

Fundamental studies on thermosolutal convection in mercurous bromide (Hg_2Br_2) physical vapor transport processes

Geug Tae Kim[†] and Moo Hyun Kwon^{*}

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

**Department of Energy and Electrical Engineering, Woosuk University, Jincheon 27841, Korea*

(Received May 12, 2023)

(Revised May 22, 2023)

(Accepted June 9, 2023)

Abstract During the Hg_2Br_2 physical vapor transport process, with increasing the partial pressure of component B, P_B from 40 Torr to 200 Torr, a unicellular convective flow structures move from the crystal growth region to the center region in the vapor phase. The boundary layer flow is dominant for $P_B = 40$ Torr, and the core region flow is dominant for $P_B = 200$ Torr. The flow in the vapor phase shows a three-dimensional convective flow structure with a single cell (unicellular) for $P_B = 40$ Torr and 200 Torr, exhibits an asymmetrical flow with respect to the x, y central axis under the horizontally oriented configuration with an aspect ratio (length-to-width) of 3 and linear conducting walls. The critical temperature difference between the source and crystal region is about 30 K. The total molar flux of Hg_2Br_2 increases with the temperature difference until the total molar flux reaches the critical value. At the critical total molar flux, the total molar flux abruptly decreases.

Key words Mercurous bromide, Solutal convection, Physical vapor transport

브로민화 수은(I)(Hg_2Br_2) 물리적 증착공정에서 온도농도대류의 기초연구

김극태[†], 권무현^{*}

한남대학교 화학공학과, 대전, 34054

*우석대학교 에너지전기공학과, 진천, 27841

(2023년 5월 12일 접수)

(2023년 5월 22일 심사완료)

(2023년 6월 9일 게재확정)

요약 브로민화 수은(I)(Hg_2Br_2) 물리적 증착법 공정에서 구성요소 B의 분압, P_B 를 40 Torr에서 200 Torr로 증가시켰을 때 1개의 셀(unicell)이 결정성장영역에서 기체상 공간의 중심으로 이동함을 보여주고 있다. $P_B = 40$ Torr에서는 경계층 흐름이 지배적이고, $P_B = 200$ Torr에서는 코어영역흐름(core region)을 보이고 있다. 고려되는 물리적 증착법 공정에서 $P_B = 40$ Torr와 $P_B = 200$ Torr에서 1개(single)의 셀(cell) 형태로 3차원의 유동의 흐름과 x, y 직교 중심축에 대하여 비대칭 유동흐름을 나타내고 있다. 소스와 결정 영역 사이의 임계 온도차는 약 30 K입니다. Hg_2Br_2 의 총 몰 플럭스는 임계값에 도달할 때까지 온도차에 따라 증가한다. 임계 총 몰 플럭스에서 총 몰 플럭스는 갑자기 감소한다.

1. 서론

브로민화 수은(I)(Hg_2Br_2) 단결정은 Ti_3AsSe_3 , 염화 수은(I)(Hg_2Cl_2)과 함께 X-ray detector 같은 음향광학 및 광전자 장치에 적용하기 알맞은 0.36~20 μm 의 특별한 광학적 넓은 전송범위를 가지고 있기 때문에 중요한 재료로 인식되고 있다[1-4]. Hg_2Br_2 은 일반적으로 Hg_2Cl_2

의 단결정성장과 같은 방법으로, 실리카 유리 앰플에서 물리적 증착법으로 결정성장시킨다. 물리적 증착법은 저온에서 수행할 수 있기 때문에, 높은 온도에서 이루어지는 용융성장방법에 비해 많은 장점이 있다. 예를 들면, 고순도 결정성장이 가능하며, 더 낮은 point defect 및 dislocation densities를 달성 가능하다는 등의 장점이 있다. 물리적 증착법의 메커니즘은 아주 간단하다. 즉, 밀폐된 실리카 유리 용기내에서, 소스(source) 재료와 결정(crystal) 재료 사이에 형성되는 온도구배 하에서의 승화(sublimation)와 응축(condensation) 과정이다. 따라서,

[†]Corresponding author
E-mail: geugtaekim@gmail.com

Hg₂Br₂의 물리적 증착법 공정에서는 기체상에서의 증기성분 Hg₂Br₂이 Hg₂Br₂ 소스 물질에서 기체상으로 승화가 이루어진 후에, Hg₂Br₂ 단결정 상 영역으로 전달되어 재결합된다.

