

УДК 523.4-852

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ КИНЕТИКИ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В СРЕДНЕЙ АТМОСФЕРЕ ТИТАНА ВО ВРЕМЯ ВЫСЫПАНИЯ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2023 г. А. С. Кириллов¹, *, 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 29.07.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Изучена кинетика триплетных состояний $A^3\Sigma_u^+$, $V^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $V^3\Sigma_u^-$, $C^3\Pi_u$ молекулярного азота на высотах средней атмосферы Титана во время высыпания в атмосферу космических лучей. В расчетах учтены внутримолекулярный и межмолекулярный перенос энергии электронов при неупругих столкновениях электронно-возбужденного молекулярного азота с молекулами N_2 , CH_4 и CO . Исследовано взаимодействие электронно-возбужденных молекул N_2 с молекулами ацетилена C_2H_2 и этилена C_2H_4 в средней атмосфере Титана на высотах 50–250 км. Впервые показано доминирование реакций с метастабильным молекулярным азотом $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в образовании радикалов C_2H и C_2H_3 на данных высотах.

DOI: 10.31857/S0367676523701910, EDN: OTGIRI

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 атмосферах упомянутых планет является метан CH_4 . Принципиальным отличием атмосферы Титана от атмосфер других спутников планет Солнечной системы является наличие желтой дымки (смога), которая не позволяет наблюдать поверхность Титана в видимом диапазоне из космоса. Возможно, что и Сатурн не может наблюдаться с поверхности Титана из-за наличия такой дымки.

Исследованию образования дымки в атмосфере Титана посвящено множество работ [1–6]. Основным результатом данных исследований было установление того факта, что образование частиц смога является полимеризация и конденсация углеводородов и нитрилов, а также рекомбинация тяжелых ионов. При этом в полимеризации участвуют C_3 , C_4 , C_5 и т.д. углеводороды и нитрилы.

В образовании данных углеводородов и нитрилов в атмосфере Титана активно участвуют различные радикалы, такие как метил CH_3 , этинил C_2H , винил C_2H_3 и т.д. Эти радикалы образуются

в результате распада молекул метана CH_4 , ацетилена C_2H_2 , этилена C_2H_4 и других молекул. На больших высотах (выше 500 км) значительный вклад в образование углеводородных радикалов вносят УФ-излучение Солнца и высокоэнергичные электроны из магнитосферы Сатурна. На высотах ниже 400 км основным источником вносимой в атмосферу энергии являются космические лучи [7–9]. Взаимодействие высокоэнергичных космических лучей с газами атмосферы Титана (N_2 и CH_4) приводит к образованию потоков вторичных электронов на высотах средней атмосферы во время процессов ионизации молекул. Вторичные электроны, сталкиваясь с молекулами углеводородов, вызывают процессы диссоциации молекул, способствуя тем самым образованию химически активных радикалов на указанных высотах.

Кроме того, взаимодействие вторичных электронов с атмосферным молекулярным азотом приводит к электронному и колебательно-возбуждению молекул азота N_2 . Известно, что скорости химических реакций с участием возбужденных молекул могут значительно возрастать из-за уменьшения активационных барьеров химических взаимодействий [10]. Поэтому при исследо-

вании химического состава газовой среды подчас необходимо учитывать электронную и колебательную кинетику газов, поскольку участие возбужденных молекул в неупругих взаимодействиях может значительно ускорить образование различных радикалов, активно участвующих в химическом балансе среды.

Помимо этого увеличение концентрации N_2 может привести к значительному влиянию электронно-возбужденной молекулы азота на излучательный баланс атмосфер планет, где доминирует газ N_2 . В работах [11, 12] рассмотрены процессы передачи энергии от метастабильного молекулярного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ к монооксиду углерода в верхних атмосферах Титана, Тритона и Плутона (в виде смеси газов N_2-CH_4-CO). Там впервые было численно показано, что вклад $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в образование электронно-возбужденного монооксида углерода $CO(a^3\Pi)$ значительно возрастает с ростом плотности в верхних атмосферах Титана, Тритона и Плутона и становится преобладающим для атмосферы Титана, Тритона и Плутона для нижних колебательных уровней $CO(A^3\Pi)$.

Основной целью настоящей работы является исследование электронной кинетики триплетных состояний N_2 в средней атмосфере Титана (50–250 км) при высыпании космических лучей с учетом процессов столкновения электронно-возбужденных молекул на этих высотах. Рассмотрено влияние неупругих столкновений на образование атомов H и радикалов C_2H , C_2H_3 . Концентрации малых компонентов атмосферы на высотах нижней, средней и верхней атмосферы Титана значительно меньше концентраций N_2 , CH_4 , H_2 и CO [1–6], поэтому столкновительную часть электронной кинетики молекул N_2 можно рассматривать в рамках столкновений $N_2^*-N_2$, $N_2^*-CH_4$, N_2^*-CO , где N_2^* означает электронно-возбужденные молекулы азота.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ГАШЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА НА ВЫСОТАХ СРЕДНЕЙ АТМОСФЕРЫ ТИТАНА

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. Механизмы образования и гашения электронно-возбужденного молекулярного азота в атмосфере Титана детально представлены в [13]. Они включают такие процессы, как возбуждение различных триплетных состояний молекулярного азота

