

DOI: 10.51981/2588-0039.2024.47.033

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕЧЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ПОЛОС МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ВЫСОТАХ НОЧНОЙ МЕЗОСФЕРЫ И НИЖНЕЙ ТЕРМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

А.С. Кириллов, Ю.Н. Куликов

Полярный геофизический институт, Апатиты, Мурманская область

### Абстракт

Рассчитаны коэффициенты гашения возбуждённых состояний синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$ , которые используются для определения колебательных населенностей молекулярного кислорода на высотах ночной мезосферы и нижней термосферы Земли. С помощью найденных коэффициентов гашения рассчитаны относительные колебательные населенности синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$ , образованного как в случае высыпания авроральных электронов, так и в тройных столкновениях с участием двух атомов кислорода. Сравнение рассчитанных населенностей с результатами имеющихся в научной литературе экспериментальных оценок как для полярной ионосферы, так и для ночного свечения Атмосферных полос  $O_2$  дает хорошее согласие. Сравнение двух рассмотренных механизмов образования  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$  на высотах ночной мезосферы и нижней термосферы Земли показывает, что колебательные населенности состояния  $b^1\Sigma_g^+$  молекулы  $O_2$  в возмущённой полярной ионосфере и при спокойном ночном свечении значительно различаются.

### Введение

Излучение полос Атмосферной (Atm) системы молекулярного кислорода в спектре свечения ночной мезосферы и нижней термосферы происходит в результате спонтанных излучательных переходов с электронно-возбужденного состояния  $b^1\Sigma_g^+$  молекулы  $O_2$  на основное  $X^3\Sigma_g^-$



Наиболее интенсивной из Атмосферной системы является полоса 762 нм, обусловленная переходом (1) с  $\nu=0 \rightarrow \nu'=0$ .

Исследованию высотных профилей свечения Атмосферных полос в ночное время и механизмов образования электронно-возбужденного синглетного молекулярного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в авроральной ионосфере посвящено много экспериментальных и теоретических работ (*Cartwright et al.*, 1972; *Gattinger and Vallance Jones*, 1973; *Deans et al.*, 1976; *Feldman*, 1978; *McDade et al.*, 1985; *Gattinger et al.*, 1996; *Llewellyn et al.*, 1999; *Jones et al.*, 2006; *Kirillov*, 2014; *Kirillov and Belakhovsky*, 2021).

Кроме того, в тройных столкновениях нейтральных составляющих атмосферы

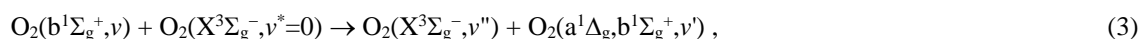


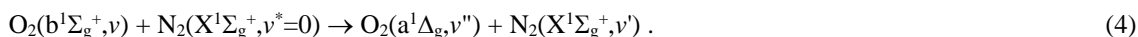
на высотах 80-110 км образуется электронно-возбужденный кислород (*Шефов и др.*, 2006), который в различных столкновительных и излучательных процессах трансформируется в синглетный кислород  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ , излучающий Атмосферные полосы при спонтанных переходах (1). Авторы работы (*Slanger et al.*, 2000) представили спектр свечения данных полос, излучаемых в ночной мезосфере и нижней термосфере с колебательных уровней  $\nu=1-15$ .

Целью настоящей работы является исследование физико-химических процессов формирования возбуждённого состояния  $b^1\Sigma_g^+$  молекулярного кислорода в ночной мезосфере и нижней термосфере Земли как в результате высыпаний авроральных электронов, так и в тройных столкновениях нейтральных частиц (2) с участием двух атомов кислорода. Особое внимание уделяется расчету констант скоростей взаимодействия синглетного кислорода с атмосферными составляющими.

