

УДК 523.4-852

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ НАСЕЛЕННОСТЕЙ МЕТАСТАБИЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В АТМОСФЕРЕ ТИТАНА ВО ВРЕМЯ ВЫСЫПАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГИЧНЫХ ЧАСТИЦ

© 2022 г. А. С. Кириллов<sup>1</sup>, \*, Р. Вернер<sup>2</sup>, В. Гинева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Полярный геофизический институт, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт космических исследований и технологий Болгарской академии наук, Стара Загора, Болгария

\*E-mail: kirillov@pgia.ru

Поступила в редакцию 15.10.2021 г.

После доработки 05.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Исследована кинетика триплетных состояний молекулярного азота на высотах верхней и средней атмосферы Титана во время высыпания в атмосферу высокоэнергичных электронов и космических лучей. Впервые при расчете концентраций метастабильного молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  учитываются столкновительные молекулярные процессы с атмосферными составляющими. Численно показано, что неупругие молекулярные столкновения приводят к преимущественной аккумуляции энергии электронного возбуждения метастабильного азота на нижнем колебательном уровне  $v = 0$  на высотах средней атмосферы.

DOI: 10.31857/S0367676522030103

### ВВЕДЕНИЕ

Молекулярный азот  $N_2$  является главным молекулярным газом в атмосферах Титана (спутник Сатурна), Тритона (спутник Нептуна) и Плутона. Вторым по общей концентрации газом в атмосфере упомянутых планет является метан  $CH_4$ . Взаимодействие высокоэнергичных солнечных ультрафиолетовых фотонов, заряженных частиц из магнитосферы Сатурна, космических лучей с газами атмосферы Титана приводит к образованию потоков вторичных электронов во время процессов ионизации молекул [1]. Вторичные электроны при неупругом взаимодействии с газами  $N_2$  и  $CH_4$  вызывают диссоциацию и ионизацию молекул данных газов, что приводит к образованию атомов H, C, N и некоторых радикалов, необходимых для синтеза сложных органических молекул. В химических процессах с участием различных атомов и радикалов образуется множество многоатомных газообразных молекул. Образованные молекулы могут превращаться в органические аэрозоли в реакциях синтеза [2–5]. Авторы [5] указали на тот факт, что важность фотолиза и диссоциации  $CH_4$  связана с продуктами  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ , являющимися предшественниками всех других углеводородов, наблюдаемых в экспериментальных наблюдениях. Более того, авторы [5] подчеркнули важную роль электронно-возбужденного молеку-

лярного азота в возбуждении и диссоциации других молекул, но эти процессы до сих пор не учитывались в фотохимических моделях.

В работах [6, 7] электронно-возбужденные молекулы  $N_2$  в газовой смеси молекулярного азота и метана  $N_2-CH_4$  были исследованы как важный агент в химических реакциях и процессах диссоциации. Синтез углеводородов, нитрилов, цианидов и других веществ в смеси  $N_2$  и  $CH_4$  для условий лабораторного разряда исследован экспериментально и теоретически в работах [8–10]. В этих работах было показано, что электронно-возбужденные молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  участвуют в диссоциации молекул  $CH_4$  с образованием радикалов  $CH_3$  и  $CH_2$  в неупругих столкновениях. Химические процессы с участием множества радикалов приводят к образованию углеводородов, нитрилов, цианидов и т.д. Поэтому исследование кинетики триплетных электронно-возбужденных молекул азота очень важно при моделировании химического состава атмосферы Титана, поскольку возбужденные молекулы  $N_2$  инициируют образование атомов и радикалов, участвующих в сложном химическом цикле атмосферы.

Кроме того, с уменьшением высоты и ростом давления в атмосфере усиливается роль неупругих молекулярных столкновений в гашении элект-

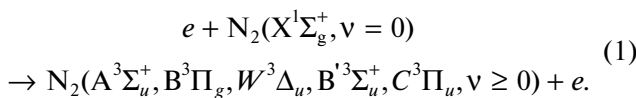
тронно-возбужденных состояний молекул. В недавних работах [11, 12] впервые было показано, что взаимодействие метастабильного молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с молекулами CO играет важную роль в электронном возбуждении молекул угарного газа в верхних атмосферах Титана, Тритона, Плутона. При этом роль данного взаимодействия усиливается с понижением высоты и ростом плотности атмосферы.

В работах [13, 14] теоретически и экспериментально исследовалось взаимодействие метастабильного молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с молекулами углеводородов  $CH_4$  (метана),  $C_2H_2$  (ацетилена),  $C_2H_4$  (этилена) и было показано, что при данных неупругих столкновениях эффективно протекают процессы диссоциации с образованием атомов водорода и химически активных радикалов  $CH_3$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_3$ . Поэтому высыпающиеся в атмосферу Титана высокоэнергичные частицы являются источником образования электронно-возбужденных молекул, которые в свою очередь могут инициировать образование различных химически активных составляющих на различных высотах атмосферы Титана.

Главная цель данной работы состоит в моделировании колебательных населенностей триплетных электронно-возбужденных состояний молекулярного азота на высотах верхней и средней атмосферы Титана во время высыпаний высокоэнергичных электронов из магнитосферы Сатурна и космических лучей. Моделирование колебательных населенностей триплетных состояний молекул азота  $N_2$  на высотах атмосферы Титана выполнены с учетом вклада как излучательных, так и неупругих столкновительных процессов.

