

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕЧЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ПОЛОС СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ В ПОЛЯРНОЙ ИОНОСФЕРЕ

Ю.Н. Куликов, А.С. Кириллов

*Полярный геофизический институт, Апатиты, Мурманская область*

### Абстракт

Расчитанные коэффициенты гашения синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$  при неупругих столкновениях с  $O_2$  и  $N_2$  используются для определения колебательных населенностей молекулярного кислорода на высотах полярной ионосферы Земли. Выполнены расчёты относительных населенностей синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$ , образованного в случае высыпания авроральных электронов. Исследуются вклады различных процессов в образование синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$  и свечение Атмосферных полос 762 и 771 нм. Показано, что доминирующий вклад в образование синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu=0,1)$  и свечение полос 762 и 771 нм вносят неупругие столкновения молекул  $O_2$  с авроральными электронами и с метастабильным атомарным кислородом  $O(^1D)$ .

### Введение

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



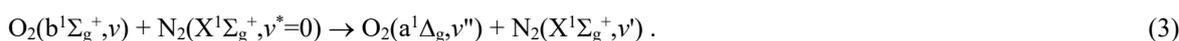
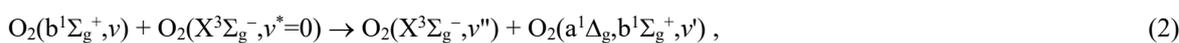
Наиболее интенсивной из Атмосферной системы является полоса 762 нм, обусловленная переходом (1) с  $\nu=0 \rightarrow \nu'=0$ .

Исследованию высотных профилей свечения Атмосферных полос 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; *Deans et al.*, 1976; *Garthinger and Vallance Jones*, 1976; *Feldman*, 1978; *McDade et al.*, 1985; *Garthinger et al.*, 1996; *Llewellyn et al.*, 1999; *Jones et al.*, 2006; *Kirillov and Belakhovsky*, 2021).

Целью настоящей работы является исследование физико-химических процессов формирования возбуждённого состояния  $b^1\Sigma_g^+$  молекулярного кислорода в полярной мезосфере и нижней термосфере Земли на высотах 80-120 км при высыпаниях авроральных электронов. Особое внимание уделяется расчету констант скоростей взаимодействия синглетного кислорода с атмосферными составляющими с  $O_2$  и  $N_2$ , поскольку их использование позволяет оценить квантовые выходы продуктов взаимодействия при неупругих столкновениях.

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

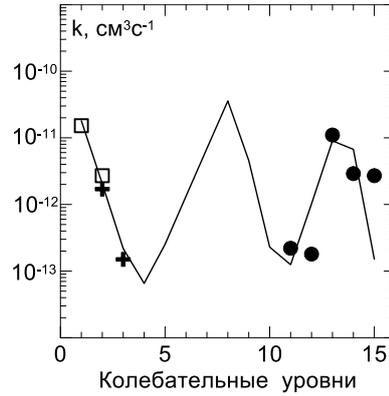
Расчеты констант взаимодействия синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu>0)$  с молекулами  $O_2$  и  $N_2$  был проведен в работах (*Kirillov*, 2012, 2013). В данных работах было показано, что доминирующим каналом гашения является перенос энергии электронного возбуждения на молекулу-мишень с сохранением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



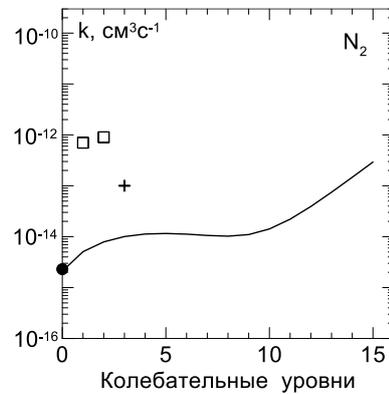
На рис.1 и рис.2 приведены результаты расчетов в работах (*Kirillov*, 2012, 2013) для уровней  $\nu=0-15$  состояния  $b^1\Sigma_g^+$ . Проведено сравнение с результатами имеющихся экспериментальных измерений и получено хорошее согласие для столкновений с молекулами  $O_2$ . Для столкновений  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu=0-15)$  с молекулами азота  $N_2$  расчеты дают хорошее согласие с экспериментальными данными (*Dunlea et al.*, 2005) для  $\nu=0$   $k=2 \times 10^{-15}$   $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ . Для уровней  $\nu=1-3$  наблюдается превышение экспериментальных данных над результатами теоретического расчета. Для столкновений  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu=0)$  с молекулами кислорода  $O_2$  используем константу  $k=4 \times 10^{-17}$   $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  (*Kirillov*, 2012, 2013).

