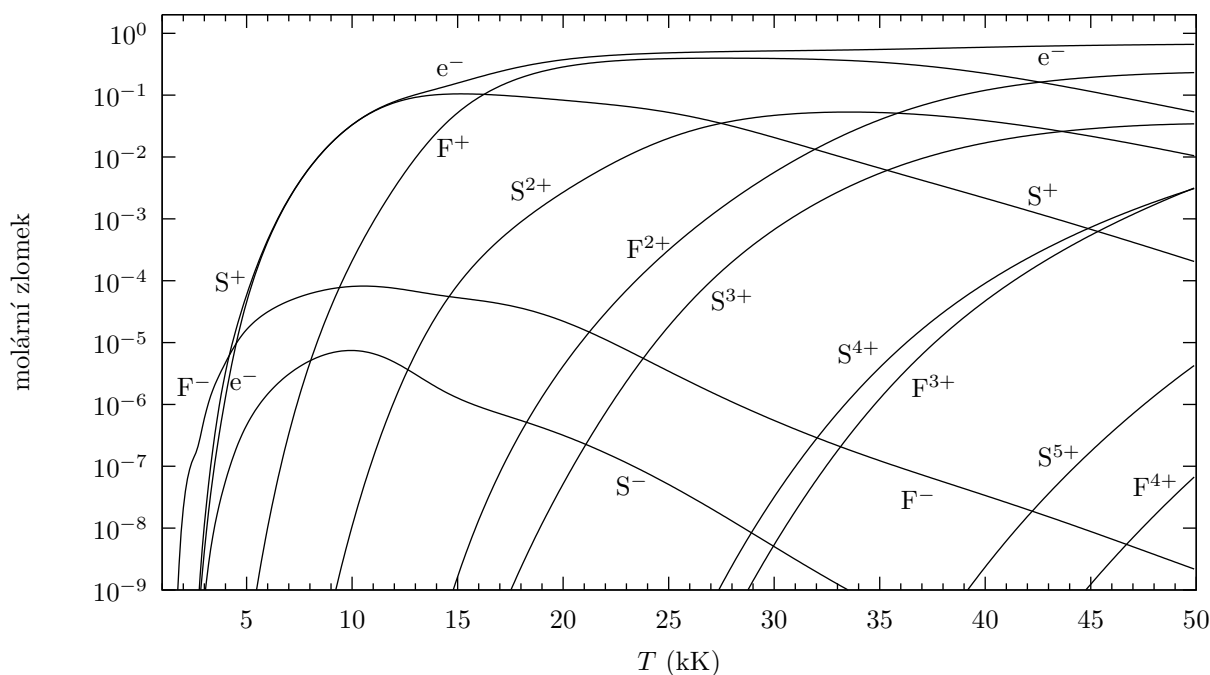
**Obrázek 1:** Výskyt neutrálních komponent mezi produkty rozkladu  $\text{SF}_6$  v teplotním intervalu od 1 kK do 6 kK. Molární zlomky  $\text{S}_2\text{F}_2$  a  $\text{FS}_2\text{F}$  jsou takřka identické.

Průběh složení v závislosti na teplotě se u jednotlivých komponent kvalitativně shoduje se složením vypočteným pro čisté  $\text{SF}_6$  za konstantního tlaku 1 bar nebo 1 atm (viz např. [4, 7, 16]). Za nízkých teplot okolo 2000 K je molární zlomek negativních iontů  $\text{F}^-$  a  $\text{SF}_5^-$  větší než elektronů ( $x_{e^-} < 10^{-12}$ ). Za teploty 1900 K je tlak 0,56 bar, molární

