УДК 524.1-65

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ НАСЕЛЕННОСТЕЙ СОСТОЯНИЙ ГЕРЦБЕРГА МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В СРЕДНЕЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ ВО ВРЕМЯ ВЫСЫПАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГИЧНЫХ ЧАСТИЦ

© 2021 г. А. С. Кириллов^{1,} *, Р. Вернер², В. Гинева²

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Полярный геофизический институт, Апатиты, Россия

²Институт космических исследований и технологий Болгарской академии наук, Стара Загора, Болгария

**E-mail: kirillov@pgia.ru* Поступила в редакцию 25.09.2020 г. После доработки 20.10.2020 г. Принята к публикации 27.11.2020 г.

Проведено исследование кинетики состояний Герцберга $c^1 \Sigma_u^-$, $A'^3 \Delta_u$, $A^3 \Sigma_u^+$ молекулярного кислорода на высотах средней атмосферы Земли во время высыпания в атмосферу высокоэнергичных протонов и электронов. Впервые показано, что учет переноса энергии с метастабильного молекулярно-

го азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ очень важен в процессах возбуждения колебательных уровней состояний Герцберга O_2 в атмосфере. Численно показано, что вклад межмолекулярных процессов переноса энергии с метастабильного молекулярного азота превышает вклад прямого возбуждения состояний Герцберга O_2 вторичными электронами на высотах средней атмосферы Земли.

DOI: 10.31857/S0367676521030121

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярный азот N_2 является главным молекулярным газом в атмосферах Земли, Титана, Тритона и Плутона. Взаимодействие высокоэнергичных ультрафиолетовых фотонов, магнитосферных частиц и космических лучей с атмосферными газами приводит к образованию потоков вторичных электронов во время процессов ионизации молекул [1]. Образованные во время ионизации высокоэнергичные электроны эффективно возбуждают различные триплетные состояния молекулярного азота N_2 при неупругих столкновениях:

$$\begin{aligned} \mathbf{e} + \mathbf{N}_2(\mathbf{X}^1 \boldsymbol{\Sigma}_{g}^{+}, \, \upsilon = \mathbf{0}) \to \\ \mathbf{N}_2(\mathbf{A}^3 \boldsymbol{\Sigma}_{u}^{+}, \, \mathbf{B}^3 \boldsymbol{\Pi}_{g}, \, \mathbf{W}^3 \boldsymbol{\Delta}_{u}, \, \mathbf{B}^{'3} \boldsymbol{\Sigma}_{u}^{+}, \, \mathbf{C}^3 \boldsymbol{\Pi}_{u}, \, \upsilon \ge \mathbf{0}) + \mathbf{e}. \end{aligned} \tag{1}$$

Излучение полос Ву–Бенеша (WB), инфракрасного послесвечения (IRA), второй положительной (2PG) и первой положительной (1PG) систем во время спонтанных излучательных переходов

$$N_2(W^3\Delta_u, \upsilon) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, \upsilon') + h \upsilon_{WB}, \qquad (2a)$$

$$N_2(B'^3\Sigma_u^-,\upsilon) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g,\upsilon') + h\nu_{IRA}, \qquad (26)$$

$$N_2(C^3\Pi_u, \upsilon) \to N_2(B^3\Pi_g, \upsilon') + hv_{2PG}, \qquad (2B)$$

$$N_2(B^3\Pi_g, \upsilon') \to N_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon) + hv_{1PG}$$
(3)

приводит к тому, что энергия электронного возбуждения аккумулируется на колебательных уровнях нижнего триплетного электронно-возбужденно-

го состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота. Коэффициенты Эйнштейна для дипольно-разрешенных переходов (2а–2в) и (3) имеют высокие значения [2], поэтому излучение вышеупомянутых полос молекулярного азота играет важную роль в электронной кинетике N_2 и перераспределении энергии возбуждения между электронно-возбужденными триплетными состояниями азота на высотах верхних атмосфер планет. В недавних работах [3, 4] впервые было показано, что взаимодействие метастабильного молекулярного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ с

молекулами СО играет важную роль в электронном возбуждении молекул угарного газа в атмосферах Титана, Тритона и Плутона.

