

## Константы скорости колебательно-вращательных переходов при столкновениях $O(^3P_g) + O_2(^3\Sigma_g^-, v)$ , рассчитанные на потенциальной поверхности основного состояния $O_3$ для температур 100–1000 К

А.К. Курносов,<sup>1,2</sup> А.Н. Кропоткин,<sup>1</sup> А.А. Чукаловский,<sup>1</sup>  
А.Т. Рахимов,<sup>1</sup> Т.В. Рахимова,<sup>1</sup> G.G. Balint-Kurti,<sup>3</sup> А.П. Палов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ТРИНИТИ)  
Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушковых, владение 12

<sup>3</sup>Университет Бристоль, химический факультет  
Великобритания, BS8 1TS, Бристоль

(Поступила в редакцию 04.09.2024; после доработки 26.09.2024; подписана в печать 27.09.2024)

Представлены  $v \rightarrow v'$  константы скоростей колебательно-неупругих переходов в столкновениях  $O + O_2$  для колебательных квантовых чисел  $v = 1 - 8$  и температур от 100 К до 1000 К. Константы скорости отдельных колебательно-вращательных переходов были рассчитаны с использованием *ab initio* потенциала взаимодействия  $O + O_2$  для основного состояния  $O_3$ . Полученные константы скорости сравниваются с доступными результатами квазиклассических расчетов. Результаты работы могут быть востребованы для моделирования различных технологических процессов, таких как плазменное травление, обработка поверхностей, плазменная стерилизация и т.д.

PACS: 34.50.Ez, 52.20.Nv. УДК: 533.9, 533.7

Ключевые слова: константы релаксации, атомно-молекулярные столкновения, кислород, озон.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.80.2510601

### ВВЕДЕНИЕ

Кислородсодержащая плазма широко используется в таких промышленных приложениях, как травление различных материалов в нанoeлектронике [1, 2], газовые лазеры [3] и плазменно-индуцированное горение [4]. Недавние измерения колебательных функций распределения молекул  $O_2$  в разрядах кислородной плазмы показали, что основными процессами являются возбуждение колебательных уровней кислорода электронным ударом и релаксация колебательно-возбужденного молекулярного кислорода  $O_2(v)$  при столкновениях с атомами кислорода [5]. На сегодняшний день в литературе представлены наборы констант скоростей процессов колебательной релаксации, протекающих при бинарных столкновениях  $O(^3P_g) + O_2(^3\Sigma_g^-, v')$ , рассчитанных квазиклассическими методами с использованием поверхности потенциальной энергии, соответствующей основному состоянию молекулы  $O_3$  для температур вплоть до 10000 К. В этой статье мы впервые представляем квантово-механические расчеты констант скоростей процессов V–T-релаксации  $O(^3P_g) + O_2(^3\Sigma_g^-, v) \rightarrow O(^3P_g) + O_2(^3\Sigma_g^-, v')$  в диапазоне температур, меньших 1000 К.

### 1. ТЕОРИЯ

При расчетах констант скорости колебательно-вращательных переходов использовались сечения неупругого рассеяния для системы  $O+O_2$ , рассчитанные авторами в работе [6], с использованием метода сильной связи для описания колебаний и аналитического подхода при описании вращений (VCC-IOS) [7–9]. Эти расчеты выполнялись с использованием поверхности потенциальной энергии  $1^1A'$  основного состояния молекулы  $O_3$ , рассчитанной *ab initio* в работе [10]. Матричные элементы колебательно-вращательных переходов на этой потенциальной поверхности рассчитывались для широкого диапазона фиксированных углов Якоби с использованием кода, разработанного для трехатомной системы [11].