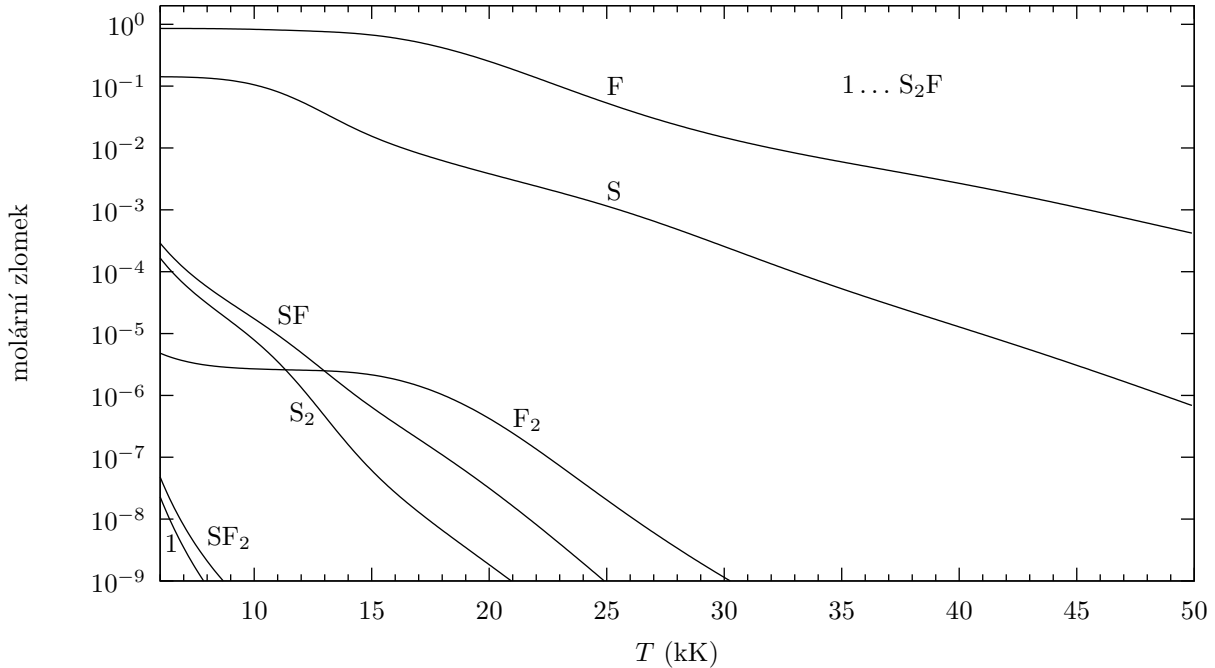
zlomky převládajících iontů činí  $8,6 \times 10^{-9}$  u  $F^-$ ,  $1,6 \times 10^{-9}$  u  $SF_5^-$  a  $1,0 \times 10^{-8}$  u  $SF_3^+$ . Relativní odchylky složení oproti ideálnímu systému jsou nejvýše desítky procent. Tyto odchylky vykazují tendenci růstu s teplotou. Pokud jde o termodynamické funkce, jsou relativní odchylky od ideálního systému ještě menší, dosahují řádově procent a vykazují tendenci růstu s teplotou a hustotou systému.



**Obrázek 2:** Výskyt molekulárních iontů mezi produkty rozkladu  $SF_6$  v teplotním intervalu od 1 kK do 40 kK.



**Obrázek 3:** Výskyt atomárních iontů a elektronů mezi produkty rozkladu  $SF_6$  v teplotním intervalu od 1 kK do 50 kK.



**Obrázek 4:** Výskyt neutrálních komponent mezi produkty rozkladu  $\text{SF}_6$  v teplotním intervalu od 6 kK do 50 kK.

Zdrojem odchylek od ideality jsou kontaktní a elektrostatické příspěvky k ETF. Za nízkých teplot, kdy se v systému vyskytují nabitě částice v nepatrné koncentraci, převládá kontaktní příspěvek, s růstem teploty roste koncentrace nabitých částic a tím se zvyšuje podíl elektrostatického příspěvku. Podíl elektrostatického příspěvku lze obecně považovat za významnější. Velikost odchylek od neideality má tendenci růst s hustotou systému. Mezi veličiny, které umožňují posoudit vliv neideálního chování patří dodatkový tlak  $P^{\text{ex}}$ . V nízkoteplotní oblasti platí  $P^{\text{ex}} > 0$ , což je zapříčiněno kontaktním příspěvkem, zatímco ve vysokoteplotní oblasti převládá elektrostatický příspěvek, a tedy  $P^{\text{ex}} < 0$ . Boyleva teplota  $T_B$  pro počáteční koncentrace  $\text{SF}_6$  0,1, 1, 10 mol  $\text{m}^{-3}$  byla postupně cca 5300, 6500, 8000 K. Další podrobnosti jsou v [37].

## 4 Závěr

Předmětem předkládané práce je teoretická formulace a aplikace metod statistické mechaniky na výpočet STF individuálních látek a jejich využití na výpočet složení a TDP systému ve stavu termálního plazmatu. Výpočet STF vychází z metody partiční funkce.