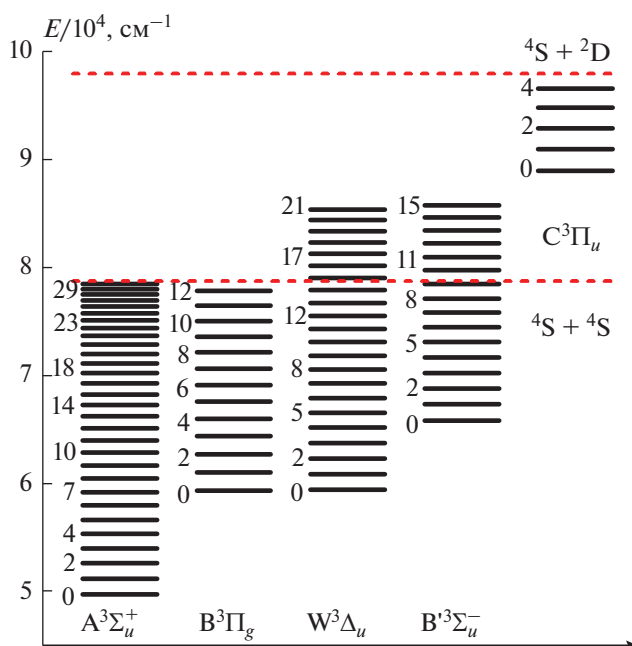
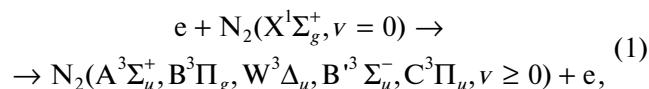
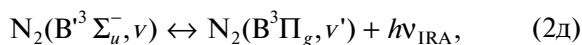
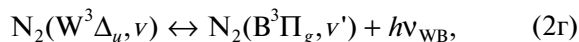
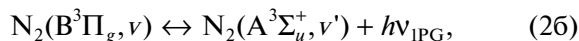
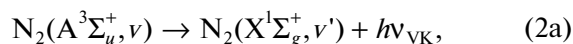


Рис. 1. Схема колебательных уровней триплетных состояний $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$, $C^3\Pi_u$.

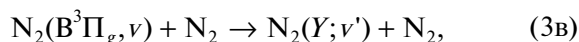
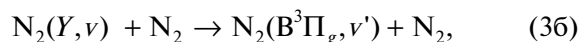
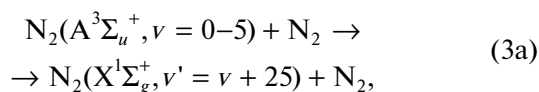
N_2 при неупругих столкновениях с высокоэнергичными вторичными электронами:



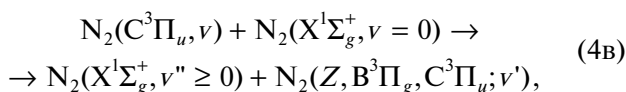
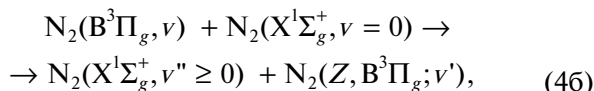
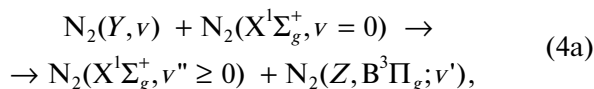
излучение полос Вегарда–Каплана (VK), первой положительной (1PG) и второй положительной (2PG) систем, полос Ву–Бенеша (WB) и инфракрасного послесвечения (IRA) во время спонтанных излучательных переходов



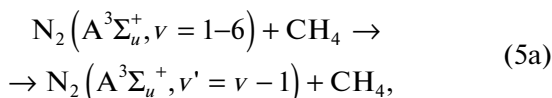
с коэффициентами Эйнштейна согласно [14], а также внутримолекулярные процессы переноса энергии возбуждения:



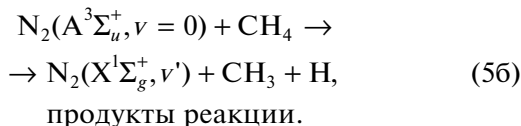
где $Y = A^3\Sigma_u^+$, $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$ и межмолекулярные процессы:



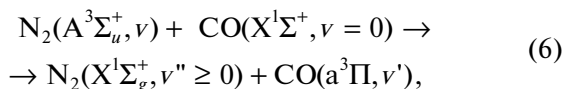
где Y и $Z = A^3\Sigma_u^+$, $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$ для неупругих столкновений с N_2 молекулами. Кроме того, учитывается, что для ненулевых колебательных уровней $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu > 0)$ происходит колебательная релаксация при неупругих столкновениях с молекулой CH_4



а для нулевого колебательного уровня $\nu = 0$ происходит перенос энергии возбуждения с последующей диссоциацией молекулы метана CH_4 [15]



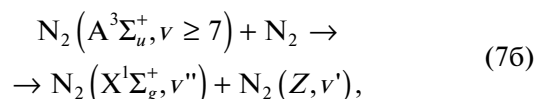
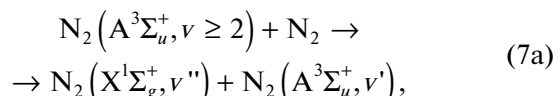
Также в работах [11–13] указано на важную роль неупругих столкновений с молекулами CO в атмосферах Титана, Тритона, Плутона (смесь газов N_2-CH_4-CO) для нижних колебательных уровней состояния $A^3\Sigma_u^+$. При расчетах также учитываются неупругие взаимодействия



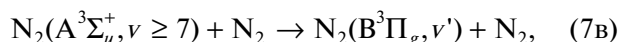
поскольку в работе [16] численно было показано, что константы скоростей процесса (6) для нижних колебательных уровней $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu)$ значительно превосходят аналогичные константы для процессов (3a) и (4a).

Как известно [4–6], в тропосфере Титана температура с высотой понижается от ~95 К на поверхности до ~70 К в тропопаузе (35–50 км). Выше 50 км происходит резкое увеличение температуры до ~180–190 К с ростом высоты [4–6]. Рассмотрим температурные зависимости констант скоростей взаимодействия метастабильного молекулярного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ с молекулами N_2 , CH_4 , CO на основании имеющихся в научной литературе исследований.