В расчетах сечений неупругого рассеяния в [6] использовался код MOLSCAT [12]. В результате этих вычислений были получены «обобщенные IOS» сечения  $Q_L^{v \rightarrow v'}(E)$  (см., например, в [6]). Здесь полная энергия определяется как  $E = E_1^{tr} + E_{v,j}$ , где  $E_{v,j}$  — энергия  $v, j$ -го колебательно-вращательного уровня, а  $E_1^{tr}$  — энергия относительного движения сталкивающихся частиц в системе координат центра масс. Сечения неупругого рассеяния  $\sigma_{v,j_1 \rightarrow v',j_2}(E)$ , где  $v, j_1$  — начальные колебательные и вращательные квантовые числа, а  $v', j_2$  — конечные, были применены нами для вычисления набора микроскопических констант скорости коле-

\* E-mail: alexanderpalov@yandex.ru

бательно-вращательных переходов. Ниже мы опишем процедуру, использованную для расчета констант скорости экзотермических (V–T) процессов:  $O_2(v) + O \rightarrow O_2(v') + O, v' < v$ . Сначала в предположении о равновесности функций распределения

$$k_{v,j_1 \rightarrow v',j_2}(T) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu(kT)^3}} \int_0^{E_{max}} \sigma_{v,j_1 \rightarrow v',j_2}(E_1^{tr} + E_{v,j_1}) \exp\left(-\frac{E_1^{tr}}{kT}\right) E_1^{tr} dE_1^{tr}. \quad (1)$$

Здесь  $E_1^{tr} = \mu \frac{v^2}{2}$ , где  $\mu$  – приведенная масса системы  $O_2+O$ , а  $j_1$  и  $j_2$  – нечетные вращательные числа [14]. Для каждого значения  $j_1$  в интервале от 1 до  $j_1^{max}$  константы скорости  $k_{v,j_1 \rightarrow v',j_2}(T)$  были просуммированы по всем конечным нечетным вращательным квантовым числам:

$$k_{v,j_1 \rightarrow v'}(T) = \sum_{j_2=1}^{j_2=j_1^{max}} k_{v,j_1 \rightarrow v',j_2}(T). \quad (2)$$

Значение  $j_1^{max}$  вычислялось таким образом, чтобы оно соответствует уменьшению на два порядка населенности вращательных уровней по сравнению с населенностью первого вращательного уровня. Таким образом, для каждой температуры  $T$  значение  $j_1^{max}$  определяется из условия:  $\frac{F(T, j_1^{max})}{F(T, j_1)} \leq 0.01$ , где  $F(T, j_1) = \frac{(2j_1+1)}{Z_{rot}} \exp\left(-\frac{Bj_1(2j_1+1)}{kT}\right)$  – функция распределения Больцмана,  $B$  – вращательная постоянная,  $Z_{rot}$  – вращательная статсумма молекулы  $O_2$  в основном электронном состоянии. Так, например, при  $T = 300$  К и  $1000$  К  $j_1^{max}$  равны 31 и 61 соответственно. Оценка  $j_2^{max}$  в уравнении (2) основана на законе сохранения энергии:  $E(v) + E_1^{tr} + E_1^{rot} = E(v') + E_2^{tr} + E_2^{rot}$ , где  $E_1^{tr}, E_1^{rot}$  и  $E_2^{tr}, E_2^{rot}$  – начальные и конечные энергии относительного поступательного и вращательного движений. Чтобы оценить долю энергии, передаваемую во вращения молекул в результате неупругого столкновения, мы использовали предположение, что конечные энергии вращения и поступательного движения равны. Таким образом, значение  $j_2^{max}$  для экзотермического процесса было найдено из уравнения:

$$B \cdot j_2^{max} (j_2^{max} + 1) = 0.5 (B \cdot j_1 (j_1 + 1) + E(v) - E(v') + E_1^{tr}). \quad (3)$$

Результирующая константа V–T-релаксации  $k_{vv'}(T)$  равна:

$$k_{vv'}(T) = \sum_{j_1=1}^{j_1=j_1^{max}} k_{v,j_1 v'}(T) F(T, j_1), \quad (4)$$

где  $F(T, j_1)$  – равновесная функция распределения по вращательным уровням. Представленные в работе константы скорости V–T-релаксации для начальных колебательных уровней  $v = 0 - 8$  были рассчитаны по формулам (1)–(4). При окончатель-

по поступательным и вращательным степеням свободы вычислялся полный набор микроскопических констант скорости для каждого значения температуры газа:

ной нормировке рассчитанных нами констант скорости мы учли, что степень вырождения для исходной пары сталкивающихся частиц  $O(^3P_g)+O_2(^3\Sigma_g^-)$  равна 27 [15]. А поскольку поверхность  $1^1A'$  молекулы озона соответствует лишь одному из этих состояний, рассчитанная нами константа умножалась на коэффициент (1/27).