Teoretická podstata metody partiční funkce vychází z výsledků rovnovážné statistické mechaniky. Třebaže jsou principy metody známy již od doby, kdy byly formulovány základy rovnovážné statistické mechaniky [17], byla v této práci věnována větší pozornost základním předpokladům pro formulaci partiční funkce. Byla diskutována skutečnost, že molekulární hamiltonián jednotlivých molekul není obecně separabilní a tudíž ani partiční funkce příslušející molekulám nejsou nezávislé. Jestliže vnitřní složka partiční funkce obecně závisí na konfiguraci systému, nejsou standardní termodynamické funkce individuálních látek definovány. Jestliže jsou považovány jednotlivé molekuly za nezávislé, je spektrum elektronových hladin nekonečné a shora omezené, a proto je elektronová složka partiční funkce divergentní. Termodynamicky konzistentní řešení problému divergence

spočívá v tom, že se namísto molekuly s daným spektrem elektronových energií uvažují pouze individuální částice v daném elektronovém stavu. Celkové množství těchto stavů je dáno množstvím individuální látky, množství jednotlivých stavů určeno rovnovážným složením systému. Tím byl problém individuální látky se spektrem elektronových hladin převeden na problém termodynamické rovnováhy systému obsahujícího částice v jednotlivých elektronových stavech. Jelikož tento postup vyžaduje značné množství elektronových stavů, bylo pro praktické výpočty standardních termodynamických funkcí předpokládáno, že těchto elektronových stavů lze beze změn možno uvažovat pouze konečně mnoho.

Pro výpočet standardních termodynamických funkcí dvouatomových molekul byla zvolena metoda přímé sumace, pro niž byly shrnuty obecné vztahy. Další pozornost byla věnována popisu vnitřních stupňů volnosti molekul. Podrobněji byly popsány dvouatomové molekuly, včetně vlivu jaderného spinu na statistickou váhu rotačních hladin. V případě víceatomových molekul byla jako standardní metoda pro výpočet vibračně-rotačního příspěvku ke standardním termodynamickým funkcím přijata aproximace harmonického oscilátoru a tuhého rotoru. Jako vstupní data slouží spektroskopické konstanty, které byly získány z literatury, případně, ve vybraných případech odhadnuty pomocí *ab initio* metod molekulární kvantové mechaniky. Některé z těchto *ab initio* výpočtů, na nichž se podílel i autor této práce, byly také publikovány [30–34]. Výsledné hodnoty STF individuálních látek byly ve formě aproximačních koeficientů zařazeny do databázového systému [15].

Za předpokladu, že počet uvažovaných elektronových hladin je konečný, byl sledován jejich vliv na hodnoty standardních termodynamických funkcí. V případě  $C_p^\circ(T)$  elektronové hladiny zapřičiňují, že za určitých teplot vzniká maximum závislé na energii, hustotě a počtu elektronových stavů. Ostatní standardní termodynamické funkce vychází z integrace  $C_p^\circ(T)$  a jsou tak rovněž ovlivněny. Na rozdíl od některých doporučení (např. [12]) byly uvažovány, pokud byly dostupné, i Rydbergovy stavy, neboť mohou výrazně ovlivnit  $C_p^\circ(T)$  již pro teploty pod 10 000 K, jako je tomu např. u  $F_2$ .

Vibračně-rotační složka u metody přímé sumace, která vychází ze spektroskopického modelu, závisí na hodnotách spektroskopických konstant, které musí být validní i pro vysoké hodnoty vibračních a rotačních kvantových čísel blížících se jejich maximálním hodnotám. To však nebývá splněno. Byl proto sledován rozdíl mezi standardními termodynamickými funkcemi s energetickými hladinami vypočtenými pomocí spektroskopických konstant a hladinami získanými numerickou integrací Schrödingerovy rovnice. Zjištěný rozdíl pro molekulu  $SF^-$  nebyl příliš významný. Přesto lze v případě dvouatomových molekul doporučit výpočet vibračně-rotační složky standardních termodynamických funkcí na základě numerického řešení Schrödingerovy rovnice.

Model harmonického oscilátoru a tuhého rotoru je zatížen principiálními nedostatky. Na rozdíl od přímé sumace nedochází s růstem teploty k vysycení vnitřních stupňů volnosti, takže  $C_{p,int}^\circ(T)$  monotónně roste v celém intervalu teplot a konverguje k násobkům  $R$ . V případě přímé sumace však vzniká u  $C_{p,int}^\circ(T)$  vždy maximum a s růstem teploty se asymptoticky blíží nule. Hodnoty  $C_{p,int}^\circ(T)$  určené pomocí modelu harmonického oscilátoru a tuhého rotoru jsou proto od určité teploty nadhodnoceny. Největší rozdíl však vzniká v případě  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , která se v modelu harmonického oscilátoru a tuhého rotoru blíží linearitě. Nejmenší rozdíl vzniká u  $\Phi^\circ(T)$ . V případě molekuly  $SF^-$  bylo zjištěno, že relativní odchylka při 50 000 K u celkové  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  je cca 49 %, zatímco u celkové  $\Phi^\circ(T)$  toliko 4 %. Pro odhad  $\Phi^\circ(T)$  lze tedy použít model harmonického oscilátoru a tuhého rotoru. Množství látek tvořených víceatomovými molekulami je za vyšších teplot velmi malé (v systému uvažovaném v této práci se víceatomové molekuly vyskytovaly do cca 8000 K), takže je pro ně možné použít pro odhad standardních termodynamických

funkcí modely harmonického oscilátoru a tuhého rotoru.