В работах [16, 17] для процессов взаимодействия $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ с молекулами N_2 были рассмотрены следующие межмолекулярные процессы переноса энергии электронного возбуждения:

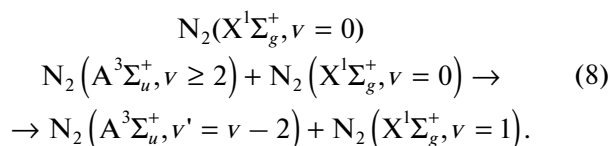


где $Z = B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$, и внутримолекулярные процессы



причем основной вклад в процессах (7b) и (7b) согласно расчетам [17] имел канал с образованием $Z = B^3\Pi_g$. Температурные зависимости процессов (7a)–(7b) в [16, 17] были основаны на приближениях Розена–Зинера и Ландау–Зинера.

Альтернативная трактовка процесса неупругого взаимодействия $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2$ была предложена в работе [18], согласно которой основным каналом релаксации энергии электронного возбуждения метастабильного молекулярного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu)$ являются внутримолекулярные переходы на два колебательных уровня с колебательным возбуждением молекулы-мишени



При этом автор [18] для оценки скорости процесса (8) воспользовался приближением Шварца–Славского–Герцфельда [19–21], используемого для расчета скоростей колебательно-колебательного (VV) обмена энергии.

На рис. 2 представлены константы скоростей гашения $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu = 2-10)$ для температур $T = 120, 180$ и 300 К, рассчитанные как согласно [16, 17] для процессов (7a)–(7b), так и согласно аналитической формуле [18]

$$k_8(\nu) = 1.1 \cdot 10^{-13} \nu(\nu - 1) \exp[-0.1\Delta E/\sqrt{T}] \quad (9)$$

для процесса (8). Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными [22], полученными при комнатной температуре. Как видно из представленных результатов расчетов, наблюдается уменьшение констант взаимодействия с понижением температуры в обоих рассмотренных теоретических приближениях. Однако характер уменьшения на рассмотренном интервале колебательных уровней различен.

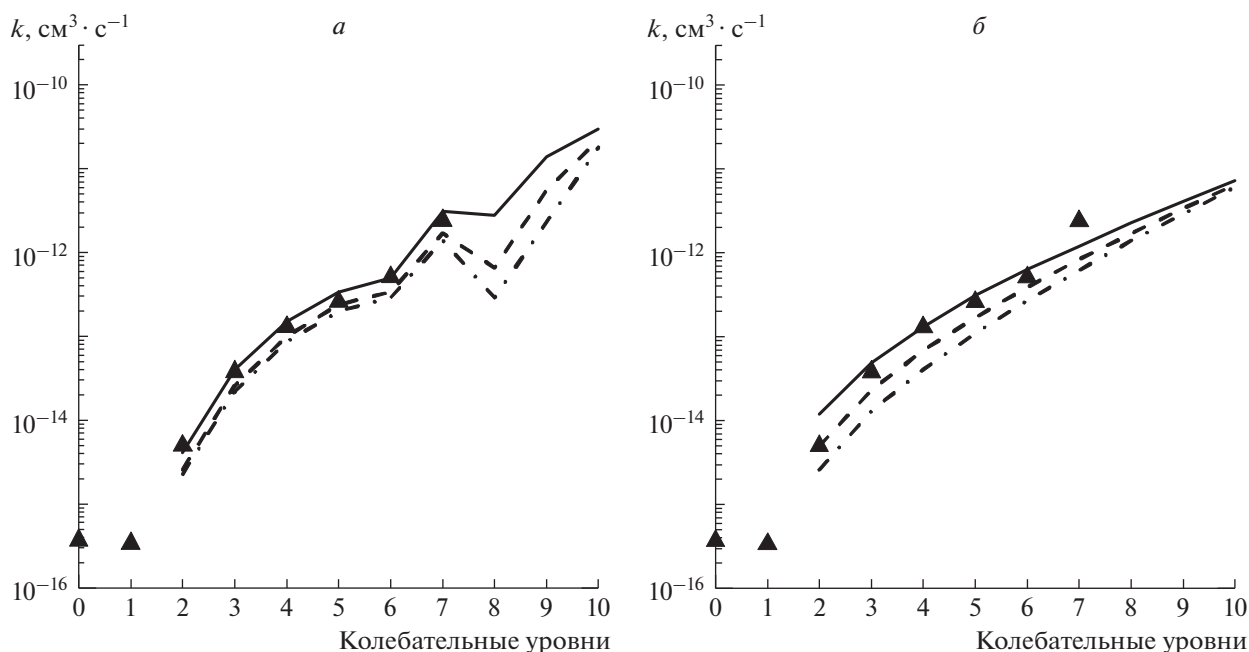


Рис. 2. Константы скоростей гашения $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 2-10)$ при столкновении с молекулами N_2 для $T = 120$ К (штрих-пунктирная линия), 180 К (штрихи) и 300 К (сплошная линия), рассчитанные согласно [16, 17] (а) и согласно [18] (б). Треугольники — экспериментальные данные [22] при комнатной температуре.

На рис. 3 представлены результаты расчета константы k_{56} для процесса (56) в зависимости от температуры T согласно аналитической формуле [15]

$$k_{56}(T) = AT^n \exp(-E_a/T), \quad (10)$$

где $A = 3.02 \cdot 10^{-17}$, $n = 1.823$, $E_a = 993$ К. Здесь же представлены результаты экспериментальных измерений, полученных в [23] при температурах $T = 295-360$ К. Для процесса взаимодействия с угарным газом СО (6) результаты расчета констант скоростей взаимодействия для $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-10)$ согласно [16] приведены на рис. 4. Расчеты выполнены для температур $T = 120, 180$ и 300 К. Здесь также приведены экспериментальные данные [24, 25], полученные при комнатных температурах. Как и в случае столкновений с молекулами N_2 константы скоростей взаимодействия с молекулами метана CH_4 и угарного газа СО уменьшаются с понижением температуры.