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

К сожалению, опубликованных экспериментальных данных о константах скоростей рассматриваемых процессов сравнительно немного – [16, 17]. Необходимо также учитывать, что вклад в константы скорости V–T-релаксации вносят столкновения, в которых происходит реакция обмена атомами O, но выделить в эксперименте вклад этого канала затруднительно. В данной работе указанный реактивный канал колебательно-поступательного энергообмена не учитывался.

На рис. 1 представлено сравнение рассчитанных нами констант скорости V–T-релаксации для перехода  $v = 1 \rightarrow v' = 0$  с результатами расчетов, выполненных квазиклассическими методами, и данными экспериментов, в которых, кроме релаксационного канала, может реализовываться и реактивный канал. Из рисунка видно, что наши константы скорости заметно отличаются от констант, рассчитанных в квазиклассическом приближении. Это расхождение, очевидно, связано как с различием используемых методов расчетов, так и с использованием различных поверхностей потенциальной энергии. В нашем случае использовалась наиболее точная на сегодняшний день поверхность потенциальной энергии, рассчитанная методом многоконфигурационного взаимодействия [10], в то время как в квазиклассических расчетах использовалась полуэмпирическая поверхность [22].

На рис. 2, а, б приведены температурные зависимости констант скорости V–T-релаксации молекул  $O_2(v)$  с колебательных уровней  $v = 8$  и  $v = 4$  в зависимости от температуры. В обоих случаях константы скоростей несколько увеличиваются по мере увеличения числа теряемых квантов  $\Delta v$  и монотонно растут с повышением температуры.

Зависимости констант скорости V–T-релаксации для переходов с  $\Delta v = 1 - 5$  от начальных колебательных квантовых чисел молекулы  $O_2$  при значениях газовой температуры  $T = 300$  К и  $T = 1000$  К представлены на рис. 3, а, б соответственно. Отчет-

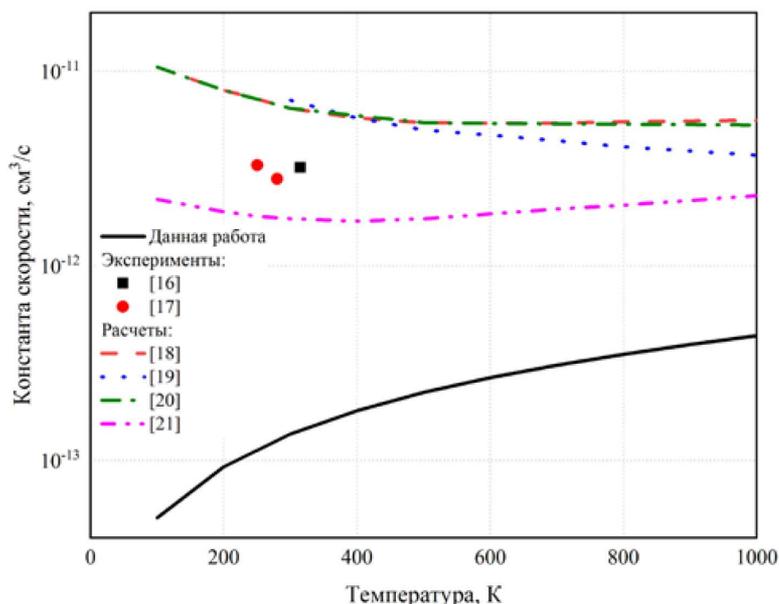


Рис. 1. Константы скорости релаксации для перехода  $v = 1 \rightarrow v' = 0$  в зависимости от температуры. Эксперимент — ■, • [16, 17]. Квантово-механические расчеты представлены сплошной черной линией. Квазиклассические расчеты показаны штриховой красной [18], пунктирной синей [19], штрихпунктирной зеленой [20] и штрихпунктирной розовой [21] линиями

