

02.2;04.1

## Упругое и неупругое рассеяние атома кислорода на молекуле кислорода в диапазоне кинетических энергий 10–6000 $\text{cm}^{-1}$

© А.П. Палов, А.Н. Кропоткин, А.А. Чукаловский, Т.В. Рахимова

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
E-mail: a.palov@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 15 октября 2023 г.

Принято к публикации 15 октября 2023 г.

Сечения упругого и неупругого рассеяния системы  $\text{O}(^3P_g) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  для первых колебательных уровней молекулы  $\text{O}_2$  рассчитаны квантово-механически на основной поверхности  $\text{O}_3(^1A')$ , полученной с помощью метода многоконфигурационного взаимодействия MRCI/AVQZ-F12. Полученные сечения рассеяния могут быть использованы для расчетов скоростей возбуждения и релаксации колебательно-вращательных уровней молекулы  $\text{O}_2$  атомарным кислородом, необходимых для моделирования низкотемпературной плазмы, содержащей кислород, например, в газоразрядных лазерах и травильных камерах.

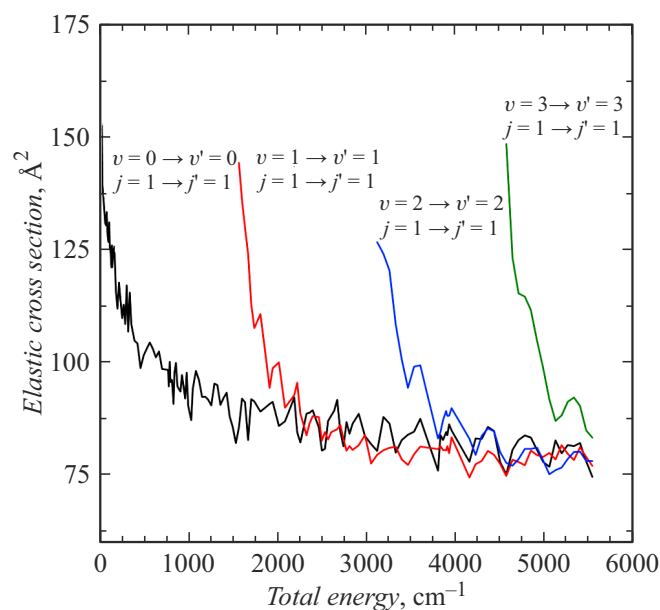
**Ключевые слова:** упругое и неупругое рассеяние, кислород, озон, поверхность потенциальной энергии.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.01.56926.19719