Smyslem výpočtu standardních termodynamických funkcí je to, že slouží jako vstupní data výpočtu složení a termodynamických vlastností systému složeného z mnoha individuálních látek. V této práci byl navržen algoritmus pro výpočet složení a termodynamických vlastností neideálního plynného systému pro zadané hodnoty  $T$ ,  $P$ , resp.  $T$ ,  $V$ . Postup je založen na nestechiometrickém přístupu, v němž se minimalizuje kvadratická aproximace Gibbsovy, resp. Helmholtzovy energie systému na oblasti, v níž jsou splněny podmínky látkové bilance. V prvním kroku se metodou postupných aproximací vypočte složení ideálního systému [10] a to pak slouží jako vstup pro další krok iteračního cyklu, v němž se uvažují neideální příspěvky k chemickému potenciálu. Protože je chemický potenciál obvykle vyjádřen jako funkce koncentrace, byl odvozen postup umožňující výpočet i za zadaných hodnot  $T$ ,  $V$ . Kromě výpočtu složení byl navržen postup výpočtu termodynamických vlastností systému. Metoda byla použita k výpočtu složení a termodynamických vlastností systému tvořeného produkty disociace a ionizace fluoridu sírového za konstantního objemu za teplot 1000–50 000 K. Jako vstupní data byly použity vypočtené hodnoty standardních termodynamických funkcí látek tabelovaných ve formě aproximačních koeficientů [15]. Dodatkové termodynamické funkce byly vypočteny na základě rozšířeného Debye-Hückelova modelu. Metoda a výsledky výpočtu byly publikovány v [37].

## 5 Dosažené výsledky

Bylo dosaženo těchto výsledků.

1. Byly vypočteny standardní termodynamické funkce individuálních plynných látek vytvořených prvky množiny  $\mathcal{E} = \{C, F, H, N, O, S, W, Ar, Ca, Cl, Cu, e^-\}$  v intervalu teplot od 298,15 K do nejvýše 50 000 K tak, aby bylo možno je využít pro výpočet rovnovážného složení a termodynamických vlastností systémů od 298,15 K do 50 000 K v rozmezí tlaků od 0,01 bar do 100 bar. Výsledné standardní termodynamické funkce jsou již součástí databázového systému popsaného v [15]. Pro výpočet standardních termodynamických funkcí látek tvořených z dvouatomových molekul byla použita metoda přímé sumace.
2. Pro uvedené výpočty byla shromážděna spektrální data. V případě chybějících nebo neúplných údajů byly potřebné údaje odhadnuty. Pro vybrané molekuly byly provedeny výpočty *ab initio* metodami kvantové chemie. Část těchto výpočtů, na nichž se podílel autor této práce, byla publikována v letech 2007–2008 [30–34]. Výpočty se týkaly nízkoležících elektronových stavů molekul  $CCl_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $OF_2^+$ ,  $SF_2$ ,  $SF_2^+$ ,  $SF_2^-$ ,  $NF_2$ ,  $NF_2^+$ ,  $NF_2^-$ ,  $CF_2$ ,  $CF_2^+$ ,  $CF_2^-$  a  $F_3^-$ . Výpočty elektronových stavů  $SF_2^-$  byly publikovány pouze v konferenčním sborníku [38]. Kromě údajů pro výpočet standardních termodynamických funkcí byly též shromážděny údaje ke standardním slučovacíím enthalpiím, které v některých případech vycházely z vlastního *ab initio* výpočtu (např.  $FS_2F^-$ ).
3. Byla navržena metoda pro výpočet složení a termodynamických vlastností neideálního plynného systému v termodynamické rovnováze. Byly odvozeny výchozí vztahy, které umožňují výpočet za zadaných hodnot jak  $T$ ,  $P$ , tak  $T$ ,  $V$ . Metoda byla implementována do výpočetního programu a použita na výpočet rovnovážného složení a termodynamických vlastností systému sestávajícího z produktů rozkladu

fluoridu sírového za teplot 1000–50 000 K. Vliv elektrostatické interakce vycházel z modifikace rošířené Debye-Hückelovy teorie. Metoda a výsledky byly publikovány v [37].

Kromě zmíněných oblastí se autor této práce podílel na [39], která se zabývá stanovením intervalu výskytu látek v systému a týká se do jisté míry oblastí 1 a 3. Za důležitou práci lze považovat [15], kde je popsán databázový systém, který byl průběžně aktualizován, a jehož součástí jsou i výsledky této práce. Uvedená publikace však vyšla v květnu 2005 a vychází z výsledků z doby před zahájením studia doktorského studijního programu v r. 2005.