Главная цель данной работы состоит в моделировании колебательных населенностей состояний

Герцберга молекулярного кислорода $O_2(c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u,$

 $A^{3}\Sigma_{u}^{+})$ и метастабильного молекулярного азота $N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+})$ в атмосфере, где доминирует молекулярный азот N_{2} с добавкой молекулярного кислорода O_{2} (средняя атмосфера Земли). Моделирование колебательных населенностей молекул N_{2} и O_{2} на высотах атмосферы Земли выполнены с учетом вклада триплетных состояний азота $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$, $B^{3}\Pi_{g}$, $W^{3}\Delta_{u}$, $B^{13}\Sigma_{u}^{-}$, $C^{3}\Pi_{u}$ в возбуждение состояний молекулярного кислорода O_{2} .

КОНСТАНТЫ ГАШЕНИЯ $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С О2 МОЛЕКУЛАМИ

Расчет констант скоростей гашения во время неупругих молекулярных столкновений [5] показал, что взаимодействие метастабильного молекулярного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon' = 0)$ с молекулами кислорода O_2 приводит к переносу энергии и возбуждению состояний Герцберга $c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$ у молекулярного кислорода O_2

$$N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}, \upsilon' = 0) + O_{2}(X^{3}\Sigma_{g}^{-}, \upsilon = 0) \rightarrow$$

$$\rightarrow N_{2}(X^{1}\Sigma_{u}^{+}, \upsilon^{*} \ge 0) + O_{2}(c^{1}\Sigma_{u}^{-}, \upsilon'' = 4, 5, 6)$$
(4a)

$$N_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon'=0) + O_2(X^3\Sigma_g^-, \upsilon=0) \rightarrow$$

$$\to N_2(X^1 \Sigma_g^+, \upsilon^* \ge 0) + O_2(A^{'3} \Delta_u, \upsilon'' = 4, 5),$$
⁽⁴⁰⁾

$$\begin{split} \mathbf{N}_{2}(\mathbf{A}^{3}\boldsymbol{\Sigma}_{u}^{+},\,\boldsymbol{\upsilon}'=0) + \mathbf{O}_{2}(\mathbf{X}^{3}\boldsymbol{\Sigma}_{g}^{-},\,\boldsymbol{\upsilon}=0) \rightarrow \\ \rightarrow \mathbf{N}_{2}(\mathbf{X}^{1}\boldsymbol{\Sigma}_{g}^{+},\,\boldsymbol{\upsilon}^{*}\geq0) + \mathbf{O}_{2}(\mathbf{A}^{3}\boldsymbol{\Sigma}_{u}^{+},\,\boldsymbol{\upsilon}''=4). \end{split} \tag{4B}$$

Суммарное значение констант процессов (4а–4в) $k_{4a} + k_{46} + k_{4B} = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Также при данном столкновении эффективно протекает процесс диссоциации молекулы кислорода

$$N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}, \upsilon'=0) + O_{2}(X^{3}\Sigma_{g}^{-}, \upsilon=0) \rightarrow$$

$$\rightarrow N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, \upsilon^{*} \geq 0) + O + O \qquad (4r)$$

с константой взаимодействия $k_{4r} = 1.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Суммарная константа неупругого взаимодействия $N_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon' = 0)$ с молекулой кислорода $k_4 =$ $= 2.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ для процессов (4а–4г) находится в хорошем согласии с экспериментально полученными значениями (1.9 ± 0.3) $\cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ [6], (2.3 ± 0.4) $\cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ [7] и (2.5 ± 0.4) $\cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ [8]. В случае столкновений колебательно-возбужденного метастабильного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon' > 0)$ с молекулами O_2 главным образом происходит перенос энергии возбуждения на отталкивательные состояния молекулы кислорода с последующей диссоциацией O_2 и образованием двух атомов кислорода [5, 9]. Константы спонтанного излучения состояний Герцберга $Y = c^1 \Sigma_u^-$, $A'^3 \Delta_u$, $A^3 \Sigma_u^+$ имеют небольшие значения [10], поэтому электронно-возбужденные молекулы кислорода $O_2(c^1 \Sigma_u^-)$, $O_2(A'^3 \Delta_u)$, $O_2(A^3 \Sigma_u^+)$ теряют свою энергию при неупругом взаимодействии с N_2 и O_2 молекулами в атмосфере Земли, после чего происходит трансформация энергии в образование синглетных состояний $a^1 \Delta_u$ и $b^1 \Sigma_g^+$ при внутримолекулярных и межмолекулярных процессах переноса энергии:

$$O_{2}(\mathbf{Y}, \mathbf{v}') + \mathbf{N}_{2}, O_{2} \rightarrow$$

$$\rightarrow O_{2}(\mathbf{a}^{1}\Delta_{g}, \mathbf{b}^{1}\Sigma_{g}^{+}; \mathbf{v}'') + \mathbf{N}_{2}, O_{2},$$
(5a)