물리적 증착법의 많은 장점에도 불구하고, 아직까지는 물리적 증착법 공정의 산업적 응용은 매우 제한적이다. 그러한 중요한 주된 이유 중 하나는 증기에서 발생하는 전달현상이 복잡하고 난해하여 기체상에서의 공정을 정확하게 설계하거나 제어하기 어렵기 때문이다. 이러한 복잡성은 온도 및/또는 농도구배로 발생하는 밀도구배와 중력의 상호 작용에 의해 발생하는 온도 및/또는 농도 대류의 현상과 밀접하게 관련되어 있다. 일반적으로 대류는 단결정의 품질에 나쁜 영향을 미치기 때문에, 물리적 증착법에서는 가능한 대류의 영향을 최소화하는 것이 필요하다. 따라서, 물리적 증착법을 정확하게 분석 및 제어하고 공정을 크게 개선하기 위해서는 물리적 증착법에서 대류의 현상을 연구하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 two-zone 가열로 시스템에서 수평 방향의 원통형 밀폐형 용기에서 일어나는 기체상에서의 증기 Hg₂Br₂의 대류현상을 2차원 확산을속 단계(diffusion-limited step)과 Stefan 확산모델을 사용하여 수치해석적으로 유동 해석한다. 온도 및 농도 대류현상은 Hg₂Br₂ 증기와 수소(H₂)의 혼합물의 존재 때문에 발생한다. 본 연구의 목적은 결정 성장에 대한 H₂ 분압의 정도와 물리적 증착법의 추진력인 온도차에 대하여 수치해석적으로 구하고, 속도분포, 유선흐름, 온도분포, 질량농도 분포를 연구하는 것이다.

2. 물리적 및 수학적 모델

Figure 1은 높이가 H이고, 소스와 결정 사이에서 전달 길이 L인 직사각형 밀폐공간에서, Hg₂Br₂ 성분의 전달 영역을 나타내고 있다. 소스(source) 영역에서는 온도 T_s에서 유지되며, 결정(crystal) 영역에서는 온도 T_c에서 유지되며, T_s > T_c이다. Hg₂Br₂ 성분의 물리화학적 물성치

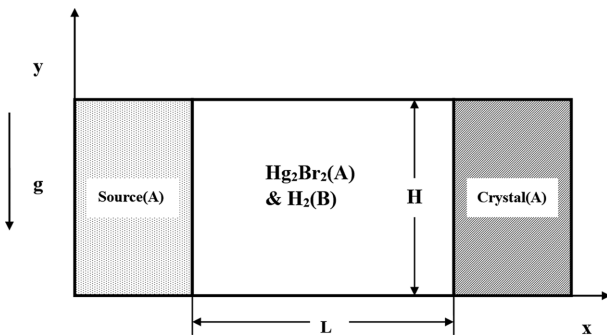


Fig. 1. Schematics of the problem analyzed: Hg₂Br₂(A)-H₂(B) PVT growth closed ampoule.

는 밀도를 제외하고는 일정하다고 가정하고, Hg₂Br₂ 성분의 밀도는 온도와 농도의 함수로 표현되는 이상기체의 법칙으로 구하며, 또한, 돌턴(Dalton) 분압의 법칙이 적용되었다. 2차원 직사각형 밀폐공간 물리적 증착법 결정 성장 용기내 Hg₂Br₂ 성분의 전달현상은 질량, 운동량, 에너지 및 물질전달, 그리고 이에 상응하는 경계조건에 의하여 표현된다. v_x, v_y는 x, y 직교좌표에서 x 및 y 좌표에 해당하는 속도성분을 나타내고 T, ω_A, p는 각각 온도, 성분 A(Hg₂Br₂)의 질량분율 및 압력을 나타낸다. 무차원 변수는 식(1)~(3)에서 정의되며, 무차원 지배방정식은 식(4)~(7)로, 경계조건은 식(8)~(10)으로 표현된다[5-10].

$$x^* = \frac{x}{H}, y^* = \frac{y}{H}, \quad (1)$$

$$u = \frac{u_x}{U_c}, v = \frac{v_y}{U_c}, p = \frac{p}{\rho_c U_c^2}, \quad (2)$$

$$T^* = \frac{T - T_c}{T_s - T_c}, \omega_A^* = \frac{\omega_A - \omega_{A,c}}{\omega_{A,s} - \omega_{A,c}}. \quad (3)$$

$$\nabla^* \cdot \mathbf{V}^* = 0, \quad (4)$$

$$\vec{\nabla}^* \cdot \nabla^* \vec{V}^* = -\nabla^* p^* + \text{Pr} \nabla^{*2} \vec{V}^* - \text{Ra} \cdot \text{Pr} \cdot T^* \cdot \mathbf{e}_g, \quad (5)$$

$$\vec{\nabla}^* \cdot \nabla^* T^* = \nabla^{*2} T^* \quad (6)$$

$$\vec{\nabla}^* \cdot \nabla^* \omega_A^* = \frac{1}{\text{Le}} \nabla^{*2} \omega_A^* \quad (7)$$