**КОНСТАНТЫ ГАШЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С  $N_2$ ,  $CH_4$ , CO МОЛЕКУЛАМИ**

На рис. 1 приведена схема всех колебательных уровней триплетных состояний  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $C^3\Pi_u$ , рассмотренных в данной работе. Образованные во время ионизации высокоэнергичные вторичные электроны эффективно возбуждают различные триплетные состояния молекулярного азота  $N_2$  при неупругих столкновениях:



Излучение полос Вегарда–Каплана (VK), первой положительной (1PG) и второй положительной (2PG) систем, полос Ву–Бенеша (WB) и ин-

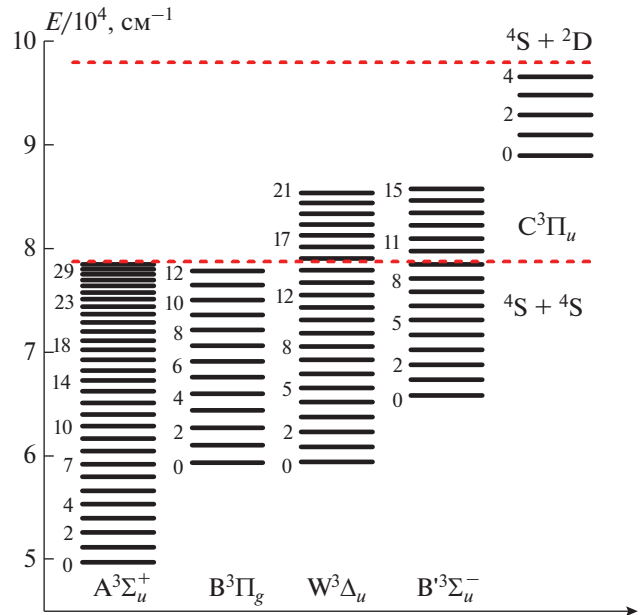
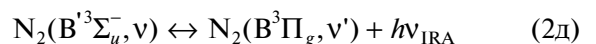
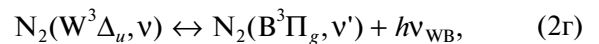
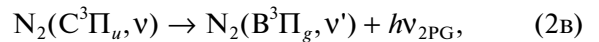
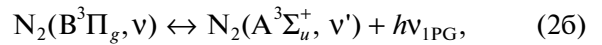
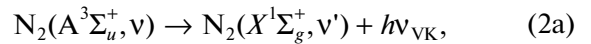


Рис. 1. Схема колебательных уровней триплетных состояний  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $C^3\Pi_u$ .

фракрасного послесвечения (IRA) во время спонтанных излучательных переходов



приводит к тому, что энергия электронного возбуждения перераспределяется между различными колебательными уровнями триплетных электронно-возбужденных состояний молекулы азота. Коэффициенты Эйнштейна для дипольно-разрешенных переходов (2б)–(2д) имеют высокие значения [15], поэтому излучение вышеупомянутых полос молекулярного азота играет важную роль в электронной кинетике  $N_2$  и перераспределении энергии возбуждения между триплетными состояниями азота на различных высотах верхней и средней атмосферы Титана.

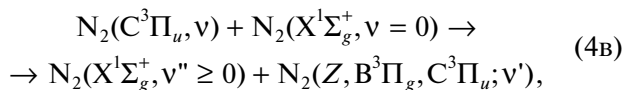
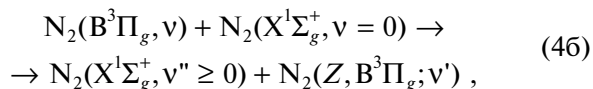
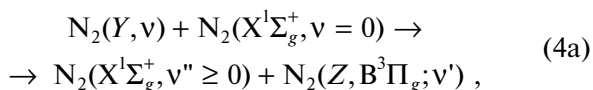
В работах [16–18] было показано, что внутри-молекулярный и межмолекулярный перенос энергии играет очень важную роль в процессах тушения электронного возбуждения молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$  при столкновениях с невозбужденными молекулами  $N_2$ . В этих работах было получено хорошее согласие

рассчитанных констант скоростей неупругих процессов с многочисленными экспериментальными данными. Аналитические выражения, основанные на приближениях Ландау–Зинера и Розена–Зинера, были использованы при расчетах коэффициентов скоростей электронного тушения. Было показано, что процессы внутримолекулярного и межмолекулярного переноса энергии важны в тушении триплетных электронно-возбужденных состояний молекулярного азота.

Для условий высокого давления на высотах нижней и средней атмосферы Титана при рассмотрении кинетических процессов необходимо учесть процессы электронного тушения всех триплетных состояний при неупругих молекулярных столкновениях. Поэтому в случае триплетных состояний молекулярного азота мы рассматриваем следующие внутримолекулярные процессы переноса энергии возбуждения:

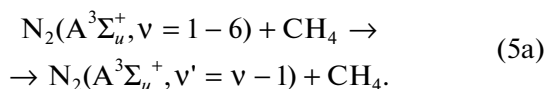


где  $Y = A^3\Sigma_u^+$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^-$  и межмолекулярные процессы:

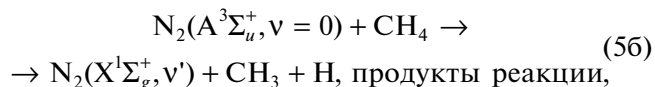


где  $Y$  и  $Z = A^3\Sigma_u^+$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^-$  для неупругих столкновений с  $N_2$  молекулами. Поскольку в мировой научной литературе отсутствуют теоретические и экспериментальные данные по зависимости констант скоростей тушения триплетных состояний молекулярного азота от температуры, мы в данной работе используем константы скоростей, рассчитанные для комнатной температуры в [16–18].