В настоящее время для молекулярного азота отсутствуют исчерпывающие экспериментальные данные по зависимости констант скоростей процессов взаимодействия электронно-возбужденной молекулы N_2 с рассмотренными молекулами. Кроме того, результаты расчетов, представленные на рис. 2 согласно различным теоретическим аппроксимациям, показывают разную температурную зависимость рассмотренных констант гашения. Поэтому в данных расчетах аналогично [13] мы используем константы скоростей, по-

лученные при комнатной температуре $T \sim 300$ К. В случае получения значительного банка экспериментальных данных о температурной зависимости констант взаимодействия представленные в данной работе результаты могут быть пересчитаны.

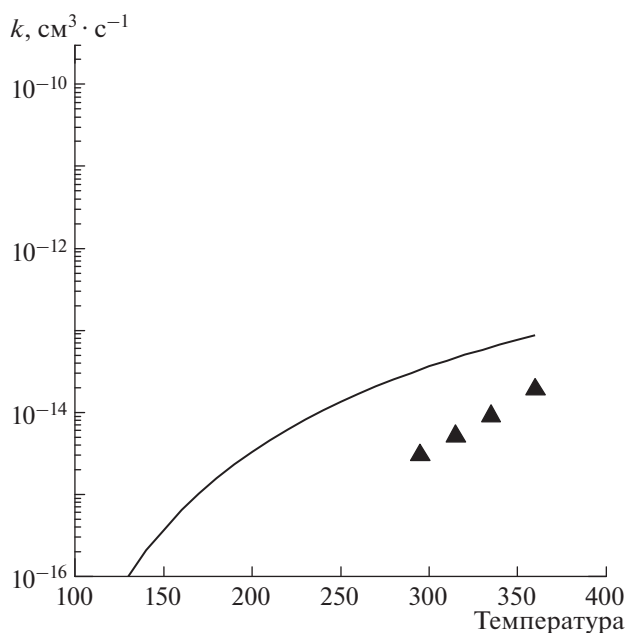


Рис. 3. Рассчитанные согласно [15] константы k_{56} для процесса (56) в зависимости от температуры T . Треугольники — экспериментальные данные [23].

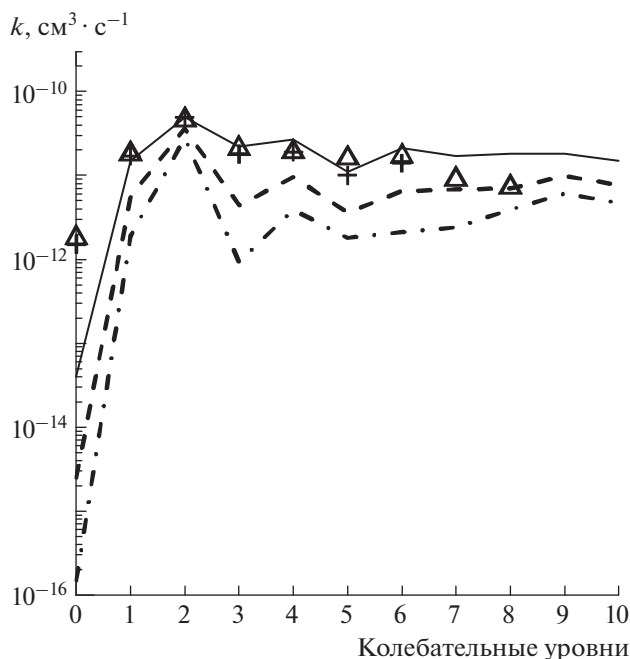


Рис. 4. Константы скоростей гашения $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-10)$ при столкновении с молекулами CO для $T = 120$ (штрих-пунктирная линия), 180 (штрихи) и 300 K (сплошная линия), рассчитанные согласно [16]. Экспериментальные данные [24, 25] при комнатной температуре — крестики и треугольники, соответственно.

РАССЧИТАННЫЕ ВКЛАДЫ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ N_2 В ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ C_2H И C_2H_3 В АТМОСФЕРЕ ТИТАНА

В работах [26–30] был рассмотрен синтез углеводородов, нитрилов, цианидов и других веществ в смеси N_2 и CH_4 для условий лабораторного разряда, причем как экспериментально, так и теоретически. При этом в указанных работах электронно-возбужденные молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a'^3\Sigma_u^-)$ в газовой смеси молекулярного азота и метана N_2-CH_4 были рассмотрены как важный агент в процессах диссоциации как молекул метана CH_4 с образованием радикалов CH_3 , CH_2 , так и этих радикалов при неупругих столкновениях с электронно-возбужденными молекулами. В дальнейшем химические реакции с участием множества радикалов приводят к образованию углеводородов, нитрилов, цианидов и т.д.

В работах [4, 5] рассмотрены процессы диссоциации метана CH_4 в нижней и средней атмосфере Титана за счет вторгающихся в атмосферу космических лучей, поскольку образованные при этом атомы и молекулы активно участвуют в

сложном химическом цикле атмосферы Титана. Авторы отмечают важность таких процессов в образовании радикалов. Однако авторы [4, 5] обращают внимание на тот факт, что исследование кинетики электронно-возбужденных молекул азота и роли таких возбужденных частиц в химическом балансе атмосферы на данных высотах не проводилось. Поэтому очень важно при моделировании химического состава атмосферы Титана рассмотреть кинетику электронно-возбужденных молекул, а также оценить их возможную роль в образовании атомов и радикалов, участвующих в химических реакциях на высотах нижней и средней атмосферы Титана.