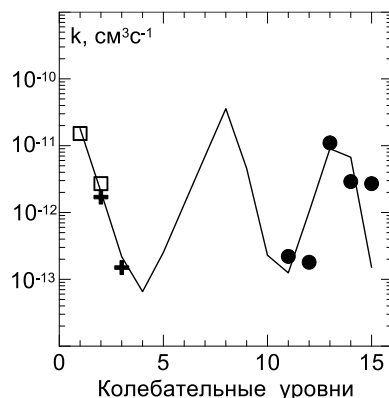
### Константы взаимодействия $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$ с молекулами $O_2$ и $N_2$

Расчеты констант взаимодействия синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu > 0)$  с молекулами  $O_2$  и  $N_2$  выполнены ранее в работах (*Kirillov*, 2012, 2013). В этих работах показано, что доминирующим каналом гашения возбуждённых молекул кислорода является перенос энергии электронного возбуждения на молекулу-мишень с сохранением части энергии колебаний у изначально возбужденной молекулы:

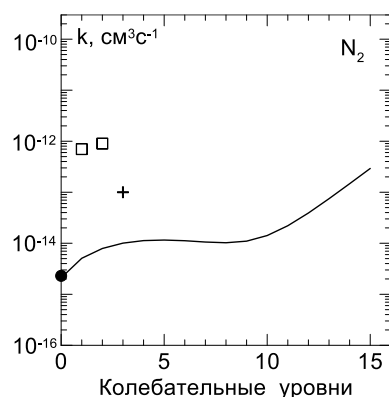




На рис. 1 и рис. 2 приведены результаты расчетов работ (Kirillov, 2012, 2013) для уровней  $v=0-15$  состояния  $b^1\Sigma_g^+$ . Сравнение расчётов с результатами имеющихся экспериментальных измерений показывает хорошее согласие в случае столкновений с молекулами  $\text{O}_2$ . В случае столкновений  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+,v=0-15)$  с молекулами азота  $\text{N}_2$  расчеты согласуются с экспериментальными данными (Dunlea et al., 2005) для  $v=0$ ,  $k=2 \times 10^{-15} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ . Для уровней  $v=1-3$  наблюдается превышение экспериментальных данных над результатами теоретического расчета. Для столкновений  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+,v=0)$  с молекулами кислорода  $\text{O}_2$  используем константу  $k=4 \times 10^{-17} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  (Kirillov, 2012, 2013).



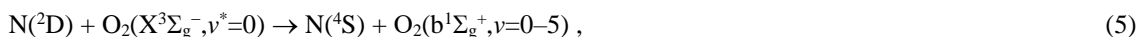
**Рисунок 1.** Рассчитанные константы (сплошная линия) для  $v=1-15$  процесса (3) сравниваются с экспериментальными данными (Bloemick et al., 1998) (квадраты), (Kalogerakis et al., 2002) (крестики), (Slanger and Copeland, 2003) (круги).



**Рисунок 2.** Рассчитанные константы (сплошная линия) для  $v=1-15$  процесса (4) сравниваются с экспериментальными данными (Bloemick et al., 1998) (квадраты), (Kalogerakis et al., 2002) (крестик), (Dunlea et al., 2005) (кружок).

### Результаты расчётов для высот ночной мезосферы и нижней термосферы Земли

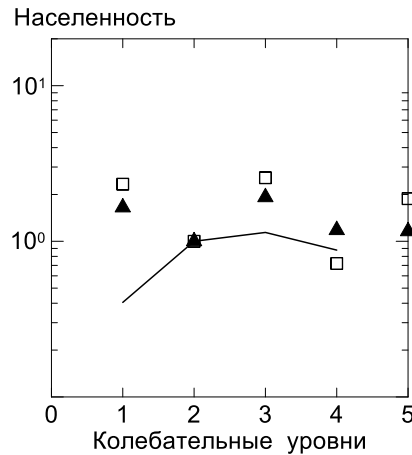
Что касается механизмов образования  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  в полярной ионосфере при выпадении авроральных электронов, то основным в этом случае является процесс переноса энергии электронного возбуждения в столкновениях метастабильного атомарного азота с молекулой кислорода (Kirillov, 2014)



где атомы  $\text{N}(^2\text{D})$  в основном образуются либо при диссоциации (диссоциативной ионизации) молекул азота в результате столкновений с высокоэнергичными авроральными первичными и вторичными частицами (электроны и протоны), либо в результате процессов диссоциативной рекомбинации ионов  $\text{NO}^+$ . В работе (Kirillov, 2008) на основе численных расчетов показано, что взаимодействие иона  $\text{O}_2^+$  с невозбужденной молекулой  $\text{NO}$  не является эффективным механизмом образования  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+,v)$  в полярной ионосфере.