용기벽면(0 < x* < L/H, y* = 0 & 1):

$$u(x^*, 0) = u(x^*, 1) = v(x^*, 0) = v(x^*, 1) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \omega_A^*(x^*, 0)}{\partial y^*} = \frac{\partial \omega_A^*(x^*, 1)}{\partial y^*} = 0,$$

$$T^*(x^*, 0) = T^*(x^*, 1) = \frac{T_s - T_c}{T_s - T_c}$$

소스영역(x* = 0, 0 < y* < 1):

$$u(0, y^*) = -\frac{1}{\text{Le}(1 - \omega_{A,s})} \frac{\partial \omega_A^*(0, y^*)}{\partial x^*}, \quad (9)$$

$$v(0, y^*) = 0,$$

$$T^*(0, y^*) = 1,$$

$$\omega_A^*(0, y^*) = 1.$$

결정영역(x* = L/H, 0 < y* < 1):

$$u(L/H, y^*) = -\frac{1}{\text{Le}(1 - \omega_{A,c})} \frac{\partial \omega_A^*(L/H, y^*)}{\partial x^*}, \quad (10)$$

$$v(L/H, y^*) = 0,$$

$$T^*(L/H, y^*) = 0,$$

$$\omega_A^*(L/H, y^*) = 0.$$

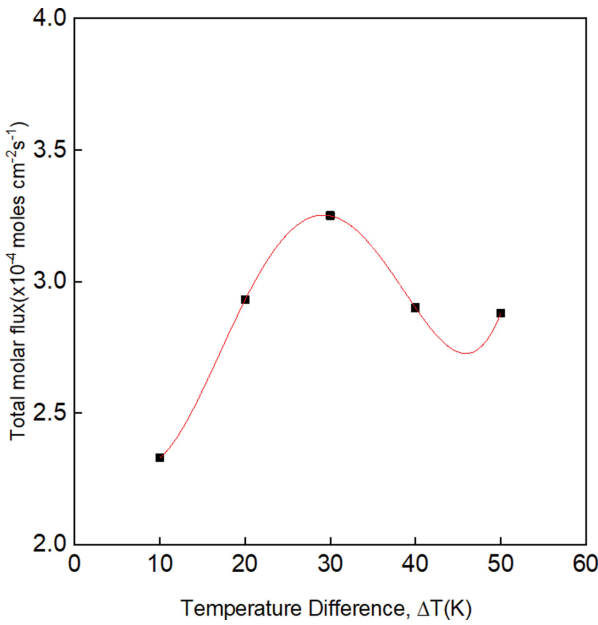


Fig. 2. The effects of the temperature difference between the source and the crystal on the crystal growth rates of Hg_2Br_2 for aspect ratio $(L/H) = 3$ and the linear conducting walls.