Также на высотах нижней и средней атмосферы Титана необходимо учитывать столкновения молекул азота с молекулами метана  $CH_4$ . В работах [19, 20] были измерены константы скорости тушения  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 1-6)$  молекулой метана и было показано, что для ненулевых колебательных уровней  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v > 0)$  происходит колебательная релаксация при неупругих столкновениях с молекулой  $CH_4$

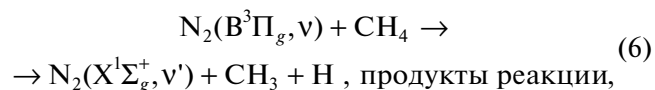


Электронное тушение происходит для нулевого колебательного уровня  $v = 0$  с последующей диссоциацией молекулы метана  $CH_4$  [13, 14]

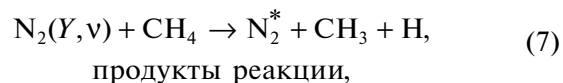


причем скорость тушения для процесса (5b) измерена в [21].

В работе [22] исследовалось тушение  $N_2(B^3\Pi_g, v = 1-12)$  молекулами  $CH_4$ , где было показано, что молекулы метана достаточно эффективны в тушении электронно-возбужденного состояния  $B^3\Pi_g$

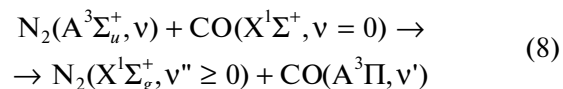


при этом процесс (6) протекает со скоростями, близкими к газокинетическим значениям. Измеренные в [22] константы скоростей тушения  $N_2(B^3\Pi_g)$  при столкновениях (6) находились в диапазоне от  $1.6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  для  $v = 3, 4$  до  $\sim 5.0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  для  $v = 11, 12$ . Поэтому мы используем усредненную константу  $k_6 = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  для всех двенадцати  $v = 1-12$  колебательных уровней состояния  $B^3\Pi_g$ . То же самое значение  $k_7 = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  предлагается и для неупругих столкновений:



где  $Y = W^3\Delta_u$  ( $v = 1-21$ ),  $B^3\Sigma_u^-$  ( $v = 0-15$ ),  $C^3\Pi_u$  ( $v = 0-4$ ); а  $N_2^*$  означает электронно-возбужденные и колебательно-возбужденные молекулы азота. Коэффициенты скорости тушения  $k_6 = k_7 = 2.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  процессов (6) и (7) для нулевых колебательных уровней  $N_2(B^3\Pi_g, v = 0)$  и  $N_2(W^3\Delta_u, v = 0)$  приняты согласно [23].

В работах [11, 12] была показана очень важная роль неупругих столкновений с молекулами  $CO$  в верхней атмосфере Титана, Тритона, Плутона для нижних колебательных уровней состояния  $A^3\Sigma_u^+$ . Поэтому при расчетах будем учитывать столкновения



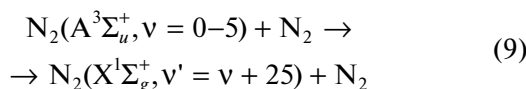
с коэффициентами скоростей, рассчитанными в [17]. Также мы пренебрегаем столкновениями с молекулами водорода, поскольку концентрации  $[H_2]$  намного меньше, чем  $[CH_4]$  [24, 25] и константы взаимодействия  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и молекулой  $H_2$  принимают очень малые значения [26]. Поэтому

**Таблица 1.** Константы скоростей процессов с участием электронно-возбужденного азота

Процесс	Диапазон констант скоростей (см <sup>3</sup> · с <sup>-1</sup> )	Ссылки
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-5) + N_2 \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' = v + 25) + N_2$	$\leq 3.7 \cdot 10^{-16}$	[27, 28]
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 2) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v')$	$4.1 \cdot 10^{-15} - 1.0 \cdot 10^{-12}$	[17]
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 7) + N_2 \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2$ $N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 7) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) +$ $+ N_2(B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-; v')$	$2.2 \cdot 10^{-14} - 3.2 \cdot 10^{-11}$	[16]
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 1) + CH_4 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v' = v - 1) + CH_4$	$k_{5a} = 1.2 \cdot 10^{-12} - 5.1 \cdot 10^{-12}$	[19, 20]
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0) + CH_4 \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + CH_3 + H$ , продукты реакции	$k_{56} = 3.2 \cdot 10^{-15}$	[21]
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + CO(X^1\Sigma^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + CO(A^3\Pi, v')$	$1.8 \cdot 10^{-12} - 4.9 \cdot 10^{-11}$	[17]
$N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-; v') + N_2$ $N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) +$ $+ N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-; v')$	$1.7 \cdot 10^{-11} - 3.6 \cdot 10^{-10}$	[16]
$N_2(B^3\Pi_g, v) + CH_4 \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + CH_3 + H$ , продукты реакции	$1.6 \cdot 10^{-10} - 5.1 \cdot 10^{-10}$ $k_6 = 2.8 \cdot 10^{-10}, 2.0 \cdot 10^{-11}$	[22, 23] см. текст
$N_2(W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-; v) + N_2 \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v') + N_2$ $N_2(W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-; v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) +$ $+ N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-; v')$	$1.3 \cdot 10^{-11} - 5.1 \cdot 10^{-10}$	[16]
$N_2(W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-; v) + CH_4 \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + CH_3 + H$ , продукты реакции	$k_7 = 2.8 \cdot 10^{-10}, 2.0 \cdot 10^{-11}$	см. текст
$N_2(C^3\Pi_u, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) +$ $+ N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-, C^3\Pi_u; v')$	$1.1 \cdot 10^{-11} - 6.3 \cdot 10^{-11}$	[18]
$N_2(C^3\Pi_u, v) + CH_4 \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + CH_3 + H$ , продукты реакции	$k_7 = 2.8 \cdot 10^{-10}$	см. текст

мы учитываем только столкновения (8) с молекулами СО.