$$O_{2}(\mathbf{Y}, \mathbf{\upsilon}') + O_{2}(\mathbf{X}^{3}\Sigma_{g}^{-}, \mathbf{\upsilon} = 0) \rightarrow$$

$$\rightarrow O_{2}(\mathbf{X}^{3}\Sigma_{g}^{-}, \mathbf{\upsilon}^{*} \ge 0) + O_{2}(\mathbf{a}^{1}\Delta_{g}, \mathbf{b}^{1}\Sigma_{g}^{+}; \mathbf{\upsilon}''),$$
(56)

когда возбуждаются высокие колебательные уровни $a^{1}\Delta_{u}$ и $b^{1}\Sigma_{g}^{+}$ состояний при внутримолекулярных процессах (5а) и нижние $\upsilon'' = 0-2$ уровни при межмолекулярных процессах переноса энергии (56).

ВЛИЯНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ НА ВОЗБУЖДЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ГЕРЦБЕРГА МОЛЕКУЛ O_2 В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Когда высокоэнергичные протоны (с энергиями порядка нескольких сотен МэВ) или электроны (с энергиями порядка нескольких МэВ) высыпаются в среднюю атмосферу Земли, их неупругое взаимодействие с атмосферными составляющими приводит к процессам ионизации молекул N_2 и O_2 , результатом которых становится образование потоков вторичных электронов. Вторичные электроны при столкновениях с молекулами N_2 возбуждают триплетные состояния (1), а при столкновениях с молекулами O_2 возбуждают состояния Герцберга

$$e + O_2(X^3 \Sigma_g^-, \upsilon = 0) \rightarrow$$

$$\rightarrow O_2(c^1 \Sigma_u^-, A^{\prime 3} \Delta_u, A^3 \Sigma_u^{+}; \upsilon \ge 0) + e.$$
(6)

Проведем расчет скоростей возбуждения триплетных состояний N_2 и состояний Герцберга O_2 вторичными электронами на высотах средней атмосферы Земли, используя метод деградационных спектров в воздухе [11]. Данный метод учитывает процессы возбуждения колебательных уровней основных состояний молекул азота и кислорода, различных электронных состояний, ионизацию и диссоциацию молекул при столкновениях с высокоэнергичными электронами. В настоящей работе мы рассматриваем как процессы прямого



Рис. 1. Схема процессов возбуждения и гашения электронно-возбужденных состояний молекулярного азота и молекулярного кислорода в атмосфере Земли.

возбуждения состояний Герцберга $c^{1}\Sigma_{u}^{-}$, $A^{'3}\Delta_{u}$, $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ вторичными электронами (6), так и процессы переноса электронного возбуждения (4а–4в) при столкновении с метастабильным молекулярным азотом (см. рис. 1).

На рис. 2–4 приведены результаты расчетов концентраций электронно-возбужденных молекул $O_2(c^1\Sigma_u^-, \upsilon = 0-8)$, $O_2(A'^3\Delta_u, \upsilon = 0-5)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon = 0-4)$ на высотах 70 и 50 км при выделении энергии $W = 10^6 \ \Im B/cm^3 \cdot c$, теряемой высокоэнергичными частицами в 1 см³ в единицу времени. Здесь приведены вклад вторичных электронов при прямом возбуждении состояний Герцберга (процесс (6)), а также вклад процессов межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения (4а–4в) представлен для двух случаев: (а) при возбуждении только $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ состояния вторичными электронами, (б) при возбуждении состояний $B^{3}\Pi_{g}$, $W^{3}\Delta_{u}$, $B^{'3}\Sigma_{u}^{-}$, $C^{3}\Pi_{u}$ и переносе энергии с этих четырех состояний на $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ во время спонтанных излучательных переходов (2а–2в, 3) и при неупругих молекулярных столкновениях [3, 5, 9].

Представленные результаты наглядно демонстрируют значительный вклад межмолекулярных процессов переноса электронного возбуждения с метастабильного молекулярного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (процессы (4а-4в)) в образование электронновозбужденных молекул $O_2(c^1\Sigma_u^-, \upsilon = 3-7),$ $O_2(A'^3\Delta_u, \upsilon = 0-5), O_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon = 0-4)$ на высотах 70 и 50 км средней атмосферы при высыпании высокоэнергичных частиц. Этот факт указывает на то, что при расчете концентраций электронно-возбужденных молекул $O_2(c^1\Sigma_u^-), O_2(A'^3\Delta_u), O_2(A^3\Sigma_u^+)$ в средней атмосфере Земли, в активной среде лабораторного разряда, лазера и т.п., где используется смесь N₂ и O₂, необходимо учитывать кинетику молекулярного азота и особенности неупругого взаимодействия электронно-возбужденного молекулярного азота с молекулами О2.