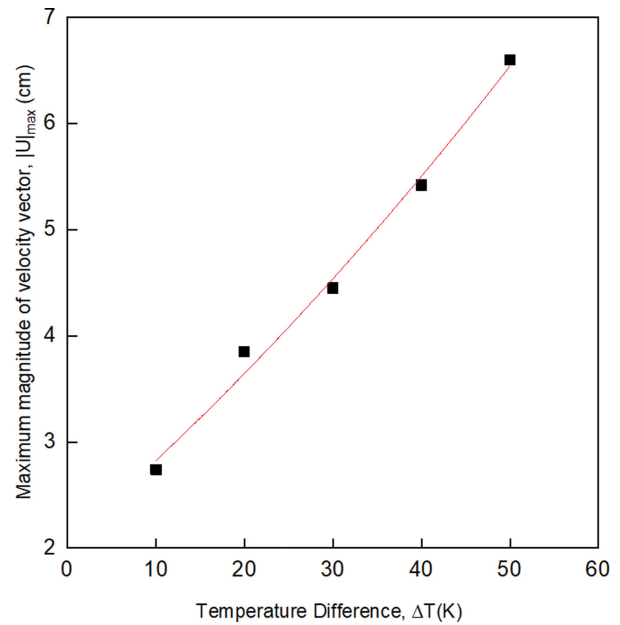


Fig. 3. The $|U|_{max}$ as the temperature difference between the source and the crystal for $10 K \leq \Delta T \leq 50 K$, corresponding to Fig. 2.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 온도차에 의한 온도 대류현상보다는 농도차에 의한 대류의 영향에 세부적으로 연구조사하기 위하여, 농도차를 극대화하는 방법으로, 가장 가벼운 요소 H_2 를 선택하여, H_2 분압의 크기에 따른 대류 현상에 미치는 영향을 규명하는 것이다. 이 경우 $M_A \neq M_B$ 이기 때문에, 농도구배와 온도구배의 효과를 모두 고려하여야 한다. 또한, 절연 벽면은 실제로 실험에서 얻기 어렵고 대부분의 증기 성장 실험은 밀폐된 실리카 앰플 벽에서 핵 형성을 피하기 위해 부여하는 비선형 온도 분포에서 수행되기 때문에 본 연구에서는 비선형 온도분포의 조건을 고려하지 않고, 전도성 선형 온도조건을 고려하여 대류 매개변수의 시스템적 측면에서 연구한다. $T_s = 330^\circ C$, $T_c = 300^\circ C$ 인 30 K의 선형 온도분포 조건하에서 H_2 분압의 영향을 규명한다.

Figure 2는 물리적 증착법에 의한 결정성장의 추진력인 온도차(DT), 즉 소스영역과 단결정영역의 온도차가 Hg_2Br_2 의 전체 몰플럭스에 미치는 영향을 설명하고 있다. $10 K \leq \Delta T \leq 30 K$ 의 온도차 범위에서는 온도차(ΔT)와 Hg_2Br_2 의 전체 몰플럭스에 대한 관계식은 선형적으로 비례관계에 있다. 즉, 온도차(ΔT)가 증가함에 따라, 전체 몰플럭스는 일정한 기울기를 가지고 증가한다. $30 K \leq \Delta T \leq 50 K$ 의 온도차 범위에서는, $\Delta T = 30 K$ 기준점으로 갑자기 빠르게 감소하는 결과를 보이고 있다. $10 K \leq \Delta T \leq 30 K$ 의 온도차 범위에서는 온도 T_s 를 $360^\circ C$ 로 고정하

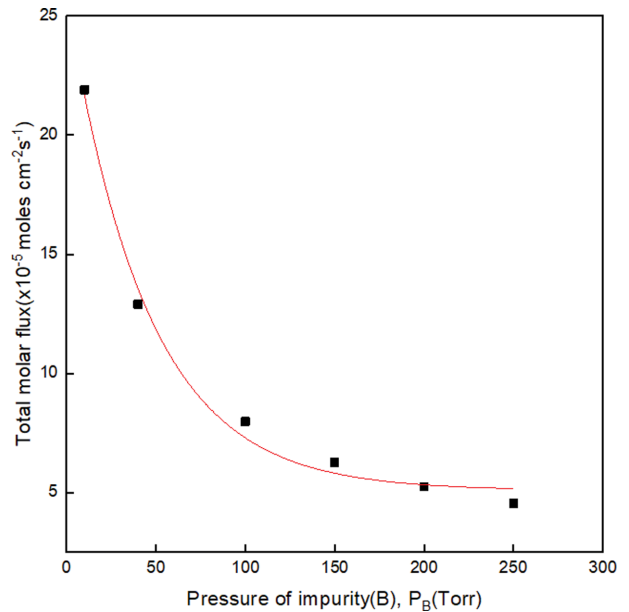


Fig. 4. The effects of partial pressure of component B, P_B (Torr) on the crystal growth rates of Hg_2Br_2 for aspect ratio $(L/H) = 3$ and the linear conducting walls, for $10 Torr \leq P_B \leq 250 Torr$.

고, 온도 T_c 를 변화시키고, $30 K < \Delta T \leq 50 K$ 의 온도차 범위에서는 코드의 수렴문제 때문에 온도 T_s 를 $350^\circ C$ 로 고정하고, 온도 T_c 를 변화시켰다. 이러한 임계점의 발생 원인은 Table 1에서 나타난 것처럼, 동점도의 값은 온도차(ΔT)가 증가함에 따라, 증가하다가, C4($\Delta T = 40 K$)부터는 C5($\Delta T = 50 K$)까지 감소한다. 하지만, $10 K < \Delta T \leq 50 K$ 의 온도차 범위에서는 열확산계수는 온도차(ΔT)가