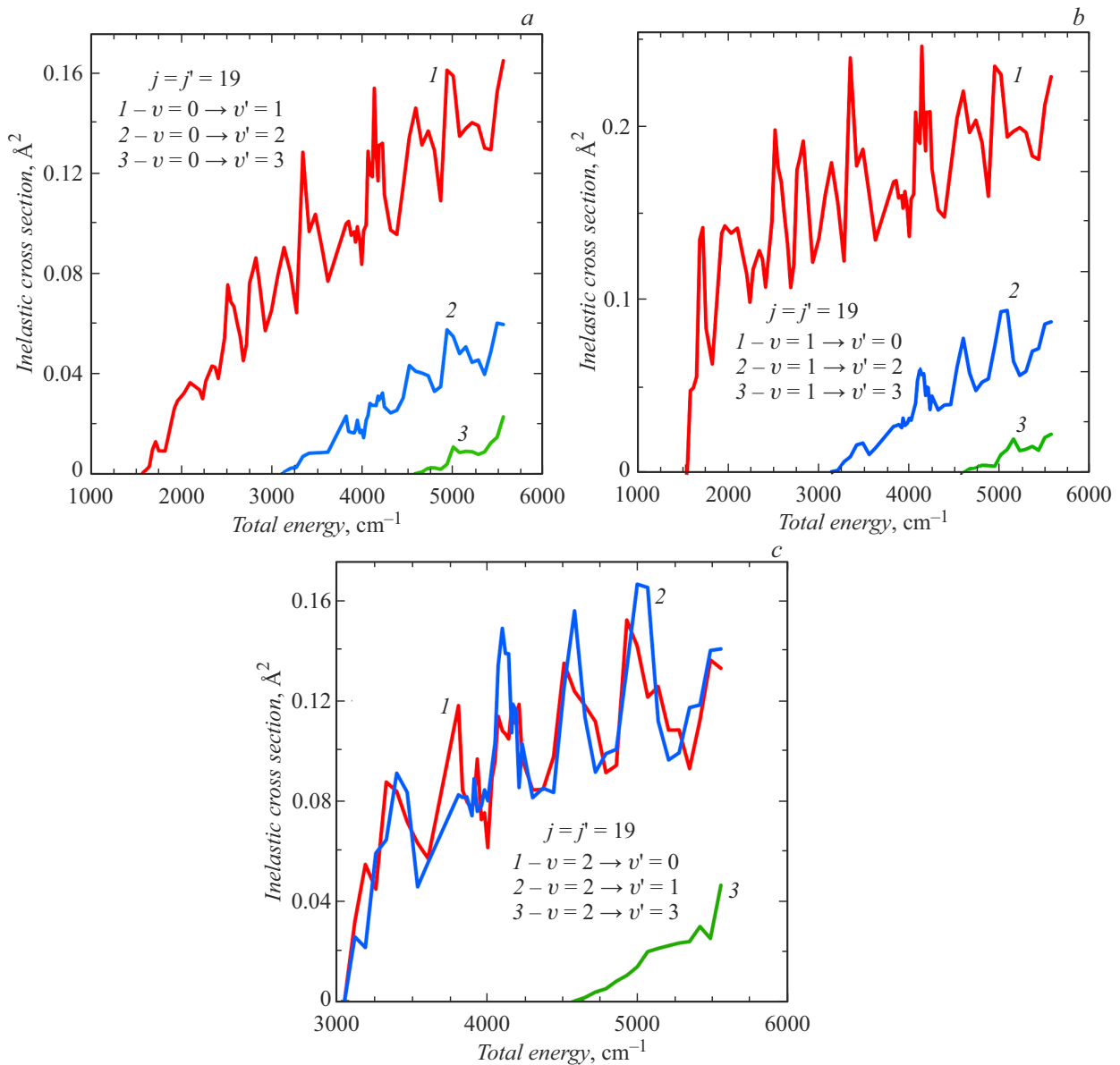
Кислородсодержащая неравновесная плазма является объектом многолетних экспериментальных и теоретических исследований ввиду широкого применения в разных областях, включая разнообразные технологические приложения [1], такие как травление различных материалов и снятие резиста в микроэлектронике [2,3], газоразрядные лазеры [4] и плазменно-стимулированное горение [5]. Растущий интерес к разрядам в кислороде приводит к постоянному спросу на дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования таких разрядов с целью усовершенствования в понимании сложных плазмохимических процессов, протекающих в них.

Так, недавние экспериментальные данные по изменению функции распределения по колебаниям в разряде в чистом кислороде низкого давления [6] показали, что в отличие от других молекул функция распределения по колебаниям в кислороде определяется возбуждением электронным ударом колебательных уровней ( $v$ ) и колебательной релаксацией  $\text{O}_2(v)$  на атомах  $\text{O}$ , а процессы  $v-v$ -обмена и релаксация колебаний на  $\text{O}_2$  несущественны. В работе [7] представлены теоретические расчеты сечений возбуждения  $\text{O}_2$  электронным ударом до  $v = 41$ . Существующие же подходы к определению констант процесса релаксации колебательного возбуждения  $\text{O}_2(v)$  на атомах  $\text{O}$  все еще нуждаются в дополнительном анализе. И хотя расчеты колебательно-вращательных сечений системы  $\text{O} + \text{O}_2$  на основе квазиклассических методов, хорошо работающих в области высоких энергий, уже проводились [8], в публикациях можно найти лишь константы скоростей возбуждения и релаксации, а наборы самих сечений возбуждения и релаксации (даже квазиклассических) отсутствуют.