Расчитанные константы используются при моделировании кинетики  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu \geq 0)$ , поскольку позволяют оценить квантовые выходы продуктов взаимодействия при неупругих столкновениях (1) и (2). Это позволяет

учесть особенности релаксации энергии возбуждения синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  при столкновительных процессах.



**Рисунок 1.** Рассчитанные константы (сплошная линия) для  $v=1-15$  процесса (2) сравниваются с экспериментальными данными (Bloemick et al., 1998) (квадраты), (Kalogerakis et al., 2002) (крестики), (Slanger and Copeland, 2003) (круги).

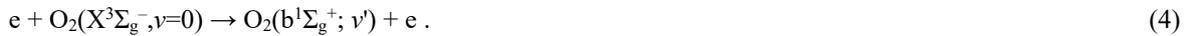


**Рисунок 2.** Рассчитанные константы (сплошная линия) для  $v=1-15$  процесса (3) сравниваются с экспериментальными данными (Bloemick et al., 1998) (квадраты), (Kalogerakis et al., 2002) (крестик), (Dunlea et al., 2005) (кружок).

### Результаты расчётов для высот нижней полярной ионосферы Земли

В настоящих расчетах рассмотрены следующие процессы возбуждения  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$  и свечения Атмосферных полос (1) молекулярного кислорода в нижней полярной ионосфере (80-120 км).

1. Процесс прямого возбуждения синглетного состояния авроральными электронами



2. Процесс возбуждения метастабильного атомарного кислорода  $O(^1D)$  авроральными электронами

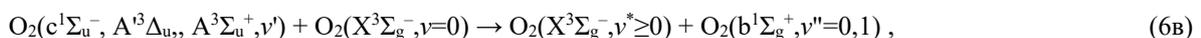
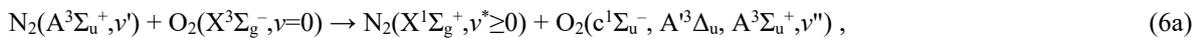


и реакция переноса энергии электронного возбуждения с метастабильного атомарного кислорода  $O(^1D)$  при столкновении с молекулами  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$

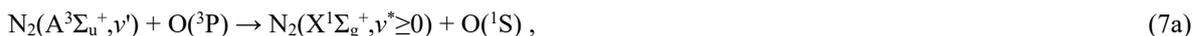


где квантовые выходы  $f(v'=0)=0.2$  и  $f(v'=1)=0.8$ .

3. Процесс переноса энергии электронного возбуждения с метастабильного молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  при столкновении с молекулами кислорода  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  на состояния Герцберга  $c^1\Sigma_u^-, A^1\Sigma_u^-, A^3\Sigma_u^+$  с последующими переходами в состояние  $b^1\Sigma_g^+$  при неупругих молекулярных столкновениях



и при столкновении с атомами кислорода  $O(^3P)$



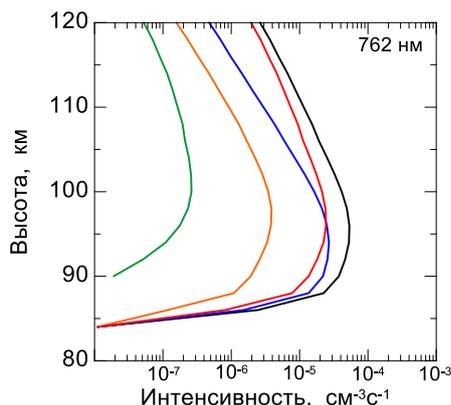
когда происходит возбуждение синглетного состояния  $^1S$  с последующим переходом в состояние  $^1D$  с излучением линии 557.7 нм и возбуждением  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v'=0,1)$  при столкновениях (5б).