Table 1

Thermo-physical properties used in this study ($M_A = 560.988 \text{ g/mole}$, $M_B = 2.016 \text{ g/mole}$) for $10 \text{ K} \leq \Delta T \leq 50 \text{ K}$ with aspect ratio (L/H) = 3 and the linear conducting walls

Case	T_s	T_c	Total molar flux ($\text{mole cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$) ($\times 10^{-4}$)	Kinematic viscosity ($\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$)	Thermal diffusivity ($\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$)	Binary diffusivity ($\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$)	Total operating pressure (Torr)
C1	360°C	350°C	2.33	0.37	0.04	1.75	571
C2	360°C	340°C	2.93	0.44	0.04	1.75	571
C3	360°C	330°C	3.25	0.53	0.05	1.75	571
C4	350°C	310°C	2.90	0.86	0.09	2.21	440
C5	350°C	300°C	2.88	0.11	0.12	2.21	440

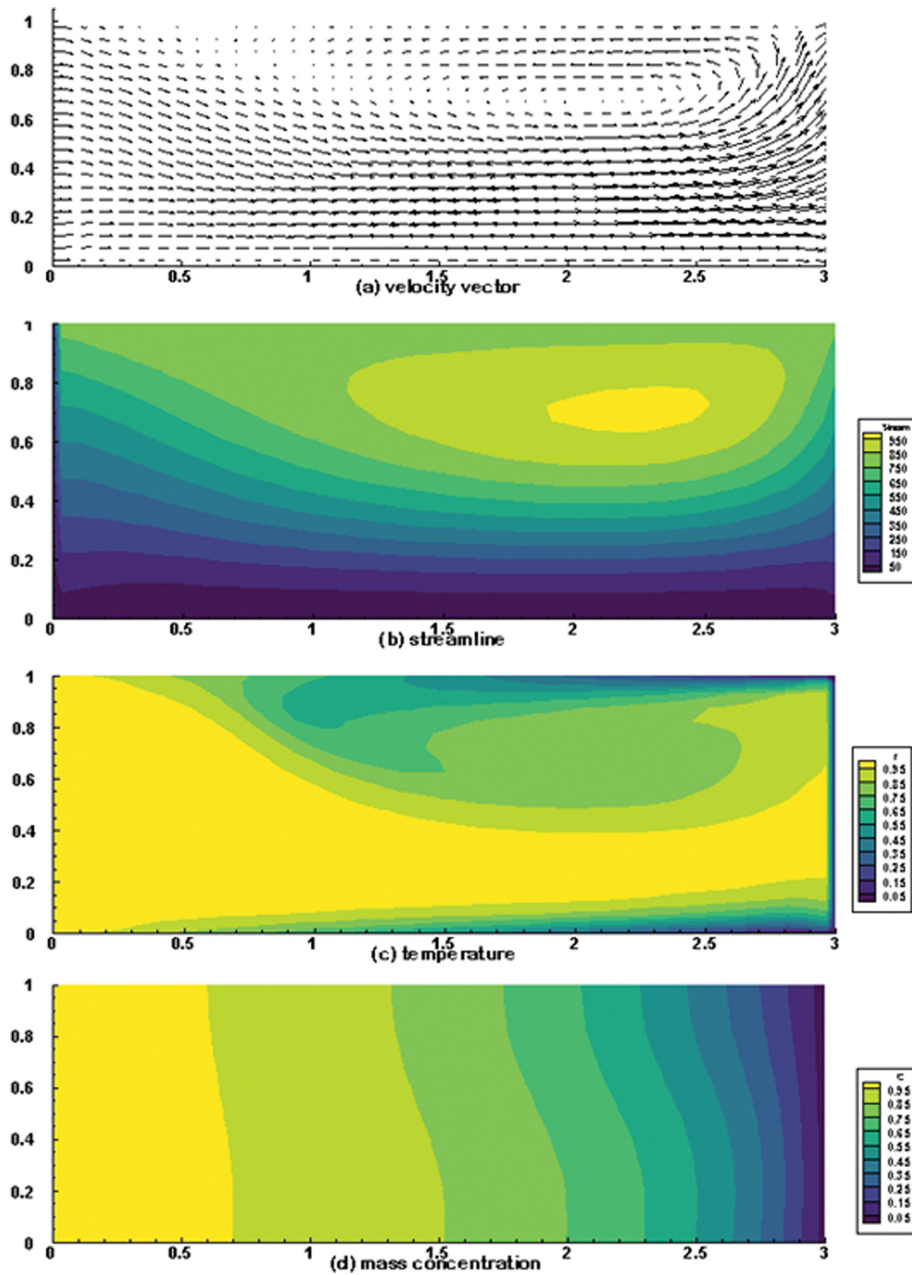


Fig. 5. (a) velocity vector, (b) streamline, (c) temperature, (d) mass concentration profile for the case of $P_B = 40 \text{ Torr}$, aspect ratio = 3. Maximum magnitude of velocity vector = 0.1948×10^4 , maximum streamline = 0.968×10^4 , minimum streamline = 0.0. Prandtl number = 9.0, Schmidt number = 0.037, $\Delta T = 30 \text{ K}$, Peclet number = 2.44, thermal Grashof number = 2.75×10^4 , solutal = Grashof number = 4.7×10^5 , concentration number = 1.09. $|U|_{\text{max}} = 4.25 \text{ cm/sec}$, total molar flux of Hg_2Br_2 ($\text{mole cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$) = 1.29×10^{-4} .