Výsledné standardní termodynamické funkce vychází i z některých dřívějších výsledků, na nichž se autor této práce podílel. Jsou to publikace [40, 41], kde jsou uvedeny výsledky *ab initio* výpočtů dvouatomových molekul  $S_2$ ,  $F_2$ , SF, NF, NS a jejich kladných a záporných iontů (oblast 1). Starší výsledky výpočtu standardních termodynamických funkcí a jejich aplikace na výpočet rovnovážného složení a termodynamických vlastností systému jsou v [16].

Výše uvedené výsledky publikované v letech 2006–2009 [30–34, 38, 39] byly získány při řešení grantového projektu GA ČR 102/06/1337, který navazoval na předchozí projekt GA ČR 102/02/1414 [15, 41], případně 102/96/1120 [16, 40].

Všechny zde zmíněné publikace, kromě [38], byly uveřejněny v impaktovaných časopisech.

## 6 Náměty pro další práci

Z toho co bylo uvedeno v této práci, vyplývají následující témata k dalšímu zpracování.

- Řešení problému divergence PF termodynamicky konsistentním způsobem; zejména rozpracování formalismu obsazovacích čísel a jeho použití pro konkrétní látky ve vybraném systému.
- S tím souvisí i úprava algoritmu pro výpočet složení a termodynamických vlastností tak, aby zpracovával STF vycházející z PF závislé na složení, včetně zahrnutí formalismu obsazovacích čísel.
- Výpočet neideálního příspěvku k chemickému potenciálu individuální látky a ostatních neideálních příspěvků ve vybraném systému. Použití adekvátnějšího potenciálu než potenciálu tuhých koulí a případně modelu za rámec rozšířené DH teorie pro elektrostatické interakce. Eventuální zahrnutí kvantových efektů a výpočet aproximace kvantové PF, např. pomocí pseudopotenciálu.
- Přesnější výpočet STF vibračně-rotčního příspěvku. Numerické řešení jaderné Schrödingerovy rovnice pro vybrané dvouatomové molekuly a příslušný meziatomový potenciál. Výpočet meziatomového potenciálu *ab initio*. Pro víceatomové molekuly použití adekvátnějších přibližných metod než představuje model HO a RR (dále použití např. Pitzer-Gwinnovy metody). Eventuální *ab initio* výpočet vícerozměrné PES. V případě čtyř a víceatomových molekul zahrnutí adekvátního modelu vnitřní rotace.
- Výpočet složení a termodynamických vlastností systému za rámec LTE. Formulování algoritmu na případ neizotermického plazmatu.

- Rozšíření algoritmu výpočtu složení a termodynamických vlastností na heterogenní systém.
- Zahrnutí záření do výpočtu složení termodynamických vlastností. Eventuální využití PF na simulaci a interpretaci spektrálních dat.
- Pokus o stanovení chyby výpočtu složení a termodynamických vlastností systému. To je možné jen tehdy, pokud by byla pro PF nalezena vyhovující metodika pro renormalizaci.

## Seznam použitých zdrojů

- [1] Gleizes, A., Gonzales, J. J., Freton, P. Thermal plasma modelling. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R153–R183 (2005).
- [2] Trelles, J. P., Heberlein, J. V. R., Pfender, E. Non-equilibrium modelling of arc plasma torches. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 5937–5952 (2007).
- [3] Coufal, O. Composition and thermodynamic properties of thermal plasma up to 50 kK. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3371–3383 (2007).
- [4] Chervy, B., Gleizes, A., Razafinimanana, M. Thermodynamic properties and transport coefficients in SF<sub>6</sub>–Cu mixtures at temperatures of 300–30 000 K and pressures of 0.1–1 MPa. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1193–1206 (1994).
- [5] D’angola, A., Colonna, G., Gorse, C., Capitelli, M. Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range. *Eur. Phys. J. D* **46**, 129–150 (2008).
- [6] Drawin, H. W., Felenbok, P. *Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium* (Gauthier-Villars, Paris, 1965).
- [7] Rat, V. *et al.* A modified pseudo-equilibrium model competing with kinetic models to determine the composition of a two-temperature SF<sub>6</sub> atmosphere plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2191–2204 (2001).
- [8] Smith, W. R., Missen, R. W. *Chemical Reactions Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms* (Wiley, New York, 1982).
- [9] Holub, R., Voňka, P. *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav* (Academia, Praha, 1984).
- [10] White, W. B., Johnson, S. M., Dantzig, G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures. *J. Chem. Phys.* **28**, 751–755 (1958).
- [11] André, P., Brunet, L., Lombard, J. M. Composition, pressure and thermodynamic properties calculated in plasma formed in insulator vapours of PC and POM at fixed volume. *Eur. Phys. J. AP* **17**, 53–64 (2002).
- [12] Gurvich, L. V., Veyts, I. V., Alcock, C. B. (eds.) *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, vol. 1–4 (Hemisphere, New York, 1989–1991).