4. Процесс возбуждения метастабильного атомарного кислорода  $O(^1S)$  авроральными электронами

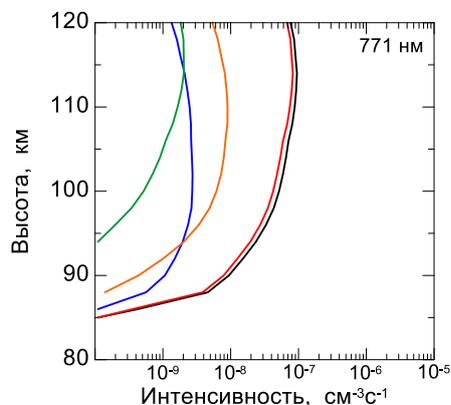


с последующим излучением линии 557.7 нм (процесс (7б)) и возбуждением  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v'=0,1)$  при столкновениях (5б).

На рис.3 и 4 показаны вклады всех четырех процессов в свечение полос 762 нм (переход (1) с  $v'=v''=0$ ) и 771 нм (переход (1) с  $v'=v''=1$ ) при высыпании авроральных электронов с энергиями 40 кэВ. Как видно из представленных рисунков, для обоих колебательных уровней  $v'=0,1$  состояния  $b^1\Sigma_g^+$  значительный вклад в возбуждение вносит процесс (5б) с участием метастабильного атомарного кислорода  $O(^1D)$ . Кроме того, для  $v'=0$  существенный вклад вносит прямое возбуждение авроральными частицами (4). Что касается процессов переноса энергии электронного возбуждения с метастабильного молекулярного азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  (6а-в) и (7а,б), то результаты расчетов не показали значительного вклада в возбуждение  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ . Этот результат расходится с выводами канадских ученых [Gattinger et al., 1996] и [Llewellyn et al., 1999], где утверждалось о доминирующем вкладе процесса (6а-в) в образование  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  на нижних высотах авроральной ионосферы. Авторы тех исследований предполагали, что при взаимодействии (6а-в) происходит перенос энергии возбуждения на молекулу  $O_2$  с последующим образованием  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ . Однако квантово-химические расчеты и экспериментальные данные указывают на то, что при взаимодействии  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v' > 0)$  с  $O_2$  происходит главным образом процесс диссоциации молекулы кислорода, а при взаимодействии  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'=0)$  с  $O_2$  только около половины неупругих взаимодействий приводят к возбуждению состояний Герцберга  $c^1\Sigma_u^-$ ,  $A^1\Delta_u$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  в процессе (6а).



**Рисунок 3.** Рассчитанные объемные интенсивности полосы 762 нм (черная линия). Вклады процессов (4), (5а,б), (6а,7а), (8): синяя, красная, оранжевая и зеленая линии, соответственно.



**Рисунок 4.** Рассчитанные объемные интенсивности полосы 771 нм (черная линия). Вклады процессов аналогично рис.3.

## Заключение

Рассчитанные константы гашения синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v)$  при неупругих столкновениях с  $O_2$  и  $N_2$  были использованы для определения колебательных населенностей молекулярного кислорода на высотах полярной ионосферы Земли. Выполнены расчёты относительных населенностей синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v)$  на высотах 80-120 км, образованного в случае высыпания авроральных электронов. Исследованы вклады различных процессов в образование синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v)$  и свечение Атмосферных полос 762 и 771 нм. Показано, что доминирующий вклад в образование синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+,v=0,1)$  и свечение полос 762 и 771 нм вносят неупругие столкновения молекул  $O_2$  с авроральными электронами и с метастабильным атомарным кислородом  $O(^1D)$ .

## Литература

- 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. 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.
- Jones D.B., Campbell L., Bottema M.J., Teubner P.J.O., Cartwright D.C. et al. 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. 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., 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.