Высотные профили рассчитанных скоростей ионизации в средней атмосфере Титана при взаимодействии космических частиц с компонентами атмосферы были представлены в [9]. Скорость ионизации $I(h)$ ($cm^{-3} \cdot s^{-1}$) на заданной высоте h атмосферы Титана можно выразить как

$$I(h) = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial E}{\partial x}(h), \quad (11)$$

где ∂E — средние потери энергии в слое атмосферы dx на глубине x ($г \cdot cm^{-2}$), $\epsilon = 37$ эВ — средняя энергия, необходимая для образования ион-электронной пары в чистом азоте [31]. При расчете скоростей образования электронно-возбужденных состояний молекулярного азота в процессах (1) при вторжении космических лучей воспользуемся методом деградационных спектров электронов в молекулярном азоте N_2 [32, 33].

На рис. 5 и 6 представлены рассчитанные концентрации метастабильного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)$ и электронно-возбужденного $N_2(B^3\Pi_g, v = 0-12)$ на высотах 70 и 250 км. Здесь же показаны вклады всех триплетных состояний $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$, $C^3\Pi_u$ в возбуждение этих двух состояний как в результате излучательных переходов, так и при неупругих молекулярных столкновениях (3б), (3в) и (4а)–(4в). На рис. 6 также приведены распределения $N_2(B^3\Pi_g, v = 3-10)$, полученные в [30] в условиях лабораторного разряда для давлений 27–66 Па (рис. 3 в [30]). Поскольку концентрации $[N_2]$ на высотах 70 и 250 км равны $1.3 \cdot 10^{16}$ и $2.4 \cdot 10^{18} cm^{-3}$, соответственно, на рис. 6 приведены данные, полученные для давления 66 Па и нормированные на результаты настоящих расчетов для $N_2(B^3\Pi_g, v = 3)$.

Как видно из рис. 6, с колебательного уровня $v = 7$ начинается расхождение экспериментальных значений [30] с результатами настоящих расчетов, причем это расхождение становится значительным для $v = 10$. Причиной такого расхождения является тот факт, что в условиях разряда в активной среде образуется много колебательно-

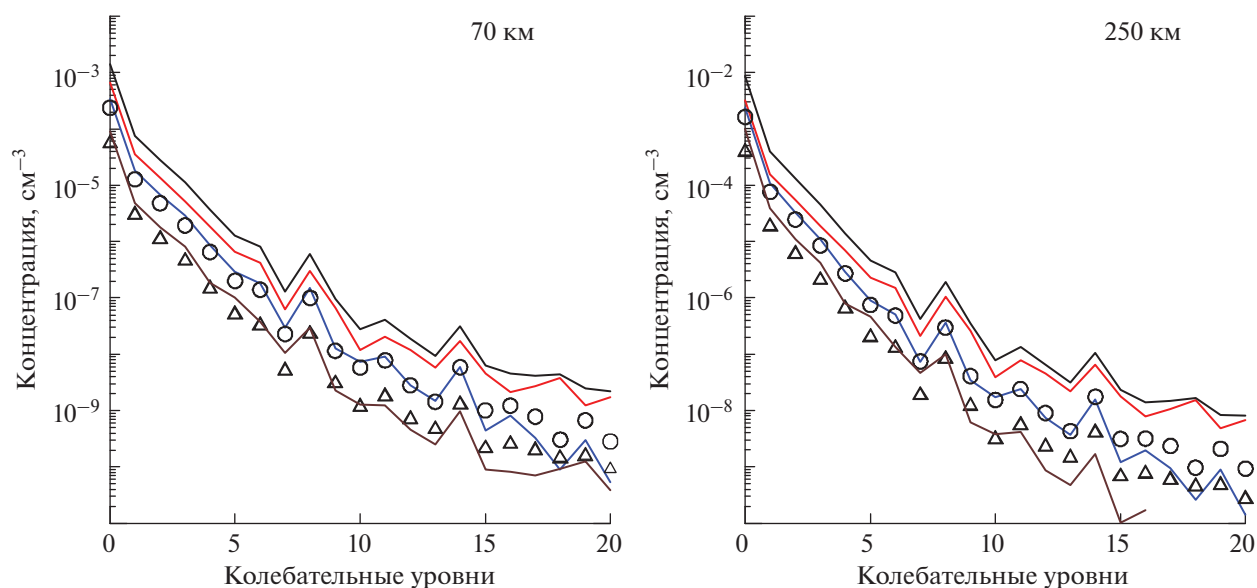


Рис. 5. Рассчитанные концентрации метастабильного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)$ на высотах 70 и 250 км. Вклады прямого возбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$, а также состояний $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$, $C^3\Pi_u$ показаны красными, синими линиями, кружками, треугольниками и коричневой линией, соответственно, сумма всех вкладов — черная линия.