Все упомянутые процессы тушения триплетного электронно-возбужденного молекулярного азота приведены в табл. 1 с диапазоном констант скоростей взаимодействия. В дополнение к рассмотренным процессам в табл. 1 также указан внутримолекулярный процесс переноса энергии при столкновении с молекулой N<sub>2</sub>



для которого в [27] были измерены  $k_9(v = 0) = 3.7 \cdot 10^{-16}$  см<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup> и  $k_9(v = 1) = 3.4 \cdot 10^{-16}$  см<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup>, а для колебательных уровней  $v = 2-5$  в [28] приведено аналитическое выражение для расчета констант скоростей.

Приведенные в табл. 1 процессы тушения электронно-возбужденных состояний молекулярного азота относятся к ЕЕ (электронно-электронным) или VV (колебательно-колебательным) процессам трансформации энергии возбуждения. Так к VV процессу относится неупругое взаимодействие (5а), при котором наблюдается резонанс энергий колебательной моды  $\nu_4 = 1306$  см<sup>-1</sup> молекулы метана и колебательного кванта состояния A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> молекулы N<sub>2</sub> [19].

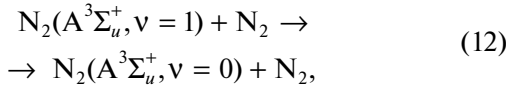
Остальные процессы VV и VT (колебательно-поступательной) релаксации энергии в данной работе не рассматриваются. Качественные особенности VT релаксации хорошо описываются в рамках одномерной модели Ландау–Теллера [29], которая в дальнейшем была обобщена на трехмерный случай в [30]. В дальнейшем в работах профессора Никитина Е.Е. [31–33] также были

учтены различные поправки на притяжение сталкивающихся частиц, изменение частоты осциллятора при взаимодействии, квазиклассичность характера относительного движения. Все эти факторы были рассмотрены при расчете констант VT релаксации для столкновений атмосферных газов в [34, 35]. С учетом всех упомянутых поправок в [34, 35] была представлена аналитическая формула зависимости констант VT релаксации от температуры  $T$

$$k = AT^{1/3} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/3}} + \frac{C}{T^{2/3}} + \frac{D}{T}\right), \quad (10)$$

где множитель  $A$  учитывает поперечные сечения сталкивающихся молекул, стерические факторы, поправку на изменение частоты осциллятора, фактор, учитывающий частоту колебаний возбужденной молекулы; первый экспоненциальный член является ландау-теллеровским приближением [29], второй экспоненциальный член связан с поправкой на притяжение сталкивающихся частиц, а третий связан с фактором квазиклассичности движения [31–33]. Результаты расчетов константы VT релаксации для столкновений  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=1) + N_2$  согласно формуле (10) в [34] дали хорошее согласие как с экспериментальными данными [36], так и с траекторными расчетами [37, 38].

Используя результаты [34, 35] и учитывая, что энергия первого колебательного уровня состояния  $A^3\Sigma_u^+$  составляет  $|E_{v=1} - E_{v=0}| = \Delta E = 1433 \text{ см}^{-1}$ , для процесса VT релаксации

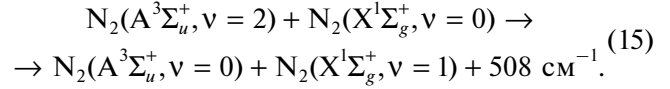
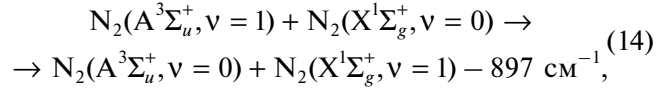


получаем константу  $k_{VT}^A$ , зависящую от температуры следующим образом

$$k_{VT}^A = 1.9 \cdot 10^{-7} T^{1/3} \exp\left(-\frac{221}{T^{1/3}} + \frac{70}{T^{2/3}} + \frac{1030}{T}\right). \quad (13)$$

Для комнатной температуры  $T = 300 \text{ К}$  расчет согласно формуле (13) дает значение  $k_{VT}^A = 8.8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , что значительно меньше констант скоростей, представленных в табл. 1.

Что касается процессов VV релаксации, то тут необходимо рассмотреть эндотермический и экзотермический процессы



При этом константы VV релаксации можно рассчитывать по аналогичной формуле (10) [31–35], поскольку для данных процессов не наблюдается квазирезонанса энергии. Отличительной особенностью расчета констант скоростей неупругого взаимодействия в случае VV релаксации является учет факторов колебаний для обеих сталкивающихся молекул. Кроме того, для двухквантового перехода в процессе (15) необходимо учесть фактор  $\frac{x_e}{2}$  [34, 39], где  $x_e = 0.95 \cdot 10^{-2}$  – постоянная

ангармонизма для состояния  $A^3\Sigma_u^+$  [40]. С учетом всего вышеупомянутого получаем аналитические выражения для констант скоростей процессов (14) и (15):

$$k_{VV,14}^A = 4.4 \cdot 10^{-10} T^{1/3} \exp\left(-\frac{161}{T^{1/3}} + \frac{70}{T^{2/3}} - \frac{645}{T}\right), \quad (16)$$

$$k_{VV,15}^A = 5.6 \cdot 10^{-13} T^{1/3} \exp\left(-\frac{111}{T^{1/3}} + \frac{70}{T^{2/3}} + \frac{365}{T}\right). \quad (17)$$

Для комнатной температуры  $T = 300 \text{ К}$  расчет согласно формулам (16) и (17) дает значения  $k_{VV,14}^A = 6.0 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $k_{VV,15}^A = 4.1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , которые также значительно меньше констант скоростей, представленных в табл. 1. Поэтому рассмотрением VT и VV процессов (12), (14), (15) в данных расчетах можно пренебречь.

### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ НАСЕЛЕННОСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ НА РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОТАХ АТМОСФЕРЫ ТИТАНА

При расчете колебательных населенностей  $N$  триплетных состояний  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B^1\Sigma_u^-$ ,  $C^3\Pi_u$  мы используем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} Q^A q_{0v}^{XA} + \sum_{v''} A_{v',v''}^{BA} N_{v''}^B + \sum_{v''} k_{v',v''}^{*BA} N_{v''}^B [N_2] + \sum_{Z=A,B,W,B',C,v''} k_{v',v''}^{**ZA} N_{v''}^Z [N_2] + k_{5a}(v) N_{v+1}^A [CH_4] = \\ = \left\{ \sum_{v''} A_{vv''}^{AB} + \sum_{v''} A_{vv''}^{AX} + \sum_{v''} k_{vv''}^{*AB} [N_2] + \sum_{Z=A,B,W,B',v''} k_{vv''}^{**AZ} [N_2] + k_{5a,5b}(v) [CH_4] + k_8(v) [CO] \right\} N_v^A, \end{aligned} \quad (18a)$$

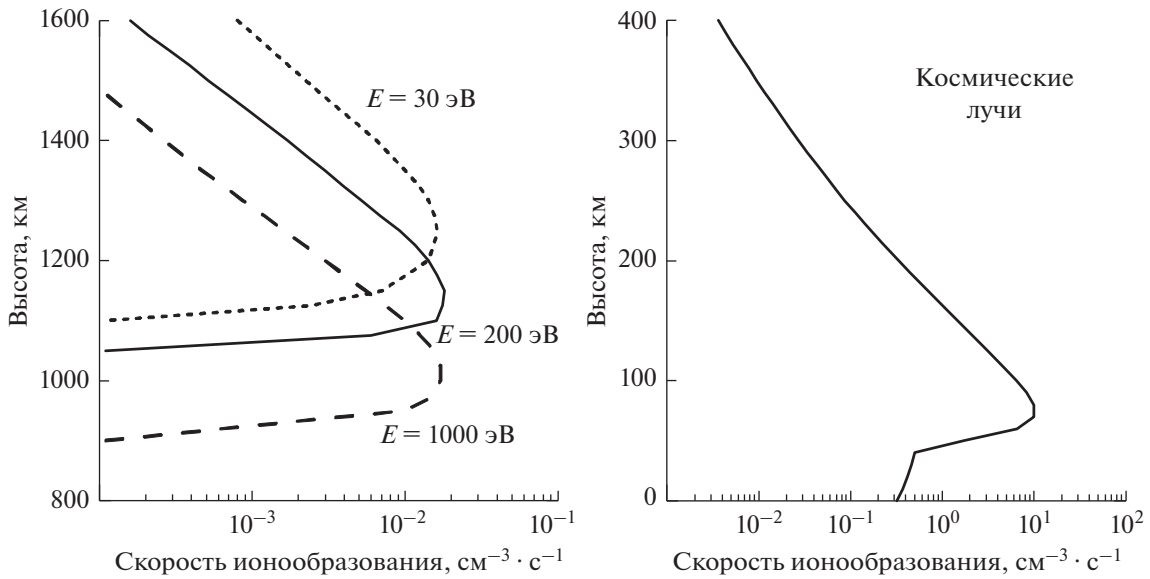


Рис. 2. Скорости ионизации в атмосфере Титана: слева – в верхней атмосфере за счет магнитосферных электронов с энергиями  $E = 30, 200, 1000$  эВ [29, 30]; справа – в нижней и средней атмосфере за счет космических лучей [31].

$$Q^B q_{0v}^{XB} + \sum_{Z=A,W,B',C,v'} A_{v'v}^{ZB} N_{v'}^Z + \sum_{Z=A,W,B',v'} k_{v'v}^{*ZB} N_{v'}^Z [N_2] + \sum_{Z=A,B,W,B',C,v'} k_{v'v}^{**ZB} N_{v'}^Z [N_2] =$$

$$= \left\{ \sum_{Z=A,W,B',v'} A_{v'v}^{BZ} + \sum_{Z=A,W,B',v'} k_{v'v}^{*BZ} [N_2] + \sum_{Z=A,B,W,B',C,v'} k_{v'v}^{**BZ} [N_2] + k_6(v) [CH_4] \right\} N_v^B, \tag{18б}$$

$$Q^Y q_{0v}^{XY} + \sum_{v'} A_{v'v}^{BY} N_{v'}^B + \sum_{v'} k_{v'v}^{*BY} N_{v'}^B [N_2] + \sum_{Z=A,B,W,B',C,v'} k_{v'v}^{**ZY} N_{v'}^Z [N_2] =$$

$$= \left\{ \sum_{v'} A_{v'v}^{YB} + \sum_{v'} k_{v'v}^{*YB} [N_2] + \sum_{Z=A,B,W,B',v'} k_{v'v}^{**YZ} [N_2] + k_7(v) [CH_4] \right\} N_v^Y, \tag{18в}$$