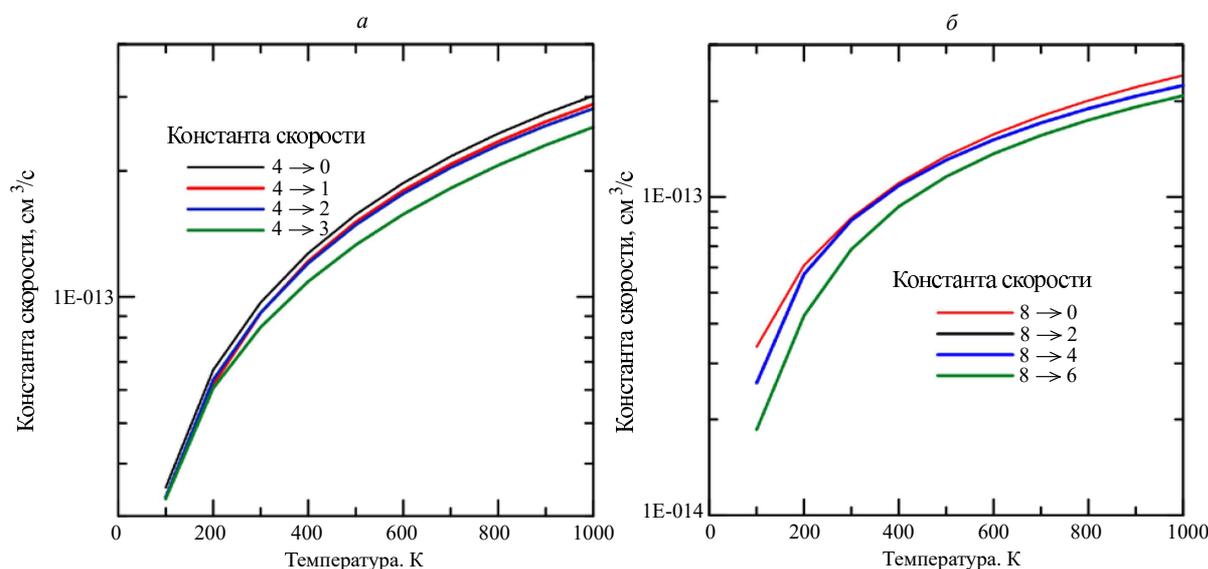


Рис. 2. Константы скорости V–T-релаксации с  $v = 4$  и  $v = 8$  для одноквантовых (а), и многоквантовых процессов (б) в зависимости от температуры

ливо видны две качественные тенденции. Первая заключается в уменьшении констант скорости при увеличении начального колебательного квантового числа для переходов с различным числом теряемых квантов. Вторая — в возрастании констант скорости V–T-релаксации при увеличении разницы между начальными и конечными колебательными квантовыми числами. Некоторая немонотонность поведения констант скоростей может быть объяснена модуляцией сечений релаксации сечениями упругого рассеяния, поскольку в квантово-механических расчетах каналы упругого рассеяния влияют на ка-

налы неупругого рассеяния [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами представлены константы скорости V–T-релаксации молекул кислорода в основном электронном состоянии с колебательными квантовыми числами  $v = 0 - 8$  при столкновениях с атомами кислорода в диапазоне температур 100–1000 К. Полученные результаты основаны на использовании сечений неупругого рассеяния, рас-