Рассчитанные относительные концентрации  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+,v=1-4)$  (нормированные на  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+,v=2)$ ) для высоты 110 км при  $T=250 \text{ К}$  представлены на рис. 3. Квантовые выходы  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+,v=1-4)$  в процессе (5) определяются согласно (Kirillov, 2014). Здесь также приведены результаты экспериментальных измерений (Gattinger and Vallance Jones, 1976) и (Henriksen and Sivjee, 1990) для полярных сияний, которые были пересчитаны из

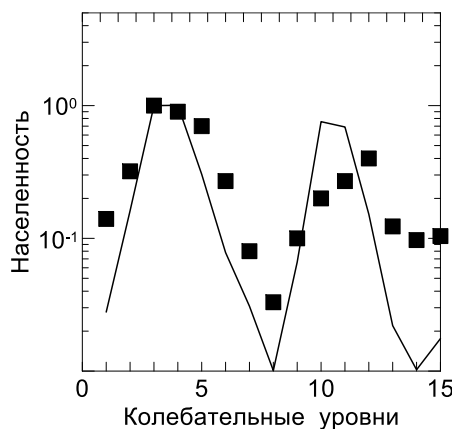
приведенных в указанных работах интенсивностей свечения полос Атмосферной системы с учетом коэффициентов Эйнштейна для спонтанных переходов (Vallance Jones, 1974). Как видно из рис. 3, рассчитанные концентрации  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2-4)$  хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Резкое падение  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1)$  по сравнению с экспериментальными значениями объясняется тем, что в данном расчете не учитываются такие эффективные механизмы образования  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1)$ , как возбуждение  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$  авроральными первичными и вторичными электронами, а также обмен энергией атома  $O(^1D)$  с невозбужденной молекулой кислорода.



**Рисунок 3.** Рассчитанные относительные населенности  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-4)$  для высоты 110 км ( $T=250$  К) (сплошная линия) в сравнении с данными (Gattinger and Vallance Jones, 1976) (треугольники) и (Henriksen and Sivjee, 1990) (квадраты).

Аналогично, на основании представленных констант взаимодействия рассчитаны относительные населенности  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-15)$  на высотах 80-110 км с учетом гашения электронного возбуждения в спонтанных излучательных процессах и неупругих столкновениях с составляющими  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O$ . При этом для константы взаимодействия с атомарным кислородом использовалось значение  $k_0=8 \times 10^{-14} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  — согласно (Шефов и др., 2006).

Затем проведено сравнение рассчитанных населенностей с результатами экспериментальных оценок (Slanger et al., 2000) для  $v=1-15$ , выполненных с помощью телескопа Keck I (рис. 4). Сравнение результатов расчетов наглядно демонстрирует, что бимодальное поведение измеренных интенсивностей свечения полос Атмосферной системы, полученное в (Slanger et al., 2000), объясняется особенностями гашения состояний  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-15)$  невозбужденными молекулами кислорода.



**Рисунок 4.** Сравнение рассчитанных населенностей  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-15)$  с результатами экспериментальных оценок (Slanger et al., 2000).

### Заключение

В работе представлены теоретически рассчитанные коэффициенты гашения электронно-возбужденного состояния  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в столкновениях с молекулами  $O_2$  и  $N_2$ . Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными. Данные константы используются для определения колебательных

населенностей электронно-возбужденных уровней синглетного молекулярного кислорода в ночной мезосфере и нижней термосфере Земли.

Выполнены расчёты относительных населенностей синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v)$ , образованного в случае высыпания авроральных электронов и в результате тройных столкновениях с участием двух атомов кислорода. Сравнение рассчитанных населенностей с результатами имеющихся в научной литературе экспериментальных оценок как для возмущенной полярной ионосферы, так и для спокойного ночного свечения Атмосферных полос  $O_2$  дает удовлетворительное согласие. Однако, сравнение эффективности этих двух механизмов образования  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v)$  на высотах ночной мезосферы и нижней термосферы Земли показывает, что колебательные населенности состояния  $b^1\Sigma_g^+$  молекулы  $O_2$  в возмущенной полярной ионосфере и в спокойном ночном свечении могут значительно различаться.