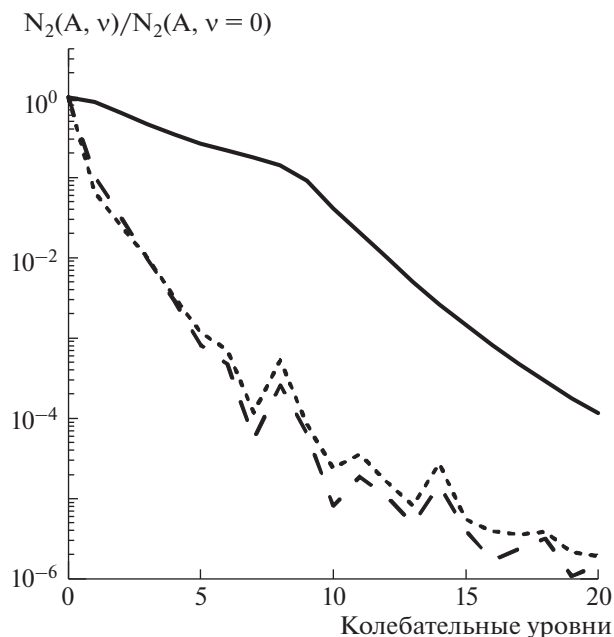
$$Q^C q_{0v}^{XC} + \sum_{v'>v} k_{v'v}^{**CC} N_{v'}^C [N_2] =$$

$$= \left\{ \sum_{v'} A_{v'v}^{CB} + \sum_{Z=A,B,W,B',v'} k_{v'v}^{**CZ} [N_2] + \sum_{v'<v} k_{v'v}^{**CC} [N_2] + 2.8 \cdot 10^{-10} [CH_4] \right\} N_v^C, \tag{18г}$$

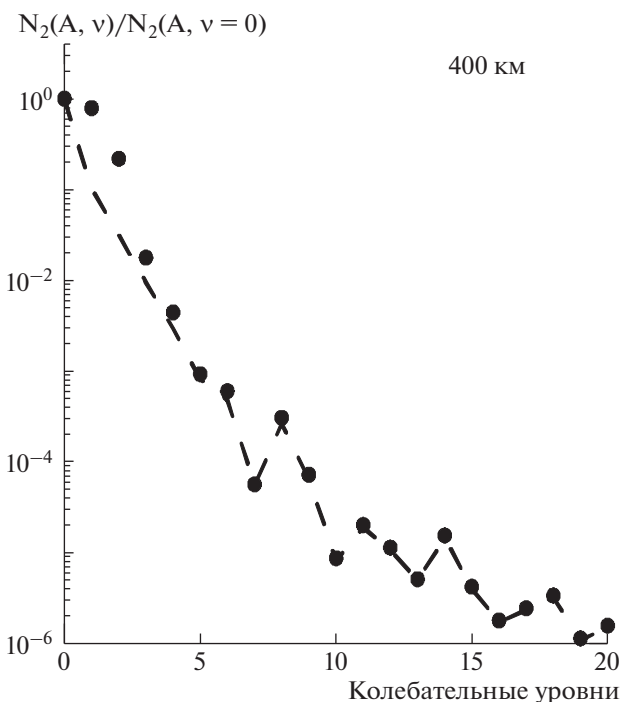
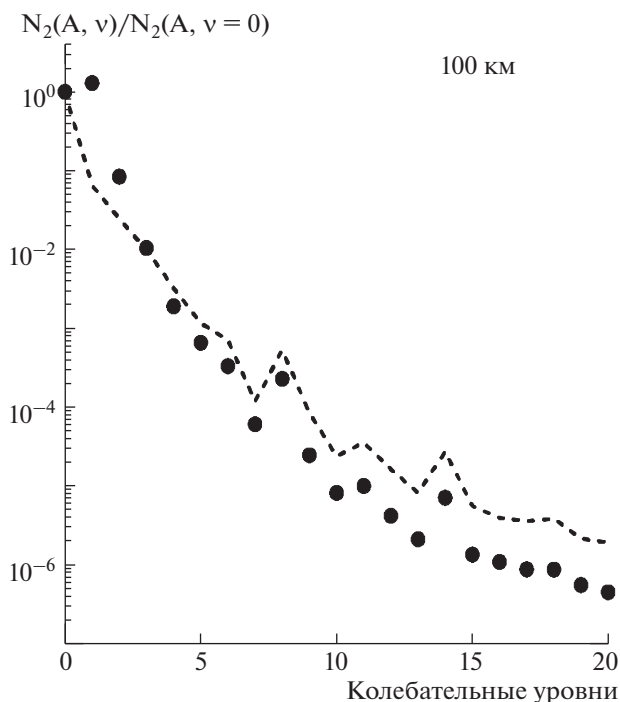
где  $Y = W^3\Delta_u, V^3\Sigma_u^-; Q^A, Q^B, Q^Y, Q^C$  – скорости образования  $A^3\Sigma_u^+, V^3\Pi_g, Y, C^3\Pi_u$  состояний;  $A$  – коэффициенты Эйнштейна спонтанных излучательных переходов (2а)–(2д);  $k^*$  и  $k^{**}$  означают константы скоростей внутримолекулярных и межмолекулярных переносов энергии при молекулярных столкновениях.

В работах [41, 42] анализируются данные ионосферы Титана, полученные с космического летательного аппарата “Кассини” 26 октября 2004 г. и 16 апреля 2005 г. Авторы [41, 42] представили скорости ионизации в верхней атмосфере Титана во время высыпаний электронов из магнитосферы Сатурна. Воспользуемся данными работ [41, 42] для энергий магнитосферных электронов  $E = 30, 200$  и  $1000$  эВ.