Цель настоящей работы — впервые рассчитать квантово-механические упругие и неупругие сечения рассеяния системы  $\text{O}(^3P_g) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ , в которой как атом, так и молекула кислорода находятся в основном состоянии. Для описания неупругого рассеяния атома на двухатомной молекуле существует множество квантово-механических методов и приближений [9], среди которых мы выбрали гибридный метод (VCC-IOS) [10], основанный на использовании метода сильной связи для описания колебаний и аналитического подхода для



**Рис. 1.** Сечения упругого рассеяния для системы  $\text{O} + \text{O}_2$  в зависимости от полной энергии для различных состояний молекулы кислорода  $v = 0-3$  и  $j = j' = 1$ .



**Рис. 2.** Колебательно-вращательные сечения рассеяния атома О на молекуле  $O_2$  в зависимости от полной энергии столкновения для вращательного квантового числа  $j = 19$  и колебательных переходов  $v = 0 \rightarrow v' = 1$ ,  $v = 0 \rightarrow v' = 2$ ,  $v = 0 \rightarrow v' = 3$  (a),  $v = 1 \rightarrow v' = 0$ ,  $v = 1 \rightarrow v' = 2$ ,  $v = 1 \rightarrow v' = 3$  (b) и  $v = 2 \rightarrow v' = 0$ ,  $v = 2 \rightarrow v' = 1$ ,  $v = 2 \rightarrow v' = 3$  (c).

описания вращений, в первую очередь из-за его экономичности.

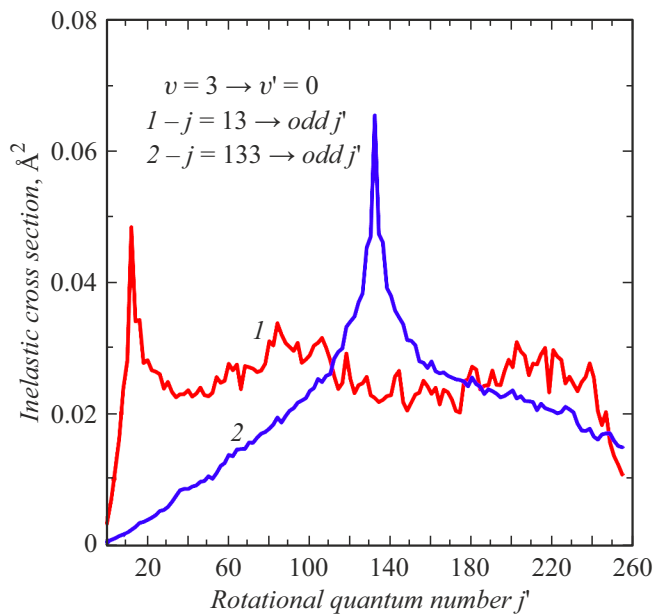
Для решения нашей задачи необходимо выбрать трехмерную потенциальную поверхность  $V(R, r, \theta)$ , корректную в области межатомных расстояний  $O_2$   $r = 1-1.7 \text{ \AA}$ , для большого количества углов Якоби и в широком диапазоне расстояний ( $1-25 \text{ \AA}$ ) по координате рассеяния  $R$ . В настоящей работе использована наиболее точная [11] поверхность основного состояния озона  $O_3(^1A')$ , рассчитанная с помощью метода многоконфигурационного взаимодействия MRCI/AVQZ-F12 [12] и успешно протестированная на расчетах сечений реактивного рассеяния исследуемой системы. Расчеты сечений неупругого рассеяния в координатах Якоби проводились

нами с помощью программы MOLSCAT [13], в которой как опция реализован гибридный метод VCC-IOS.

Для работы программы необходимо было рассчитать матричные элементы потенциала  $V_{v \rightarrow v'}(R, \theta)$  между колебательными уровнями молекулы  $O_2$   $v$  и  $v'$  для фиксированных значений угла рассеяния Якоби и полного набора значений координаты рассеяния  $R$  атома О относительно центра масс молекулы  $O_2$ :

$$V_{v \rightarrow v'}(R, \theta) = \int_0^{\infty} \psi_v(r) V(R, r, \theta) \psi_{v'}(r) dr, \quad (1)$$

где  $\psi_v$  и  $\psi_{v'}$  — волновые функции колебательных состояний  $O_2$   $v$  и  $v'$ . Расчет матричных элементов (1)



**Рис. 3.** Сечения возбуждения вращательных переходов молекулы  $O_2$  в столкновениях с атомом  $O$  для энергии  $4935 \text{ cm}^{-1}$  и колебательного перехода  $v = 3 \rightarrow v' = 0$  с вращательных уровней  $j = 13$  и  $133$  на нечетные уровни  $j'$ .