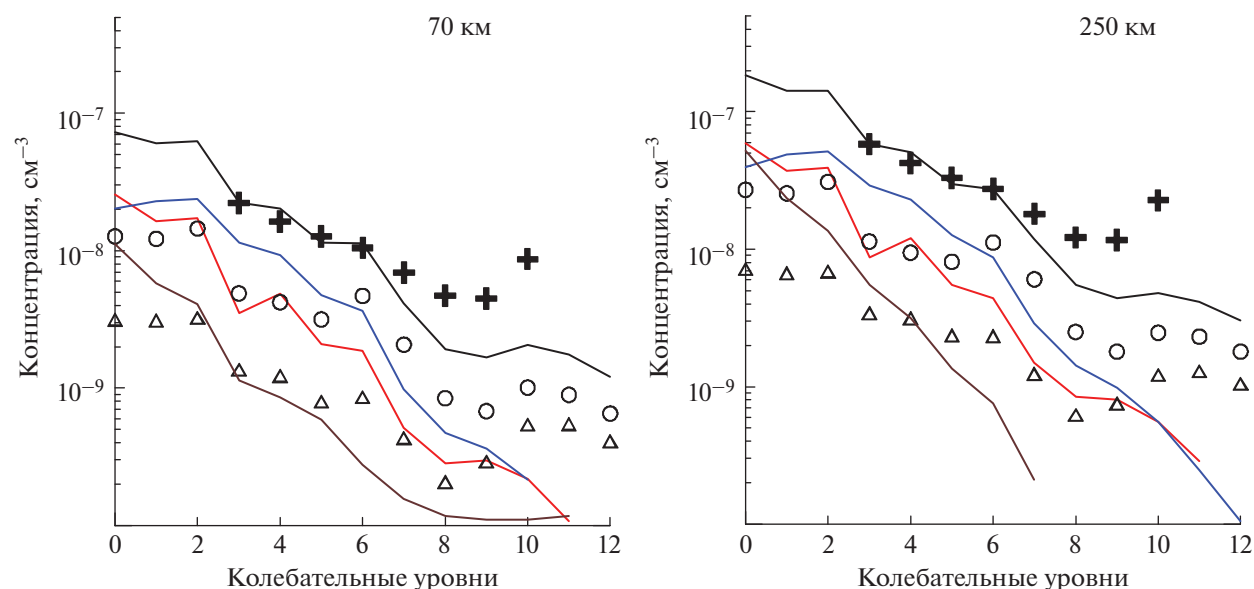
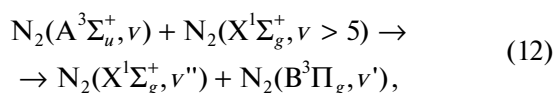


Рис. 6. Рассчитанные концентрации электронно-возбужденного азота $N_2(B^3\Pi_g, v = 0-12)$ на высотах 70 и 250 км. Вклады прямого возбуждения состояния $B^3\Pi_g$, а также состояний $A^3\Sigma_u^+$, $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$, $C^3\Pi_u$ показаны синими, красными линиями, кружками, треугольниками и коричневой линией, соответственно, сумма всех вкладов — черная линия. Крестики — экспериментальные значения [30], нормированные на рассчитанную концентрацию $N_2(B^3\Pi_g, v = 3)$.

возбужденных молекул азота $N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 0)$, которые активно участвуют в процессах образования $N_2(B^3\Pi_g)$ [30]



а в атмосфере Титана вклад таких процессов (12) пренебрежимо мал из-за малых потоков космических лучей.

В лабораторном эксперименте [34] были оценены квантовые выходы образования атомов Н в реакциях метастабильного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ с моле-

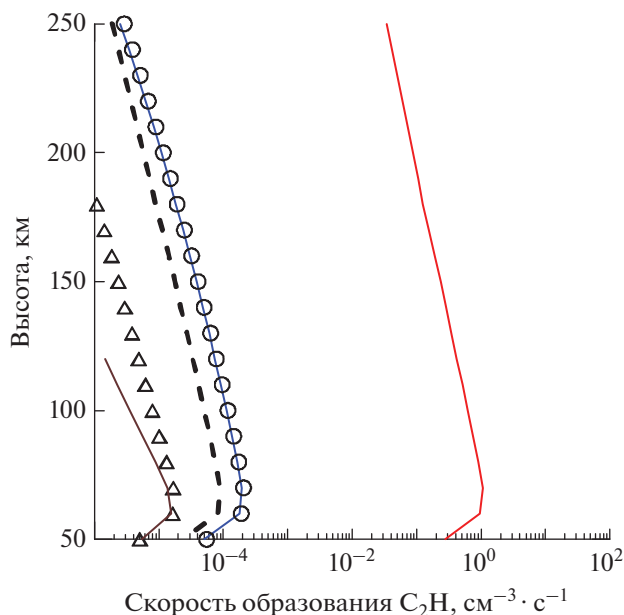
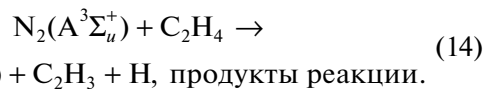
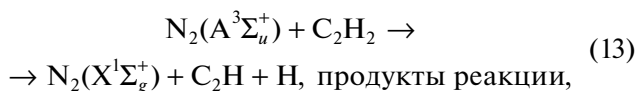


Рис. 7. Рассчитанные скорости образования радикала C_2H на высотах 50–250 км: процесс (13) — красная линия; процесс (15) с $Y = V^3\Pi_g, W^3\Delta_u, V^3\Sigma_u^-, C^3\Pi_u$ — синяя линия, кружки, треугольники и коричневая линия, соответственно; процесс (17) — пунктиры.

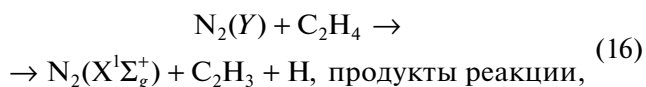
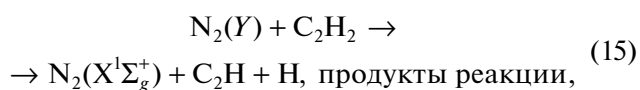
кулами ацетилена C_2H_2 и этилена C_2H_4 . Автор [34] получил, что выходы атомов Н в неупругих столкновениях равны 0.52 и 0.30 соответственно, однако он не уточнял колебательную населенность молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в эксперименте. Он подтвердил образование $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в активной среде, наблюдая γ -полосу 236 нм окиси азота NO ($A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 1$), используя окись азота в качестве индикаторного газа. Также наличие метастабильного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ регистрировали с помощью лазерного импульса накачки на полосу первой положительной системы (4.0) $V^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$. Можно предположить, что основным компонентом в активной среде эксперимента [34] были молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+, v' \sim 0)$, поскольку столкновительные процессы могли привести к накоплению энергии возбуждения на низших колебательных уровнях, подобных населенностям, представленным на рис. 2, а также согласно результатам [13].