Высотные профили рассчитанных скоростей ионизации в нижней и средней атмосфере Титана во время взаимодействия космических частиц с атмосферными составляющими были представлены в [43]. Авторы [43] рассчитали образование ионов для дифференциальных энергетических спектров космических лучей при параметрах солнечной модуляции 400, 600 и 1000 МВ. Они указали, что гелиоцентрические потенциалы 400 и 1000 МВ воспроизводят солнечную модуляцию в минимуме и максимуме солнечной активности, соответственно. В наших расчетах мы выбрали случай 600 МВ. На рис. 2 приведены скорости ионизации как за счет магнитосферных электронов в верхней атмосфере, так и за счет космических лучей в нижней и средней атмосфере Титана.



**Рис. 3.** Рассчитанные относительные концентрации метастабильного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)/N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  на высотах 100 (короткие штрихи), 400 (длинные штрихи) и 1000 км (сплошная линия).



**Рис. 4.** Рассчитанные относительные концентрации метастабильного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)/N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  на высотах 100 км (короткие штрихи) и 400 км (длинные штрихи) сравниваются с результатами расчетов относительных концентраций при  $[CH_4] = [CO] = 0 \text{ см}^{-3}$  (точки).

При расчете скоростей образования  $Q^A$ ,  $Q^B$ ,  $Q^Y$ ,  $Q^C$  электронно-возбужденных состояний молекулярного азота согласно (10а)–(10г) во время высыпания высокоэнергичных электронов из магнитосферы Сатурна и при вторжении космических лучей воспользуемся методом деградационных спектров электронов в молекулярном азоте  $N_2$  [44, 45].

На рис. 3 приведены результаты расчетов относительных концентраций электронно-возбужденных молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)/N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  на высотах 100, 400 и 1000 км при высыпании высокоэнергичных электронов из магнитосферы Сатурна и вторжении космических лучей. Как показывают результаты расчетов, для всего рассмотренного интервала высот  $h \geq 1000$  км кривая нормированных концентраций практически не изменяется. Это говорит о том, что излучательные процессы доминируют в кинетике метастабильного молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  в данном диапазоне высот.

Также на рис. 4 проведено сравнение рассчитанных относительных концентраций метастабильного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)/N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  на высотах 100 и 400 км с результатами расчетов при  $[CH_4] = [CO] = 0 \text{ см}^{-3}$ . Как видно из рис. 4, от-

сутствие учета неупругих взаимодействий молекул азота с молекулами метана и угарного газа приводит к значительным изменениям в результатах расчета на данных высотах. Более того, для высоты 100 км рассчитанные абсолютные концентрации  $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 0)]$  при  $[CH_4] = [CO] = 0 \text{ см}^{-3}$  на порядок превышают значения, рассчитанные при концентрациях молекул метана и угарного газа согласно [24, 25]. Для высоты 1000 км влияние  $[CH_4]$  и  $[CO]$  на результаты расчета концентраций  $[N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 0)]$  пренебрежимо мало.

Результаты расчетов показали (см. рис. 3), что для высот средней атмосферы наблюдается значительный рост относительного содержания  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  по сравнению с другими колебательными уровнями  $v > 0$ . Столь принципиальное различие с верхней атмосферой объясняется значительным вкладом молекулярных столкновительных процессов в кинетику данного  $A^3\Sigma_u^+$  состояния на нижних высотах. Поэтому в результате неупругих взаимодействий электронное возбуждение большей частью аккумулируется на нижнем колебательном уровне  $v = 0$  состояния  $A^3\Sigma_u^+$ .

Данный факт аккумуляции энергии на нижнем колебательном уровне  $v = 0$  метастабильного молекулярного азота может играть значительную роль в химических процессах и образовании радикалов в атмосфере Титана. Как уже говорилось ранее, в работах [19, 20] было показано, что при взаимодействии  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v > 0)$  с молекулой метана происходит главным образом процесс колебательной релаксации (5а). Связано это с тем, что колебательный квант данного  $A^3\Sigma_u^+$  состояния находится в хорошем энергетическом резонансе с одной из колебательных мод молекулы  $CH_4$ . Однако для неупругих столкновений  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  с молекулой метана эффективно протекает процесс диссоциации  $CH_4$  (5б) с образованием радикала  $CH_3$  и атомарного водорода [13, 14].