## Литература

- Шефов Н.Н., Семенов А.И., Хомич В.Ю. Излучение верхней атмосферы – индикатор ее структуры и динамики. М.: ГЕОС, 740 с. 2006.
- Bloemink H.I., Copeland R.A., Slanger T.G. Collisional removal of  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v=1,2)$  by  $O_2$ ,  $N_2$ , and  $CO_2$  // J. Chem. Phys., v.109, No.11, p.4237-4245, 1998.
- Cartwright D.C., Trajmar S., Williams W. The excitation of  $O_2$  in auroras // Ann. Geophys., v.28, p.397-401, 1972.
- Deans A.J., Shepherd G.G., Evans W.F.J. A rocket measurements of the  $O_2(b^1\Sigma_g^+-X^3\Sigma_g^-)$  (0-0) atmospheric band in aurora // J. Geophys. Res., v.81, p.6227-6232, 1976.
- Dunlea E.J., Talukdar R.K., Ravishankara A.R. Kinetic studies of the reactions of  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  with several atmospheric molecules // J. Phys. Chem., v.109, No.17, p.3912-3920, 2005.
- Feldman P.D. Auroral excitation of optical emissions of atomic and molecular oxygen // J. Geophys. Res., v.83, p.2511-2516, 1978.
- Gattinger R.L., Vallance Jones A. Observation and interpretation of  $O_2$  1.27- $\mu$  emission enhancements in aurora // J. Geophys. Res., v.78, p.8305-8313, 1973.
- Gattinger R.L., Vallance Jones A. The vibrational development of the  $O_2(b^1\Sigma_g^+-X^3\Sigma_g^-)$  system in auroras // J. Geophys. Res., v.81, No.25, p.4789-4792, 1976.
- Gattinger R.L., Llewellyn E.J., Vallance Jones A. On I(5577 Å) and I(7620 Å) auroral emissions and atomic oxygen densities // Ann. Geophys., v.14, p.687-698, 1996.
- Henriksen K., Sivjee G.G. Auroral vibrational population of the  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v)$  levels // Planet. Space Sci., v.38, No.7, p.835-840, 1990.
- Jones D.B., Campbell L., Bottema M.J., Teubner P.J.O., Cartwright D.C., Newell W.R., Brunger M.J. Electron-driven excitation of  $O_2$  under night-time auroral conditions: Excited state densities and band emissions // Planet. Space Sci., v.54, p.45-59, 2006.
- Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G. Collisional removal of  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v=2,3)$  // J. Chem. Phys., v.116, No.12, p.4877-4885, 2002.
- Kirillov A.S. Electronically excited molecular nitrogen and molecular oxygen in the high-latitude upper atmosphere // Ann. Geophys., v.26, No.5, p.1159-1169, 2008.
- Kirillov A.S. Calculation of rate coefficients for the interaction of singlet and triplet vibrationally excited oxygen // Quantum Electronics, v.42, No.7, p.653-658, 2012.
- Kirillov A.S. The calculations of quenching rate coefficients of  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v)$  in collisions with  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  molecules // Chem. Phys., v.410, p.103-108, 2013.
- Kirillov A.S. Singlet oxygen  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  production at altitudes of the polar ionosphere // Geomagnetism and Aeronomy, v.54, No.4, p.523-529, 2014.
- Kirillov A.S., Belakhovsky V.B. The kinetics of  $O_2$  singlet electronic states in the upper and middle atmosphere during energetic electron precipitation // J. Geophys. Res.: Atmosphere, v.105, e2020JD033177, 2021.
- Llewellyn E.J., Gattinger R.L., Vallance Jones A. On the variability of I(7620 Å)/ I(5577 Å) in low altitude aurora // Ann. Geophys., v.17, p.913-918, 1999.
- McDade I.C., Llewellyn E.J., Harris F.R. A rocket measurement of the  $O_2(b^1\Sigma_g^+-X^3\Sigma_g^-)$  (0-0) atmospheric band in a pulsating aurora // Can. J. Phys., v.63, p.1322-1329, 1985.
- Slanger T.G., Copeland R.A. Energetic oxygen in the upper atmosphere and the laboratory // Chem. Rev., v.103, No.12, p.4731-4765, 2003.
- Slanger T.G., Cosby P.C., Huestis D.L., Osterbrock D.E. Vibrational level distribution of  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v=0-15)$  in the mesosphere and lower thermosphere region // J. Geophys. Res., v.105, No.D16, p.20557-20564, 2000.
- Vallance Jones A. Aurora. Geophys. Astrophys. Monogr. D.Reidel Co. Dordrecht. Netherlands, 301 p., 1974.