- [13] Chase, M. W., Jr. (ed.) *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, vol. I and II of *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.* **9** (NIST, Gaithersburg, Maryland, 1998).
- [14] Lide, D. R. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2007), 88, 2007–2008 edn.
- [15] Coufal, O., Sezemský, P., Živný, O. Database system of thermodynamic properties of individual substances at high temperatures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1265–1274 (2005).
- [16] Živný, O. Standard thermodynamic functions of diatomic products of thermal decomposition of SF<sub>6</sub>. *High Temp. Mat. Proc.* **4**, 385–404 (2000).
- [17] Gibbs, J. W. *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Dover, New York, 1960), first edn.
- [18] Hill, T. L. *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1956).
- [19] Tolman, R. C. *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford University Press, London, 1938).
- [20] Mayer, J. E., Goepfert-Mayer, M. *Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1940).
- [21] Herzberg, G. *Spectra of Diatomic Molecules*, vol. I of *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand, Princeton, 1950), second edn.
- [22] Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, vol. II of *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand, Princeton, 1945).
- [23] *NIST Scientific and Technical Databases*.  
URL <http://www.nist.gov/srd/index.html>. [cit. 07/06/2009].
- [24] Jacox, M. E. *Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules*, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **3** (NIST, Gaithersburg, Maryland, 1993).
- [25] Jacox, M. E. Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules. Supplement a. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, 115–393 (1998).
- [26] Jacox, M. E. Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules. Supplement b. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **32**, 1–441 (2003).
- [27] *NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release*. URL <http://webbook.nist.gov>. [cit. 07/17/2008].
- [28] Herzberg, G. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, vol. III of *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand, Princeton, 1966). Ruský překlad: *Elektronnyje spektry i strojenie mnogoatomnykh molekul* (Mir, Moskva, 1969).
- [29] Huber, K. P., Herzberg, G. *Constants of Diatomic Molecules*, vol. IV of *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand, Princeton, 1979). Ruský překlad: *Konstanty dvuchatomnykh molekul* (Mir, Moskva, 1984).

- [30] Czernek, J., Živný, O. The EOM-CC calculation of low-lying states of  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{OF}_2^+$ . *Chem. Phys. Lett.* **435**, 29–33 (2007).
- [31] Czernek, J., Živný, O. *Ab Initio* calculations of low-lying electronic states of  $\text{SF}_2$  and its ions as studied by the MRCI technique. *Chem. Phys.* **344**, 142–146 (2008).
- [32] Czernek, J., Živný, O. An *ab Initio* description of the low-lying electronic states of  $\text{NF}_2$  and its ions. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 54–57 (2008).
- [33] Czernek, J., Živný, O. An MRCI investigation of the electronically excited states of difluorocarbene and its monovalent ions. *Mol. Phys.* **106**, 1761–1765 (2008).
- [34] Czernek, J., Živný, O. The multiconfigurational-reference internally contracted configuration interaction/complete basis set study of the excited states of trifluoride anion  $\text{F}_3^-$ . *J. Chem. Phys.* **129**, 194305 (1–4) (2008).
- [35] Kremp, D., Schlages, M., Kraeft, W.-D. *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas* (Springer, Berlin, 2005).
- [36] Däppen, W., Anderson, L., Mihalas, D. Statistical mechanics of partially ionized stellar plasmas: Planck-Larkin partition function, polarization shifts, and simulation of optical spectra. *Astrophys. J.* **319**, 195–206 (1987).
- [37] Živný, O. Composition and thermodynamic functions of non-ideal plasma. *Eur. Phys. J. D* **54**, 349–368 (2009).
- [38] Živný, O., Czernek, J. *Ab Initio* calculations of low-lying states of  $\text{SF}^-$ . In *Proceedings of XXVII International Conference on Phenomena in Ionized Gases.*, 171–173 (Prague, Czech Republic, 2007).
- [39] Coufal, O., Živný, O. Interval of occurrence of a component in thermal plasma. *Czech. J. Phys. Suppl. B* **56**, 3371–3385 (2006).
- [40] Živný, O., Czernek, J. CCSD(T) calculations of vibrational frequencies and equilibrium geometries for the diatomics  $\text{F}_2$ ,  $\text{SF}$ , and their ions. *Chem. Phys. Lett.* **308**, 165–168 (1999).
- [41] Czernek, J., Živný, O. CCSD(T) calculations of equilibrium geometries and spectroscopic constants for the diatomics  $\text{S}_2$ ,  $\text{NF}$ ,  $\text{NS}$ , and their ions. *Chem. Phys.* **303**, 137–142 (2004).