Аналогично при столкновении  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v > 0)$  с другими составляющими атмосферы Титана может возникнуть резонанс с одной из колебательных мод многоатомной молекулы, что приведет к простой колебательной релаксации при неупругих молекулярных столкновениях. Однако столкновения с  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  с многоатомными молекулами аналогично процессу (5б) может инициировать процесс диссоциации с образованием химически активных радикалов в атмосфере Титана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование кинетики триплетных состояний молекулярного азота на высотах верхней и средней атмосферы Титана во время высыпания в атмосферу высокоэнергичных электронов из магнитосферы Сатурна и космических лучей. Профили ионообразования в верхней, средней и нижней атмосфере Титана брались согласно [41–43]. Впервые при расчете концентраций метастабильного молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  учитываются столкновительные молекулярные процессы с атмосферными составляющими  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ . Сравнение относительных концентраций  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)/N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  для высот верхней и средней атмосферы показало, что неупругие молекулярные столкновения приводят к аккумуляции энергии электронного возбуждения метастабильного азота преимущественно на нижнем колебательном уровне  $v = 0$  на высотах средней атмосферы. Это может сказаться на процессах образования химически активных радикалов в атмосфере Титана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Campbell L., Brunger M.J. // Inter. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 35. No. 2. P. 297.
2. Lebonnois S., Bakes E.L.O., McKay C.P. // Icarus. 2002. V. 159. No. 2. P. 505.
3. Wilson E.H., Atreya S.K. // J. Geophys. Res. Planets. 2004. V. 109. No. 6. Art. No. E06002.
4. Krasnopolsky V.A. // Planet. Space Sci. 2012. V. 73. P. 318.
5. Vuitton V., Dutuit O., Smith M., Balucani N. // In: Titan: interior, surface, atmosphere and space environment. Ch. 7. Cambridge Univ. Press, 2014. P. 224.
6. Szopa C., Cernogora G., Boufendi L. et al. // Planet. Space Sci. 2006. V. 54. No. 4. P. 394.
7. Torokova L., Watson J., Krema F. et al. // Contrib. Plasma Phys. 2015. V. 55. No. 6. P. 470.
8. Pintassilgo C.D., Loureiro J. // Planet. Space Sci. 2009. V. 57. No. 13. P. 1621.
9. Pintassilgo C.D., Loureiro J. // Adv. Space Res. 2010. V. 46. No. 5. P. 657.
10. Jauberteau J.L., Jauberteau I. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2018. V. 51. No. 31. Art. No. 315201.
11. Kirillov A.S., Werner R., Guineva V. // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 685. P. 95.
12. Кириллов А.С. // Астрон. вестн. 2020. Т. 54. № 1. С. 33.
13. Sharipov A.S., Loukhovitski B.I., Starik A.M. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. No. 25. P. 4349.
14. Umemoto H. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. No. 1. Art. No. 014304.
15. Gilmore F.R., Laher R.R., Espy P.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. No. 5. P. 1005.
16. Kirillov A.S. // Ann. Geophys. 2008. V. 26. No. 5. P. 1159.
17. Kirillov A.S. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 643. P. 131.
18. Kirillov A.S. // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 715. P. 263.



19. *Thomas J.M., Jeffries J.B., Kaufman F.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 102. № 1. P. 50.
20. *Golde M.F., Ho G.H., Tao W., Thomas J.M.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. No. 3. P. 1112.
21. *Slanger T.G., Wood B.J., Black G.* // J. Photochem. 1973. V. 2. No. 1. P. 63.
22. *Piper L.G.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 1. P. 270.
23. *Umemoto H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. No. 24. P. 5392.
24. *Bezard B., Yelle R.V., Nixon C.A.* // In: Titan: interior, surface, atmosphere and space environment. Ch. 5. Cambridge Univ Press, 2014. P. 158.
25. *Vuitton V., Yelle R.V., Klippenstein S.J. et al.* // Icarus. 2019. V. 324. P. 120.
26. *Herron J.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. No. 5. P. 1453.
27. *Dreyer J.W., Perner D.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. No. 3. P. 1195.
28. *Kirillov A.S.* // J. Atm. Sol.-Terr. Phys. 2012. V. 81–82. P. 9.
29. *Ландау Л.Д.* Собрание трудов. Т. 1. М.: Наука, 1969. С. 181.
30. *Schwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. No. 10. P. 1591.
31. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 456 с.
32. *Никитин Е.Е., Осипов А.И.* // В кн.: ИНТ. Кинетика и катализ. Т. 4. М.: ВИНТИ, 1977. 78 с.
33. *Никитин Е.Е., Осипов А.И., Уманский С.Я.* // Хим. плазмы. 1989. Т. 15. С. 3.
34. *Кириллов А.С.* // Косм. иссл. 1997. Т. 35. № 2. С. 155.
35. *Kirillov A.S.* // Ann. Geophys. 1998. V. 16. No. 7. P. 838.
36. *Millikan R.C., White D.R.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. No. 12. P. 3209.
37. *Billing G.D., Fisher E.R.* // Chem. Phys. 1979. V. 43. No. 3. P. 395.
38. *Billing G.D.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 76. No. 1. P. 178.
39. *Herman R.C., Shuler K.E.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. No. 2. P. 373.
40. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
41. *Cravens T.E., Robertson I.P., Clark J. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. No. 12. Art. No. L12108.
42. *Agren K., Wahlund J.-E., Modolo R. et al.* // Ann. Geophys. 2007. V. 25. No. 11. P. 2359.
43. *Molina-Cuberos G.J., López-Moreno J.J., Rodrigo R. et al.* // Planet. Space Sci. 1999. V. 47. No. 10–11. P. 1347.
44. *Коновалов В.П., Сон Э.Е.* // Хим. плазмы. 1987. Т. 14. С. 194.
45. *Коновалов В.П.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 3. С. 23.

## Modeling of vibrational populations of metastable molecular nitrogen in the Titan's atmosphere during the precipitations of high-energy particles

A. S. Kirillov<sup>a,\*</sup>, R. Werner<sup>b</sup>, V. Guineva<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Polar Geophysical Institute, Apatity, Russia

<sup>b</sup> Space Research and Technology Institute of the Bulgarian Academy of Sciences, Stara Zagora, Bulgaria

\*e-mail: kirillov@pgia.ru

The study of the kinetics of triplet states of molecular nitrogen at the altitudes of the Titan's upper and middle atmosphere during the precipitation of high-energy electrons and cosmic rays into the atmosphere was carried out. For the first time, collisional molecular processes with atmospheric components are considered in the calculation of concentrations of metastable molecular nitrogen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . It is shown numerically that inelastic molecular collisions lead to the dominant accumulation of electronic excitation energy of metastable nitrogen at lower vibrational level  $v = 0$  at the altitudes of the middle atmosphere.