

АНАЛИЗ РАДИАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА $O_3-O_2^*$ О.В. Егоров^{1,2}, Ю.Н. Калугина^{1,3}¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия² Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия³ Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия

Представлены результаты предварительных расчетов энергии межмолекулярного взаимодействия комплекса O_3-O_2 , изучение которого важно для моделирования реакции формирования молекулы озона в стратосферном слое атмосферы Земли. Расчеты проведены из первых принципов (*ab initio*) квантовой теории с использованием явно коррелированного и неограниченного по спину метода связанных кластеров [UCCSD(T)-F12a] в комбинации с корреляционно-согласованным базисным набором [aug-cc-pVTZ] для описания молекулярных орбиталей. Полученные радиальные зависимости для выбранных угловых ориентаций обсуждаются в сравнении с комплексом O_3-N_2 .

Ключевые слова: озон, кислород, энергия взаимодействия, *ab initio*.

Введение

Известно, что при низких давлениях, характерных для верхней атмосферы, формирование стабильной молекулы озона (O_3) – результат двух последовательных столкновительных процессов при участии третьего тела (М). На первом этапе столкновение атомарного (О) и молекулярного кислорода (O_2) приводит к образованию метастабильной молекулы озона (O_3^*), которая на втором этапе стабилизируется переходом на долгоживущие связанные состояния O_3 . Неупругие столкновения с М, в роли которого в условиях стратосферы могут быть молекулы N_2 и O_2 , необходимы для выполнения законов сохранения момента импульса и энергии в данных двух реакциях, являющихся частью цикла Чепмена [1].

Точность моделирования реакции формирования O_3 во многом зависит от качества входных данных – поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекул и взаимодействующих ван-дер-ваальсовских комплексов. Молекула O_3 имеет сложную электронную структуру. В ранних *ab initio* работах предполагалось, что низкорасположенные возбужденные электронные состояния, пересекаясь в направлении основного канала диссоциации – $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$, образуют небольшой барьер, известный как «рифовая структура» [2, 3]. Форма и размеры барьера влияют на предсказание спектров поглощения O_3 и имеют значение при расчете константы скорости реакции изотопического обмена. С данной реакцией может быть связано преобладание концентраций более тяжелых изотопологов озона (содержащих в своем составе атомы кислорода ^{18}O) в естественных и лабораторных условиях [4, 5]. Более точные *ab initio* расчеты [6, 7] показали, что «рифовая структура» исчезает с расширением пространства орбиталей, заменяясь полой формой ППЭ на пути наименьшей энергии, что было подтверждено анализами экспериментальных лазерных спектров в районе диссоционного предела. ППЭ O_3 , имеющие такую форму и разработанные на основе высокоуровневых расчетов из первых принципов (*ab initio*) квантовой теории [6, 7], предсказывают отрицательную температурную зависимость скорости реакции изотопического обмена [8–11], что согласуется с экспериментальными данными [12–14].

Изучение спектров O_3 в окрестности диссоциации ($\approx 8560 \text{ см}^{-1}$) осложняется перекрыванием холодных полос поглощения основного электронного состояния и горячих синглет-триплетных переходов. Времена жизни триплетных состояний могут отличаться на порядок в зависимости от вращательных квантовых чисел, что следует из анализа ширины спектральных линий [15–17]. Как следует из [18], спин-орбитальное взаимодействие приводит к уменьшению времени жизни триплетных состояний. Между вращательной структурой триплетных состояний и уровнями основного электронного состояния, расположенными выше порога диссоциации, возникают резонансные

* 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://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>