증가함에 따라 변화의 임계점이 발생하지 않고 선형적으로 비례한다. 따라서, 이러한 전체 몰플럭스의 변곡점 발생은 유체의 동점성계수의 변화가 생겼다는 것으로 해석할 수 있다. $10\text{ K} < \Delta T \leq 30\text{ K}$ 온도차의 범위에서 선형 비례정도를 나타내는 온도차에 대한 전체 몰플럭스의 기울기는 $0.046\text{ mole cm}^{-2}\text{sec}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이다. $30\text{ K} < \Delta T \leq 50\text{ K}$ 온도차의 범위에서 선형 반비례한다고 가정했을 때, 온도차에 대한 전체 몰플럭스의 기울기는 $-0.0185\text{ mole cm}^{-2}\text{sec}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이다.

Figure 3는 $10\text{ K} < \Delta T \leq 50\text{ K}$ 의 온도차(ΔT) 범위에서, 속도벡터의 최대치 $|U_{\text{max}}(\text{cm/sec})$ 와 온도차(ΔT)의 선형적 비례 관계성을 나타내고 있다. 속도벡터의 최대치 $|U_{\text{max}}$ 의 물리적 의미는 물리적 증착법에서 일어나는 대류현상의 크기를 나타내는 것이다. 여기서, 직사각형 밀폐공간에서 종횡비는 전달길이(L)/폭(H)을 의미하며, L =

6 cm, H = 2로 종횡비는 3이다. 용기 벽면에서의 온도분포의 경계조건은 전도성 선형온도조건으로 한다. 선형 비례정도를 나타내는 온도차에 대한 차원의 속도벡터의 최대치 $|U_{\text{max}}(\text{cm/sec})$ 의 기울기는 $0.0965\text{ cmsec}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이다.

Figure 4는 구성요소 B의 분압, P_B 의 변화에 따라 전체 몰플럭스가 얼마나 변화하는 지를 나타내고 있다. Figure 4를 보면, $10\text{ Torr} \leq P_B \leq 250\text{ Torr}$ 의 범위에서, 전체 몰플럭스는 구성요소 B의 분압, P_B 가 증가함에 따라 기하급수적으로 감소함을 알 수 있다. Figure 5는 $P_B = 40\text{ Torr}$, 종횡비 = 3에서, 속도벡터, 유선, 온도, 질량농도 분포를 나타내고 있다. Figure 5에서 사용된 공정 매개 변수의 값: 무차원 속도 벡터의 최대크기 = 0.1948×10^4 , 무차원 최대 유선값 = 0.968×10^4 , 무차원 최소 유선값 = 0. Prandtl 수 = 9.0, Schmidt 수 = 0.037, $\Delta T = 30\text{ K}$, Peclet 수 = 2.44, 온도 Grashof 수 = 2.75×10^4 , 농도