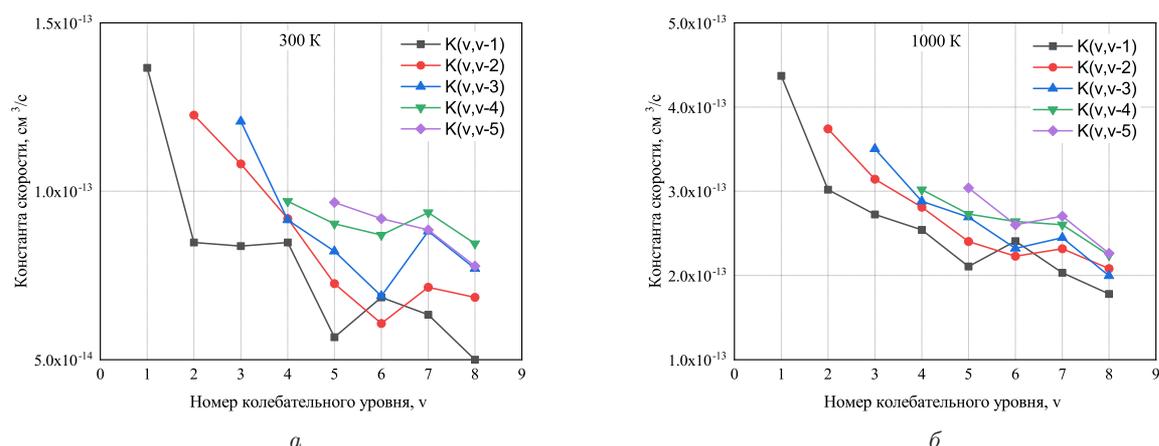


Рис. 3. Зависимость констант скорости V-T-релаксации для переходов с  $\Delta v = 1 - 5$  от начального колебательного квантового числа при  $T = 300 \text{ K}$  (а) и  $T = 1000 \text{ K}$  (б)

считанных для поверхности потенциальной энергии  $\text{O}_3(1^1A')$  [10] с использованием квантово-механического метода VCC-IOS [7, 8, 11]. Полный набор полученных результатов, а именно «обобщенные IOS» сечения  $Q_L^{v \rightarrow v'}(E)$  для  $v = 0 - 8$  и коды, используемые для расчета неупругих сечений и констант скорости, могут быть переданы авторами по запросу.

Выявленное в работе большое различие между константами V-T-релаксации, рассчитанными с помощью квантово-механических и квазиклассических методов, указывает на необходимость выполнения в дальнейшем квантово-механических расчетов. Основываясь на результатах работы [14], в которой расчетная константа скорости реакции обмена атомами O при столкновениях  $\text{O}(^3P_g) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  для  $v = 0$  сопоставима по величине с эксперимен-

тально-измеренной константой V-T-релаксации молекул  $\text{O}_2$  на первом колебательном уровне [16, 17], мы также считаем необходимым выполнение квантово-механических расчетов констант скорости реактивного рассеяния для  $v > 0$ , что позволит учесть вклад реактивного канала в константу V-T-релаксации.

Мы также считаем, что для дальнейшего уточнения констант V-T-релаксации при столкновениях  $\text{O}(^3P_g) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-, v)$  необходимо выполнить расчеты неупругого рассеяния и на 8 остальных, возбужденных поверхностях озона, доступных для данной пары сталкивающихся частиц, чтобы иметь возможность описания процессов V-T-релаксации при температурах, больших 2000 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-22-00196.

- [1] Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B. // *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24**, 1 (2006).
- [2] West A., van der Schans M., Xu C. et al. // *Plasma Sources Sci. & Technol.*, **25**, 02LT01 (2016).
- [3] Heaven M.C. // *Laser & Photonics Reviews*, **4**, 671 (2010).
- [4] Starikovskiy A., Aleksandrov N. // *Progress in Energy and Combustion Sci.*, **39**, 61 (2013).
- [5] Аппельюб А., Marinov D., Booth J.P. et. al. // *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**(4). 045006, (2018).
- [6] Palov A., Kropotkin A., Chukalovsky A., Rakhitova T. // *Techn. Phys. Lett.* **50**, 38 (2024).
- [7] Bowman J.M., Leasure S.C. // *J. Chem. Phys.* **66**, 288 (1977).
- [8] Schinke R., McGuire P. // *Chem. Phys.* **31**, 391 (1978).
- [9] Tsien P., Parker G.A., Pack R.T. // *J. Chem. Phys.* **59**, 5373 (1973).
- [10] Dawes R., Lolur Ph., Li A. et al. // *J. Chem. Phys.* **139**, 201103 (2013).
- [11] Palov A.P., Jimeno P., Gray M.D. et al. // *J. Chem. Phys.* **116**, 1388 (2002).
- [12] Hutson J.M., Le Sueur C.R. // *Comp. Phys. Commun.* **241**, 9 (2019).
- [13] Goldflam R., Green S., Kouri D. // *J. Chem. Phys.*, **67**, 4149 (1977).
- [14] Ya Li, Zh. Sun B. Jiang et al. // *J. Chem. Phys.* **141**, 081102 (2014).
- [15] Varga Z., Paukku Y., Truhlar D.G. // *J. Chem. Phys.* **147**, 154312 (2017).
- [16] Pejakovic D.A., Campbell Z., Kalogerakis K.S. et al. // *J. Chem. Phys.* **135** (9) (2011).
- [17] Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G. // *J. Chem. Phys.* **123**(19). 194303 (2005).
- [18] Andrienko D., Boyd I.D. // *Physics* **459**, 1-13 (2015).
- [19] Quack M., Troe J., Bunsenges Ber. // *Phys. Chem.* **79**(2) 170 (1975).
- [20] Esposito F., Capitelli M. // *Chem. Phys. Lett.* **443**(4). 222 (2007).
- [21] Ivanov M., Schinke R., McBane G. // *Mol. Phys.* **105**(9). 1183 (2007).
- [22] Varandas A., Pais A. // *Mol. Phys.* **65**(4). 843 (1988).