## 7 Životopis

**Jméno, titul, rok narození:** Oldřich Živný, Mgr. \* 7. 6. 1970

**Bydliště:** Gagarinova 1919/25, 680 01 Boskovice

**e-mail:** olin512@email.cz

### Dosažené vzdělání

**2004** Kurs speciální pedagogiky, VUT v Brně,

**2003–2004** Doplňující pedagogické studium, VUT v Brně,

**1988–1993** Přírodovědecká fakulta MU v Brně, obor Fyzikální chemie,

**1984–1988** Gymnázium Boskovice.

### Dosud probíhající studium

**2005** – doktorský studijní program, ústav Fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně.

### Průběh dosavadní praxe

**2009** – Středisko pro pomoc studentům se specifickými nároky MU v Brně. Příprava haptických textů, tyflografika.

**2006–2008** Ústav elektroenergetiky, FEKT VUT v Brně. Technický pracovník, spolupracovník řešitele grantového projektu GA ČR 102/06/1337 *Termodynamické a transportní vlastnosti plazmatu elektrického oblouku*.

**2003–2005** Středisko pro pomoc studentům se specifickými nároky MU v Brně. Příprava haptických textů, tyflografika.

**2000–2002** Středisko pro pomoc nevidomým a slabozrakým studentům MU v Brně, civilní služba.

**1994–1999** USEJ FEI, VUT v Brně, podíl na řešení výzkumných záměrů a projektů GA ČR, vědecko-technické výpočty.

## 8 Přehled odborných aktivit

### Aktivní účast na konferencích

**26.–29. června 2006.** *22<sup>th</sup> Symposium on Plasma Physics and Technology*. Praha, Česká republika.

**29. srpna–2. září 2006** *The 19<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*. Praha, Česká republika.

- 15.–20. července 2007 *XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases*. Praha, Česká republika.
- 16.–19. června 2008. *23<sup>th</sup> Symposium on Plasma Physics and Technology*. Praha, Česká republika.
- 2.–6. září 2008 *The 20<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*. Praha, Česká republika.

## Jiné odborné aktivity

- 8.–9. září 2007. *Summer School of the XVII<sup>th</sup> FSO Symposium*. Vysoké učení technické v Brně, Brno, Česká republika.
- 17.–22. září 2007. *Laboratoire de Chimie Théorique, Bâtiment Lavoisier, Université Paris-Est de Marne-La-Vallée*. Pobyt v rámci Česko-francouzského programu integrovaných akcí BARRANDE.

## 9 Seznam publikací

### Publikace v časopisech

1. Živný, O., Czernek, J.: CCSD(T) Calculations of Vibrational Frequencies and Equilibrium Geometries for the Diatomics F<sub>2</sub>, SF, and Their Ions, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 165–168
2. Živný, O.: Standard Thermodynamic Functions of Diatomic Products of Thermal Decomposition of SF<sub>6</sub>, *High Temp. Material Process.* **4** (2000) 385–404
3. Czernek, J., Živný, O.: CCSD(T) Calculations of Equilibrium Geometries and Spectroscopic Constants for the Diatomics S<sub>2</sub>, NF, NS, and Their Ions, *Chem. Phys.* **303** (2004) 137–142
4. Coufal, O., Sezemský, P., Živný, O.: Database System of Thermodynamic Properties of Individual Substances at High Temperatures, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) 1265–1274
5. Coufal, O., Živný, O.: Interval of Occurrence of a Component in Thermal Plasma, *Czech. J. Phys. Suppl. B* **56** (2006) 3371–3385
6. Czernek, J., Živný, O.: The EOM-CC Calculation of Low-Lying States of CCl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and OF<sub>2</sub><sup>+</sup>, *Chem. Phys. Lett.* **435** (2007) 3371–3385
7. Czernek, J., Živný, O.: Ab Initio Calculations of Low-lying Electronic States of SF<sub>2</sub> and Its Ions as studied by the MRCI Technique, *Chem. Phys.* **344** (2008) 142–146
8. Czernek, J., Živný, O.: An ab Initio Description of the Low-Lying Electronic States of NF<sub>2</sub> and Its Ions, *Chem. Phys. Lett.* **457** (2008) 54–57
9. Czernek, J., Živný, O.: An MRCI Investigation of the Electronically Excited States of Difluorocarbene and Its Monovalent Ions, *Mol. Phys.* **106** (2008) 1761–1765

10. Czernek, J., Živný, O.: The Multiconfigurational-reference Internally Contracted Configuration Interaction/Complete Basis Set Study of the Excited States of Trifluoride Anion  $F_3^-$  *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 194305 (1–4)
11. Živný, O.: Composition and Thermodynamic Functions of Non-ideal Plasma, *Eur. Phys. J. D* **54** (2009) 349–368
12. Coufal, O., Živný, O.: Composition and Thermodynamic Properties of Thermal Plasma with Condensed Phases *Eur. Phys. J. D* (2010) přijato k publikaci

Publikace od č. 5. byly uveřejněny po zahájení studia DSP.