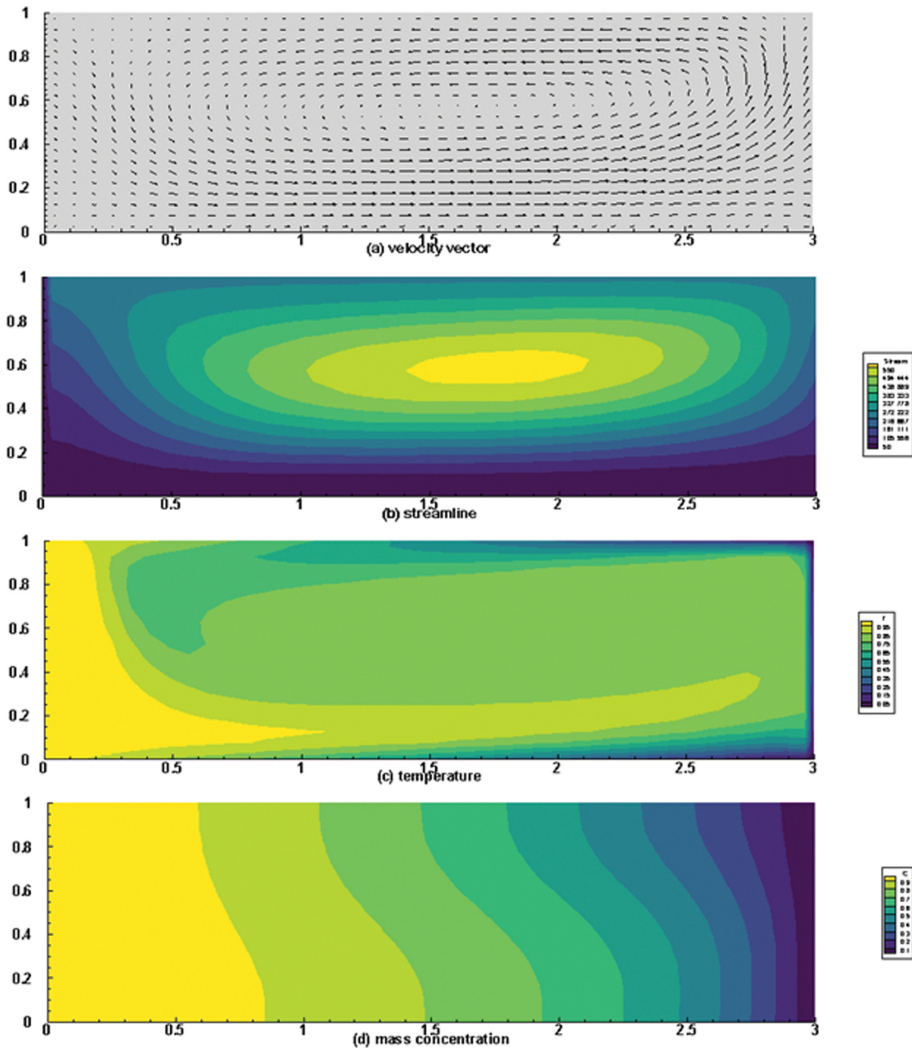


Fig. 6. (a) velocity vector, (b) streamline, (c) temperature, (d) mass concentration profile for the case of $P_B = 200\text{ Torr}$, aspect ratio = 3. Maximum magnitude of velocity vector = 0.125×10^4 , maximum streamline = 0.56×10^3 , minimum streamline = 0.0. Prandtl number = 7.4, Schmidt number = 0.059, $\Delta T = 30\text{ K}$, Peclet number = 1.45, thermal Grashof number = 2.61×10^4 , solutal Grashof number = 4.4×10^5 , concentration number = 1.30. $|U_{\text{max}} = 3.44\text{ cm/sec}$, total molar flux of Hg_2Br_2 (mole $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$) = 5.24×10^{-5} .

Grashof 수 = 4.7×10^5 , 농도 수(concentration number) = 1.09. 차원 속도벡터의 최대크기 $|U|_{\max} = 4.25 \text{ cm/sec}$, Hg_2Br_2 의 전체 몰 플럭스($\text{mole cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$) = 1.29×10^{-4} . Figure 5에서, 속도벡터 분포와 유선 분포를 통하여, 밀폐된 직각형 기체상에서는 1개의 셀(unicell) 형태를 보이고 있으므로, 이는 3차원의 유동의 흐름을 의미하며, x, y 직교 중심축에 대하여, 비대칭(asymmetrical) 유동 흐름을 보이고 있다. 기체상에서는 1개(single)의 셀(cell)은 단결정영역에 가까운 곳에서 일어나고, 또한 y 직교 좌표에서의 상단 영역에서 나타나고 있다.