проводился с использованием модифицированного метода дискретных переменных (DVR) [14,15], в котором в качестве базисных функций использовались  $M = 14$  рассчитанных точных собственных колебательных функций  $\psi_v(r)$  основного состояния молекулы  $O_2$ :

$$V_{v \rightarrow v'}(R, \theta) = \sum_{i=1}^M C_{v,i} V(R, r_i, \theta) C_{v',i}. \quad (2)$$

Здесь DVR точки  $r_i$  являются собственными значениями, а  $C_{v,j}$  — собственными векторами симметричной  $(14 \times 14)$  матрицы

$$[r]_{v \rightarrow v'} = \int_0^{\infty} \psi_v(r) r \psi_{v'}(r) dr. \quad (3)$$

Значения матричных элементов потенциала  $vv'$  были рассчитаны по формуле (2) для 14 колебательных уровней, 256 углов Якоби и 200 точек координаты рассеяния, затем получены аналитические приближения для 105 двумерных поверхностей, которые в дальнейшем использовались для совместного решения 14 уравнений Шредингера. К сожалению, используемая трехмерная поверхность озона не могла быть применена для энергий  $O + O_2$ -столкновений, больших энергии 14 колебательного уровня молекулы  $O_2$ .

Использование программы MOLSCAT приводит к расчету коэффициентов  $Q_L$ , представляющих собой результат разложения по  $L$  полиномам Лежандра угловой зависимости  $S$ -матрицы рассеяния. Полученные  $Q_L$

используются для расчетов колебательно-вращательных сечений неупругого рассеяния [16]:

$$\sigma_{v,j \rightarrow v',j'}(E) = (2j' + 1) \sum_{L=|j-j'|}^{j+j'} \begin{pmatrix} j & j' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Q_L^{v \rightarrow v'}(E), \quad (4)$$

где  $j, j'$  — начальные и конечные вращательные квантовые числа, а выражение в скобках —  $3j$ -символ.

В отсутствие опубликованных наборов сечений для исследуемой системы сначала полезно проанализировать поведение сечений именно упругого рассеяния, получаемых из диагональных элементов  $S$ -матрицы при  $v = v' = 0-3$ . Они должны иметь характерные черты сечений атом-атомного упругого рассеяния, такие как максимумы Глори, число которых равно количеству связанных состояний исследуемого потенциала, и резонансы формы, наблюдаемые для межатомных потенциалов с областью притяжения [17]. На рис. 1 приведены рассчитанные нами сечения упругого рассеяния для системы  $O + O_2$  в зависимости от полной энергии для молекулы кислорода с квантовыми числами  $v = 0-3$  и  $j = j' = 1$ . Хорошо видны как волнообразная структура Глори у всех четырех сечений, так и многочисленные резонансы формы в области малых энергий для случая  $v = v' = 0$ . Разрешение этих резонансов представляет лишь академический интерес, поэтому далее мы обсуждаем только колебательно-вращательные сечения неупругого рассеяния. Заметим, что, поскольку мы рассматриваем систему из атомов  $^{16}O$ , здесь и далее учитываются состояния только с нечетными начальными и конечными вращательными квантовыми числами.

Рис. 2, *a-c* демонстрирует зависимость рассчитанных колебательно-вращательных сечений от энергии для различных колебательных переходов и фиксированных начальных и конечных вращательных квантовых чисел  $j = j' = 19$ . Все сечения ведут себя одинаково: растут с увеличением энергии и заметно модулированы волнами Глори. Рассчитанные сечения возбуждения начинают с энергий, отвечающих энергетическим порогам открытия колебательных каналов  $E_i = 1549.6, 3075.4$  и  $4577 \text{ cm}^{-1}$  для  $i = 1-3$  соответственно, полученные же сечения девозбуждения могут быть использованы для описания релаксации молекулы  $O_2$  и в низкотемпературной плазме.

Интересно убедиться также в том, что зависимость неупругих сечений от финального вращательного числа ведет себя схоже с зависимостью сечения, полученной в приближении Борна.