**Rate coefficients for the vibrationally inelastic transitions  
of the  $O(^3P_g)+O_2(^3\Sigma_g^-, v)$  system on the  $O_3$  ground electronic state potential  
energy surface at 100–1000 K**

**A. Kurnosov<sup>1,2</sup>, A. Kropotkin<sup>1</sup>, A. Chukalovsky<sup>1</sup>, A. Rakhimov<sup>1</sup>, T. Rakhimova<sup>1</sup>,  
G.G. Balint-Kurti<sup>3</sup> and A. Palov<sup>1,a</sup>**

<sup>1</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Lomonosov Moscow State University  
Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup>*SSC Troitsk Institute of Innovative and Fusion Research  
Moscow, Troitsk, 108840, Russia*

<sup>3</sup>*School of Chemistry, University of Bristol. Bristol, BS8 1TS, United Kingdom  
E-mail: <sup>a</sup>[alexanderpalov@yandex.ru](mailto:alexanderpalov@yandex.ru)*

The  $v > v'$  rate coefficients for the vibrationally inelastic collisions of O atoms with O<sub>2</sub> molecules are presented for vibrational quantum numbers  $v$  from 0 to 8 and temperatures from 100K to 1000K. State-to-state rate coefficients were computed theoretically using an *ab initio* O–O<sub>2</sub> interaction potential for the ground state of O<sub>3</sub> and the final rate coefficients are obtained by summing the state-to-state rate constants over final rotational states and averaging over an equilibrium Boltzmann distribution of relative translational energies and initial rotational states at temperatures of interest in plasma processes. The rate constants obtained are compared with available quasi-classical calculations. The coefficients obtained are required in the modeling of many industrial processes such as plasma etching, surface treatment, plasma sterilization, and medicine.

PACS: 34.50.Ez, 52.20.Hv.

*Keywords:* relaxation rate coefficients, atom-diatom collisions, oxygen, ozone

*Received 04 September 2024.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2025. **80**, No. 1. Pp. .

**Сведения об авторах**

1. Курносов Александр Константинович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: [kurnosov@triniti.ru](mailto:kurnosov@triniti.ru).
2. Кропоткин Андрей Никитич — науч. сотрудник; e-mail: [lokoko96@mail.ru](mailto:lokoko96@mail.ru).
3. Чукаловский Александр Александрович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: [aa.chukalovsky@yandex.ru](mailto:aa.chukalovsky@yandex.ru).
4. Рахимов Александр Турсунович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. отделом; тел.: (495) 939-23-06, e-mail: [arakhimov@mics.msu.su](mailto:arakhimov@mics.msu.su).
5. Рахимова Татьяна Викторовна — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-49-57, e-mail: [trakhimova@mics.msu.su](mailto:trakhimova@mics.msu.su).
6. Balint-Kurti G.G. — доктор философии, профессор; e-mail: [ggbalint@aol.com](mailto:ggbalint@aol.com).
7. Палов Александр Петрович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: [alexanderpalov@yandex.ru](mailto:alexanderpalov@yandex.ru).