В нашем расчете мы полагаем, что основными каналами образования атомов Н являются реакции [35]



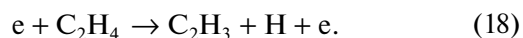
Также в работе [34] измерены коэффициенты скоростей гашения для столкновений $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ с молекулами ацетилена и этилена и измеренные значения $k_{13} = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_{14} = 0.97 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ хорошо согласуются со всеми экспериментальными результатами, имеющимися в научной литературе [36].

Поскольку пороги возбуждения других триплетных состояний больше порога возбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$, мы в наших расчетах полагаем, что реакции с $Y = V^3\Pi_g, W^3\Delta_u, V^3\Sigma_u^-, C^3\Pi_u$



протекают с такими же скоростями и с теми же квантовыми выходами, что и в случае процессов (13) и (14). В любом случае результаты расчетов могут быть пересчитаны с учетом результатов новых измерений констант реакций и квантовых выходов.

Результаты расчетов профилей скоростей образования радикалов C_2H и C_2H_3 за счет процессов (13)–(16) представлены на рис. 7 и 8. В расчетах предполагалось, что концентрации ацетилена C_2H_2 и этилена C_2H_4 связаны с концентрациями N_2 соотношениями $[C_2H_2] = 4 \cdot 10^{-6} \cdot [N_2]$ и $[C_2H_4] = 1.5 \cdot 10^{-7} \cdot [N_2]$ [4–6]. Кроме того, результаты расчетов скоростей образования радикалов C_2H и C_2H_3 при столкновениях электронно-возбужденного молекулярного азота с молекулами ацетилена C_2H_2 и этилена C_2H_4 сравниваются со скоростями образования при диссоциации вторичными электронами.



Чтобы рассчитать вклад космических лучей в образование радикалов C_2H и C_2H_3 при процессах (17) и (18) в расчетах предполагается, что потери энергии космических лучей на малых атмосферных составляющих (MAC) на высоте h связаны с полными потерями энергии соотношением

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{\text{MAC}}(h) = \frac{\partial E}{\partial x}(h) \frac{[\text{MAC}](h)}{[N_2](h)}, \quad (19)$$

где $[\text{MAC}]$ и $[N_2]$ — концентрации малой атмосферной составляющей и молекулярного азота.

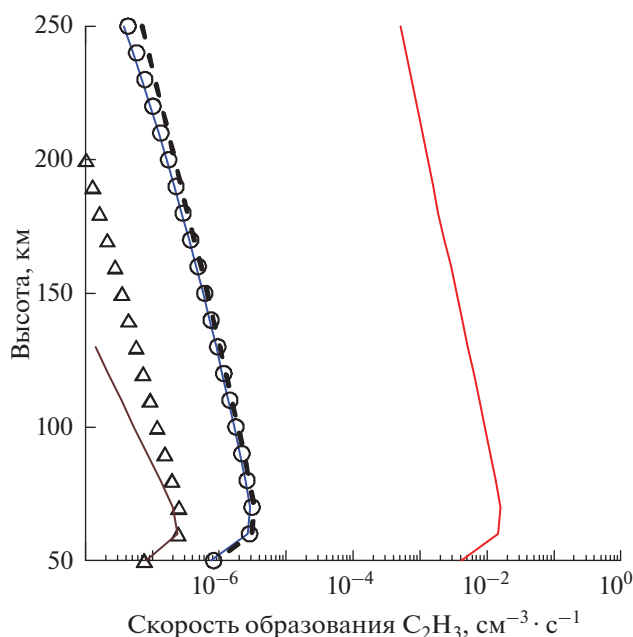


Рис. 8. Рассчитанные скорости образования радикала C_2H_3 на высотах 50–250 км: процесс (14) — красная линия; процесс (16) с $Y = V^3P_g, W^3\Delta_u, V^3\Sigma_u^-, C^3\Pi_u$ — синяя линия, кружки, треугольники и коричневая линия, соответственно; процесс (18) — пунктиры.

Для оценки скоростей процесса (17) согласно (19) мы использовали $\epsilon_{C_2H_2}^{ion} = 26$ эВ [31] и близкие значения сечений ионизации и диссоциации [37]. Поэтому мы используем $\epsilon_{C_2H_2}^{diss} = \epsilon_{C_2H_2}^{ion} = 26$ эВ. Аналогично предполагаем то же самое для случая столкновений с молекулами этилена (18) и используем $\epsilon_{C_2H_4}^{diss} = \epsilon_{C_2H_4}^{ion} = 26$ эВ [31] в уравнении (19).

Сравнение всех вкладов всех процессов на рис. 7 и 8 показывает преобладание реакций (13) и (14) в образованиях радикалов C_2H и C_2H_3 . Видно, что вклады процессов (13) и (14) в образование радикалов C_2H и C_2H_3 на несколько порядков превышают вклады других процессов во всем диапазоне высот, причем на четыре порядка выше вкладов процессов (17) и (18). Этот результат указывает на необходимость включения данных процессов при изучении химической кинетики и механизмов образования углеводородов в средней атмосфере Титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена электронная кинетика триплетных состояний $A^3\Sigma_u^+, V^3P_g, W^3\Delta_u, V^3\Sigma_u^-, C^3\Pi_u$ N_2 в средней атмосфере Титана на высотах 50–250 км при высыпании в атмосферу космических лучей.