Так, на рис. 3 представлены сечения возбуждения вращательных переходов молекулы  $O_2$  в столкновениях с атомом  $O$  для энергии  $4935 \text{ cm}^{-1}$  и колебательного перехода  $v = 3 \rightarrow v' = 0$  с начальных вращательных уровней  $j = 13$  и  $133$  на нечетные уровни  $j'$ . Видно, что сечения имеют похожие максимумы при  $j' = j$  и различаются поведением при  $j'$ , больших  $j$ . „Хвост“ сечения с  $j = 133$  спадает заметно быстрее, чем для

$j = 13$ . В целом вид зависимости сечения от вращательного квантового числа соответствует ожидаемому.

Авторы ожидают, что впервые рассчитанные квантово-механические сечения окажутся полезными при моделировании кислородсодержащей низкотемпературной плазмы в газоразрядных лазерах, камерах горения и травления. Весь полученный набор значений  $Q_L(E, v, v')$  и программа на языке Фортран, необходимые для расчета сечений, могут быть получены непосредственно от авторов по электронной почте.

## Благодарности

Авторы благодарны R. Dawes (факультет химии Университета Миссури, США) за адаптацию своего *ab initio* потенциала озона к исследуемому в настоящей работе диапазону энергий и G.G. Balint-Kurti (факультет химии Университета Бристоль, Великобритания) за полезные дискуссии.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00196, <https://rscf.ru/project/23-22-00196>.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] I. Adamovich, S.D. Baalrud, A. Bogaerts, P.J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J.G. Eden, P. Favia, J. Phys. D: Appl. Phys., **50**, 323001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa76f5
- [2] C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A, **24**, 1 (2006). DOI: 10.1116/1.2121751
- [3] A. West, M. van der Schans, C. Xu, M. Cooke, E. Wagenaars, Plasma Sources Sci. Technol., **25**, 02LT01 (2016). DOI: 10.1088/0963-0252/25/2/02LT01
- [4] M.C. Heaven, Laser Photon. Rev., **4**, 671 (2010). DOI: 10.1002/lpor.200900052
- [5] A. Starikovskiy, N. Aleksandrov, Prog. Energy Combust. Sci., **39**, 61 (2013). DOI: 10.1016/j.pecs.2012.05.003
- [6] A. Annušová, D. Marinov, J.-P. Booth, N. Sirse, M.L. da Silva, B. Lopez, V. Guerra, Plasma Sources Sci. Technol., **27**, 045006 (2018). DOI: 10.1088/1361-6595/aab47d
- [7] V. Laporta, R. Celiberto, J. Tennyson, Phys. Rev. A, **91**, 012701 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevA.91.012701
- [8] D.A. Andrienko, I.D. Boyd, J. Chem. Phys., **144**, 104301 (2016). DOI: 10.1063/1.4943114
- [9] G.G. Balint-Kurti, A.P. Palov, *Theory of molecular collisions* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 2015).
- [10] R. Schinke, P. McGuire, J. Chem. Phys., **71**, 4201 (1979). DOI: 10.1063/1.438225
- [11] R. Dawes, Ph. Lolur, A. Li, B. Jiang, H. Guo, J. Chem. Phys., **139**, 201103 (2013). DOI: 10.1063/1.4837175
- [12] T. Shiozaki, G. Knizia, H.J. Werner, J. Chem. Phys., **134**, 034113 (2011). DOI: 10.1063/1.3528720
- [13] J.M. Hutson, C.R. Le Sueur, Comput. Phys. Commun., **241**, 9 (2019). DOI: 10.1016/j.cpc.2019.02.014
- [14] S. Kanfer, M. Shapiro, J. Phys. Chem., **88**, 3964 (1984). DOI: 10.1021/j150662a018
- [15] A.P. Palov, P. Jimeno, M.D. Gray, D. Field, G.G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys., **116**, 1388 (2002). DOI: 10.1063/1.1421071
- [16] R. Goldflam, S. Green, D.J. Kouri, J. Chem. Phys., **67**, 4149 (1977). DOI: 10.1063/1.435393
- [17] А.П. Палов, Письма в ЖТФ, **49** (9), 29 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.09.55321.19530 [A.P. Palov, Tech. Phys. Lett., **49** (5), 26 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.05.56021.19530].