Figure 6는 $P_B = 200 \text{ Torr}$, 종횡비 = 3에서, 속도벡터, 유선, 온도, 질량농도 분포를 나타내고 있다. Figure 6에서 사용된 공정 매개변수의 값: 무차원 속도벡터의 최대크기 = 0.125×10^4 , 무차원 최대 유선값 = 0.56×10^3 , 무차원 최소 유선값 = 0, Prandtl 수 = 7.4, Schmidt 수 = 0.059, $\Delta T = 30 \text{ K}$, Peclet 수 = 1.45, 온도(thermal) Grashof 수 = 2.61×10^4 , 농도(solubility) Grashof 수 = 4.4×10^5 , 농도 수 = 1.30. 차원 속도벡터의 최대크기 $|U|_{\max} = 3.44 \text{ cm/sec}$, Hg_2Br_2 의 전체 몰플럭스($\text{mole cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$) = 5.24×10^{-5} . Figure 5와 Fig. 6를 비교해보면, P_B 가 40 Torr에서 200 Torr로 증가함에 따라, 1개의 셀(unicell)이 결정성장영역에서 기체상 공간의 중심영역으로 이동함을 보여주고 있다. 즉, 이는 $P_B = 40 \text{ Torr}$ 에서는 경계층 흐름이 지배적이고, $P_B = 200 \text{ Torr}$ 에서는 코어영역흐름(core region)을 보이고 있다. $P_B = 200 \text{ Torr}$ 에서도, 속도벡터 분포와 유선 분포를 통하여 보면, 1개의 셀(unicell) 형태를 보이고 있으므로, 이는 $P_B = 40 \text{ Torr}$ 의 경우와 마찬가지로, 3차원의 유동의 흐름을 보이고 있다. 또한, x, y 직교 중심축에 대하여, 비대칭(asymmetrical) 유동흐름을 나타내고 있다.

4. 결 론

구성요소 B의 분압, P_B 를 40 Torr에서 200 Torr로 증가시켰을 때 1개의 셀(single cell)이 결정성장영역에서 기체상 공간의 중심으로 이동함을 보여주고 있다. 즉, 이는 $P_B = 40 \text{ Torr}$ 에서는 경계층 흐름이 지배적이고, $P_B = 200 \text{ Torr}$ 에서는 코어영역흐름(core region)을 보이고 있다. 또한, 고려되는 물리적측정법 공정에서 $P_B = 40 \text{ Torr}$ 와 $P_B = 200 \text{ Torr}$ 에서 1개의 셀(unicell) 형태로 3차원의

유동의 흐름과 x, y 직교 중심축에 대하여 비대칭 유동 흐름을 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 2022년도 한남대학교 학술연구비(과제번호: 2022A017)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] N.B. Singh, M. Gottlieb, A.P. Goutzoulis, R.H. Hopkins and R. Mazelsky, "Mercurous bromide acousto-optic devices", *J. Cryst. Growth* 89 (1988) 527.
- [2] N.B. Singh, M. Gottlieb, G.B. Brandt, A.M. Stewart, R.H. Hopkins, R. Mazelsky and M.E. Glicksman, "Growth and characterization of mercurous halide crystals: mercurous bromide system", *J. Cryst. Growth* 137 (1994) 155.
- [3] T.H. Kim, H.T. Lee, Y.M. Kang, G.E. Jang, I.H. Kwon and B. Cho, "In-depth investigation of Hg_2Br_2 crystal growth and evolution", *Materials* 12 (2019) 4224, <https://doi.org/10.3390/ma12244224>.
- [4] O. Kwon, K. Kim, S.-G. Woo, G.-E. Jang and B. Cho, "Comparative analysis of Hg_2Br_2 and $\text{Hg}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{2-x}$ crystals grown via PVT", *Crystals* 10 (2020) 1096, <https://doi.org/10.3390/cryst10121096>.
- [5] W.M.B. Duval, "Convective effects during the physical vapor transport process-- I: Thermal convection", *J. Mater. Processing Manu. Sci.* 1 (1992) 83.
- [6] W.M.B. Duval, "Convective effects during the physical vapor transport process-- II: Thermosolutal convection", *J. Mater. Processing Manu. Sci.* 1 (1993) 295.
- [7] W.M. B. Duval, "Transition to chaos in the physical vapor transport process - I, proceeding of the ASME-WAM winter Annual Meeting, Symposium in fluid mechanics phenomena in microgravity, ASME-WAM, New Orleans, Louisiana, Nov. 28 - Dec. 3, 1993.
- [8] W.M.B. Duval, N.B. Singh and M.E. Glicksman, "Physical vapor transport of mercurous chloride crystals: design of a microgravity experiment", *J. Cryst. Growth* 174 (1997) 120.
- [9] W.M.B. Duval, H. Zhong and C. Batur, "Mixing driven by transient buoyancy flows. I. Kinematics", *Phys. Fluids*, 30 (2018) 054104. <https://doi.org/10.1063/1.5023026>.
- [10] W.M.B. Duval, H. Zhong and C. Batur, "Mixing driven by transient buoyancy flows. II. Flow dynamics", *AIP Advances*, 11 (2021) 085118. <https://doi.org/10.1063/5.0037823>.