## Publikace v konferenčních sbornících

1. Živný, O.: Note on the Internal Rotation of Rigid Molecules, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Scientific Conference Electric Power Engineering 2006*, pp. 453–456, Brno 2006, ISBN 80-214-3180-6.
2. Czernek, J., Živný, O.: The Equation-of Motion Coupled-Cluster Studies of Low-Lying Electronic States of Triatomic Molecules, *The 19<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*. Book of Abstract, p. 238, Prague 2006, ISBN 80-7080-612-5.
3. Živný, O., Czernek, J.: Ab Initio Calculations of Low-Lying States of  $SF^-$ , *XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases*. Proceedings, pp. 171–173, Prague 2007, ISBN 978-80-87026-01-4.
4. Živný, O.: Equilibrium Composition and Thermodynamic Functions of Non-ideal Plasma, Abstract book of *23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Physics and Technology*. p. 66, Prague 2008, ISBN 978-80-01-04030-0.
5. Czernek, J., Živný, O.: Theoretical Spectroscopy of Difluorocarbene and Its Ions, *The 20<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*. Book of Abstract, p. 166, Prague 2008, ISBN 978-80-7080-689-0.

## 10 Summary

The primary aim of the dissertation is to provide standard thermodynamic functions (STF) of small size molecules for the calculation of the composition and thermodynamic properties of low-temperature plasma, as well as a method for such a calculation under non-ideal plasma conditions applying the STF obtained. With a view to further application in modelling the phenomena in thermal plasma the range of pressures is limited to the region from 0.01 bar to 100 bar, and that of temperature to 298.15–50 kK. To obtain STF the method of partition function resulting from statistical mechanics was proposed. State of the art in the given scientific area and the theoretical basis of the statistical mechanics required for establishing the proposed method together with discussion of partition function divergence problem have been reviewed in the first two chapters. The divergence problem occurring in electronic part of the partition function of atoms and molecules can be removed by applying a renormalization procedure. It has been shown that a finite thermodynamic functions of the system may result from thermodynamic equilibrium of this system composed from particles corresponding single electronic states instead of summing exponential terms over all these states in the partition function of the single particle.

Both the principle of the calculation of the STF and the thermodynamic relations are detailed in third chapter, where the theoretical basis of molecular spectroscopy is also given. For the calculation of STF of diatomic molecules the direct summation method has been employed, whereas, as for the larger size molecules, the rigid rotor (RR) and harmonic oscillator (HO) model have been generally adopted. The spectral data required for the calculations have been taken from literature, or, in selected cases, these have been computed by quantum chemistry *ab initio* techniques. The resulting STF have been included into already existing database system of thermodynamic properties and those can serve as input data for subsequent thermodynamic calculations.

As for electronic contribution to the STF, the electronic partition function can generally be considered underestimated because of lack of data on excited electronic states. Since the temperatures considered reach up to considerably high values, all available electronic states including the Rydberg ones have been accounted for. The methods used for the calculations of the ro-vibrational parts of the STF have also been compared with the results based on the energy levels calculated by numerical integration of Schrödinger equation. Although the RR and HO models are physically incorrect, their usage in the case of polyatomic molecules can be regarded as justified in low temperature region (below ca 10 kK). This is possible because of relatively negligible amounts of polyatomic molecules in high temperature regions, where the errors of the RR and HO models are significant. Since the diatomic molecules persist in the system at considerably higher temperatures than the polyatomic ones the direct summation method is indispensable for them.

A general method has been worked out for the purpose of the computation of thermodynamic properties and composition of non-ideal homogenous plasma system in thermodynamic equilibrium. The principles of the method together with its derivation and an application are the subject of chapter four. The method is based on minimizing total Gibbs energy to compute at constant pressure or Helmholtz energy to compute at constant volume. The computation algorithm has been implemented into computer program and subsequently applied to the computation of the composition and thermodynamic properties of SF<sub>6</sub> dissociation and ionization products using obtained STF. The intermolecular interaction of all component has been accounted for by terms of hard-sphere

potential and extended Debye-Hückel theory. The results show that deviations in equilibrium composition from the composition in the ideal system amounts to tens per cent at the most and the corresponding deviations in thermodynamic properties are generally even smaller. These deviations can be regarded as negligible at temperatures below ca 5 kK, which can be attributed to the small concentrations of free electrons and ions at the low temperatures.