Рис. 2. Рассчитанные концентрации $O_2(c^1\Sigma_u^-, \upsilon = 0-8)$ на высотах 70 и 50 км: пунктиры – вклад процесса (6), крестики – вклад только $A^3\Sigma_u$ состояния N_2 , возбужденного вторичными электронами, кружки – вклад $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B^{\cdot3}\Sigma_u^-$, $C^3\Pi_u$ состояний N_2 , сплошная линия – сумма всех процессов.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 3 2021



Рис. 3. Рассчитанные концентрации $O_2(A'^3\Delta_u, \upsilon = 0-5)$ на высотах 70 и 50 км (обозначения как на рис. 2).



Рис. 4. Рассчитанные концентрации $O_2(A^3\Sigma_u^+, \upsilon = 0-4)$ на высотах 70 и 50 км (обозначения как на рис. 2).

При взаимодействии высокоэнергичных частиц (или ультрафиолетовых фотонов) с атмосферными составляющими большую часть энергии частиц (фотонов) может быть поглощена молекулами азота. Однако в дальнейшем при межмолекулярных столкновениях энергия возбуждения молекулярного азота трансформируется в энергию возбужденных состояний кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование кинетики состояний Герцберга с $^{1}\Sigma_{u}^{-}$, $A'^{3}\Delta_{u}$, $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ молекулярного кислорода на высотах средней атмосферы Земли во время высыпания в атмосферу высокоэнергичных протонов и электронов. Впервые показана важная роль межмолекулярных процессов переМОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ НАСЕЛЕННОСТЕЙ

ного молекулярного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ доминирует в процессах возбуждения колебательных уровней состояний Герцберга, для которых эффективно влияние процесса (4а–4в). Влияние процесса переноса энергии (4а–4в) оказывается более эффективным, чем прямое возбуждение вторичными электронами (6) на высотах средней атмосферы Земли.

носа энергии электронного возбуждения в кине-

тике молекулярного кислорода. Результаты расче-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Campbell L., Brunger M.J. // Inter. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 35. No. 2. P. 297.

- Gilmore F.R., Laher R.R., Espy P.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. No. 5. P. 1005.
- Kirillov A.S., Werner R., Guineva V. // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 685. P. 95.
- 4. Кириллов А.С. // Астр. вестн. 2020. Т. 54. № 1. С. 33.
- Kirillov A.S. // Ann. Geophys. 2010. V. 28. No. 1. P. 181.
- Dreyer J.W., Perner D., Roy C.R. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. No. 8. P. 3164.
- Piper L.G., Caledonia G.E., Kennealy J.P. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. No. 5. P. 2888.
- Thomas J.M., Kaufman F. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. No. 6. P. 2900.
- Kirillov A.S. // J. Quant. Spec. Rad. Trans. 2011. V. 112. No. 13. P. 2164.
- 10. Bates D.R. // Planet. Space Sci. 1986. V. 37. No. 7. P. 881.
- 11. Коновалов В.П. // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 3. С. 23.

Modeling of vibrational populations of the Herzberg states of molecular oxygen in the Earth's middle atmosphere during the precipitations of high-energy particles

A. S. Kirillov^{a, *}, R. Werner^b, V. Guineva^b

^aPolar Geophysical Institute, Apatity 184209 Russia ^bSpace Research and Technology Institute BAS, Stara Zagora, Bulgaria *e-mail: kirillov@pgia.ru

A study of the kinetics of the $c^{1}\Sigma_{u}^{-}$, $A^{\prime3}\Delta_{u}$, $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ Herzberg states of molecular oxygen at the altitudes of the Earth's middle atmosphere during the precipitation of high-energy protons and electrons into the atmosphere was carried out. For the first time it is shown that taking into account the energy transfer from metastable mo-

lecular nitrogen $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ is very important in the processes of excitation of vibrational levels of the O_2 Herzberg states in the atmosphere. It is shown numerically that the contribution of intermolecular energy transfer from metastable molecular nitrogen exceeds the contribution of direct excitation of the O_2 Herzberg states by secondary electrons at altitudes in the Earth's middle atmosphere.