

О.В. ЕГОРОВ^{1,2}, А.К. ТРЕТЬЯКОВ¹**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ
ОЗОНА С АТОМАМИ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ: КОМПЛЕКСЫ O_3 –Ar И O_3 –He ***

Проведён анализ энергии взаимодействия молекулы озона с атомами благородных газов (Ar и He). При *ab initio* расчётах применялись методы связанных кластеров CCSD(T) и CCSD(T)-F12 с базисными наборами, учитывающими влияние электронов с диффузных орбиталей (aug-cc-pVXZ, при X = D, T, Q, 5, ... CBS). Определены ориентации, соответствующие глобальным минимумам. Полные трёхмерные сетки потенциалов взаимодействия с числом точек более 4800(5300) описаны аналитически со среднеквадратичными отклонениями 0.421(0.567) см⁻¹ для O_3 –Ar(He). В случае комплекса O_3 –He дополнительно посчитана энергия взаимодействия при локальном возбуждении внутренней координаты молекулы озона $\Delta r_1 = 0.2$ и $0.4a_0$.

Ключевые слова: озон, аргон, гелий, энергия взаимодействия, поверхность потенциальной энергии, столкновительная динамика, *ab initio*.

Введение

Молекула озона (O_3) играет важную роль в формировании климата. Однако механизмы образования и разрушения O_3 в атмосфере Земли до сих пор не ясны. Для более тяжёлого изотополога ^{18}O концентрация оказывается больше, чем для ^{17}O , что в литературе известно как независимое от массы фракционирование или MIF-эффект [1, 2 и ссылки в них]. Это было одним из стимулов детальных исследований спектров и интенсивностей полос поглощения различных изотопологов озона [3–8 и ссылки в них].

Обычно стабилизация метастабильного O_3^* происходит при неупругих столкновениях с третьим телом, в результате которых высоковозбуждённый озон теряет часть энергии. Важным компонентом в исследовании столкновительной межмолекулярной динамики являются поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул, а также ван-дер-ваальсовских комплексов, которые они образуют. В настоящее время в литературе существуют несколько вариантов ППЭ O_3 , основанных как на эмпирических данных [9], так и на *ab initio* расчётах [10, 11]. Разработанная авторами [11] ППЭ и поверхность дипольного момента [12] неоднократно верифицировалась в рамках вариационных спектроскопических расчётов уровней энергии и интенсивностей линий [3, 4], а также применялась при моделировании реакций изотопического обмена [13–15].

Потенциалы взаимодействия активно строились для комплексов типа H_2O –X, где X = H_2 [16, 17], CO [18], HCN [19] и др. Молекула H_2O , имея в своём составе только один атом кислорода и, как следствие, меньшее число электронов, является удобной при квантово-химических расчётах. Сложность рельефа ППЭ O_3 в области диссоциации обуславливается влиянием возбуждённых электронных состояний. По нашим данным в литературе нет полноразмерных потенциалов взаимодействия для систем O_3 –X, учитывающих колебательное возбуждение O_3 .

Потенциал взаимодействия для комплекса O_3 –Ar в случае, когда внутренние координаты O_3 находятся в равновесном («замороженном») состоянии, рассмотрен в [20, 21]. Авторы применяли методы CCSD(T)-F12b/CBS и MRCI-F12/VDZ-F12 для сетки геометрий, состоящей из 2712 точек. Достигнуто хорошее согласие вращательных констант A, B и C с экспериментальными данными [22]. Исследованы сечения рассеяния для вращательных уровней при неупругих столкновениях изотопологов $^{16}O^{16}O^{16}O$ и $^{16}O^{16}O^{18}O$ с атомом Ar [21].

В настоящей работе представлены 3D-потенциалы взаимодействия для комплексов O_3 –Ar и O_3 –He (далее по тексту O_3 –Ar(He)), при построении которых использовались регулярные сетки геометрий, включающие более чем 4800(5300) точек. Атом He почти на порядок легче Ar и столкновительные процессы с ним представляют интерес для изучения метастабильных квантовых состояний O_3 [23]. Множественные резонансы в молекуле O_3 приводят к возникновению особых типов колебательных движений в области высоких энергий [24, 25]. Для построенных потенциалов взаимодействия O_3 –Ar(He) проанализированы глобальные минимумы и соответствующие им ра-

* Данное научное исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 19-12-00171.

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://www.elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>