В расчетах учитываются внутримолекулярные и межмолекулярные переносы энергии электронов при неупругих столкновениях электронно-возбужденного молекулярного азота с молекулами N_2 , CH_4 , CO . Приведены рассчитанные концентрации метастабильного азота $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-20)$ и электронно-возбужденного $N_2(V^3P_g, v = 0-12)$ на высотах 70 и 250 км средней атмосферы Титана. Исследовано взаимодействие электронно-возбужденных молекул N_2 с молекулами ацетилена C_2H_2 и этилена C_2H_4 в средней атмосфере Титана на высотах 50–250 км. Впервые показано доминирование реакций (13) и (14) в образовании радикалов C_2H и C_2H_3 . Из результатов расчетов видно, что вклады процессов (13) и (14) в образование радикалов C_2H и C_2H_3 на несколько порядков превышают вклады других процессов во всем диапазоне высот. Поэтому, возможно, что при изучении химической кинетики и механизмов образования углеводородов в средней атмосфере Титана необходимо учитывать процессы (13) и (14), влияющих на скорости образования радикалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lebonnois S., Bakes E.L.O., McKay C.P. // *Icarus*. 2002. V. 159. No. 2. P. 505.
2. Wilson E.H., Atreya S.K. // *Planet. Space Sci.* 2003. V. 51. No. 14–15. P. 1017.
3. Lavvas P.P., Coustenis A., Vardavas I.M. // *Planet. Space Sci.* 2008. V. 56. No. 1. P. 27.
4. Vuitton V., Dutuit O., Smith M., Balucani N. // In: *Titan: interior, surface, atmosphere and space environment*. Ch.7. Cambridge Univ. Press, 2014. P. 224.
5. Vuitton V., Yelle R.V., Klippenstein S.J. et al. // *Icarus*. 2019. V. 324. P. 120.
6. Krasnopolsky V.A. *Spectroscopy and photochemistry of planetary atmospheres and ionospheres*. Ch. 13. Cambridge University Press, 2019.
7. Capone L.A., Dubach J., Whitten R.C. et al. // *Icarus*. 1980. V. 44. No. 1. P. 72.
8. Capone L.A., Dubach J., Prasad S.S., Whitten R.C. // *Icarus*. 1983. V. 55. No. 1. P. 73.
9. Molina-Cuberos G.J., López-Moreno J.J., Rodrigo R. et al. // *Planet. Space Sci.* 1999. V. 47. No. 10–11. P. 1347.
10. Русанов В.Д., Фридман А.А. *Физика химически активной плазмы*. М.: Наука, 1984. 415 с.
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. Кириллов А.С., Вернер Р., Гинева В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 3. С. 414; Kirillov A.S., Werner R., Guineva V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 3. P. 335.
14. Gilmore F.R., Laher R.R., Espy P.J. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1992. V. 21. No. 5. P. 1005.

15. Sharipov A.S., Loukhovitski B.I., Starik A.M. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. No. 25. P. 4349.
16. Kirillov A.S. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 643. P. 131.
17. Kirillov A.S. // Ann. Geophys. 2008. V. 26. No. 5. P. 1149.
18. Popov N.A. // J. Physics D. 2013. V. 46. Art. No. 355204.
19. Schwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. No. 10. P. 1591.
20. Schwartz R.N., Herzfeld K.F. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. No. 5. P. 767.
21. Гордиец Б., Жданок С. // Неравновесная колебательная кинетика. М.: Мир, 1989. С. 61.
22. Dreyer J.W., Perner D. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. No. 3. P. 1195.
23. Slinger T.G., Wood B.J., Black G. // J. Photochem. 1973. V. 2. No. 1. P. 63.
24. Thomas J.M., Kaufman F., Golde M.F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. No. 12. P. 6885.
25. Dreyer J.W., Perner D., Roy C.R. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. No. 8. P. 3164.
26. Diamy A.-M., Hrach R., Hrachova V., Legrand J.-C. // Vacuum. 2001. V. 61. No. 2–4. P. 403.
27. Pintassilgo C.D., Jaoul C., Loureiro J. et al. // J. Physics D. 2007. V. 40. No. 12. P. 3620.
28. Pintassilgo C.D., Loureiro J. // Planet. Space Sci. 2009. V. 57. No. 13. P. 1621.
29. Pintassilgo C.D., Loureiro J. // Adv. Space Res. 2010. V. 46. No. 5. P. 657.
30. Jauberteau J.L., Jauberteau I. // J. Physics D. 2018. V. 51. No. 31. Art. No. 315201.
31. Fox J.L., Galand M.I., Johnson R.E. // Space Sci. Rev. 2008. V. 139. No. 1–4. P. 3.
32. Коновалов В.П., Сон Э.Е. // Химия плазмы. 1987. Т. 14. С. 194.
33. Коновалов В.П. // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 3. С. 23.
34. Umemoto H. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. No. 1. Art. No. 014304.
35. Moreau N., Pasquiers S., Blin-Simiani N. et al. // J. Physics D. 2010. V. 3. No. 28. Art. No. 285201.
36. Dutuit O., Carrasco N., Thissen R. et al. // Astrophys. J. Suppl. Ser. 2013. V. 204. Art. No. 20.
37. Song M.-Y., Yoon J.-S., Cho H. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2017. V. 46. No. 1. Art. No. 013106.

The study of electronic kinetics of molecular nitrogen in the Titan's middle atmosphere during the precipitation of cosmic rays

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

^a Polar Geophysical Institute, Apatity, 184209 Russia

^b Space Research and Technology Institute of the Bulgarian Academy of Sciences, Stara Zagora, 1113 Bulgaria

*e-mail: kirillov@pgia.ru

The kinetics of the $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u^-$, and $C^3\Pi_u$ triplet states of molecular nitrogen at the heights of the middle atmosphere of Titan during action of cosmic rays into the atmosphere has been studied. The calculations consider the intramolecular and intermolecular electron energy transfer during inelastic collisions of electronically excited molecular nitrogen with N_2 , CH_4 , and CO molecules. The interaction of electronically excited N_2 molecules with molecules of acetylene C_2H_2 and ethylene C_2H_4 in the middle atmosphere of Titan at altitudes of 50–250 km has been studied. For the first time, the dominance of reactions with metastable molecular nitrogen $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the formation of C_2H and C_2H_3 radicals at these heights has been shown.