

01;02

Синглетный молекулярный азот в авроральной ионосфере и в условиях лабораторного разряда

© А.С. Кириллов

Полярный геофизический институт Кольского научного центра РАН,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия
e-mail: kirillov@pgia.ru

(Поступило в Редакцию 22 сентября 2010 г. В окончательной редакции 18 апреля 2011 г.)

На основании предложенной модели электронной кинетики синглетных состояний N_2 проведен расчет заселенностей колебательных уровней состояний $(a')^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $w^1\Delta_u$ молекулярного азота для условий ионосферы Земли во время вторжения в атмосферу высокоэнергичных авроральных электронов. Впервые показано, что распределение заселенностей колебательных уровней $v = 0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ в авроральной ионосфере, а также для условий лабораторного разряда незначительно изменяется с ростом атмосферного давления. Аналогичные расчеты в атмосфере чистого азота указывают на значительный рост относительных заселенностей для нижних колебательных уровней $v = 0-2$ с ростом давления.

Введение

Полосы системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда молекулярного азота N_2 являются наиболее ярко выраженными в ультрафиолетовой (УФ) области свечения авроральной ионосферы и дневной атмосферы Земли [1]. Излучение фотонов данной системы происходит в результате спонтанных переходов с электронно-возбужденного состояния $a^1\Pi_g$ на основное состояние $X^1\Sigma_g^+$. Измерения интенсивностей УФ-полос молекулярного азота в авроральной ионосфере и в условиях свечения дневной атмосферы проводились с ракет [2–4], спутников [5,6], Шаттлов [7,8].

Как показали теоретические исследования электронной кинетики синглетного молекулярного азота на высотах авроральной ионосферы [9–11], для корректного расчета заселенностей колебательных уровней состояния $a^1\Pi_g$, ответственного за свечение полос Лаймана–Бирджа–Хопфилда, необходимо учитывать переходы между нечетными (ungerade) состояниями $(a')^1\Sigma_u^-$, $w^1\Delta_u$ и четным (gerade) состоянием $a^1\Pi_g$. При этом в работах [9,10] учитывались только спонтанные излучательные переходы, а в работе [11] были также учтены квазирезонансные по энергии переходы во время молекулярных столкновений. В дальнейшем один из авторов [11] продолжил подобные исследования УФ-свечения неба Земли в условиях освещения солнечным излучением и образования фотоэлектронов в атмосфере [12], аналогично учитывая $(a')^1\Sigma_u^- \leftrightarrow a^1\Pi_g$ - и $w^1\Delta_u \leftrightarrow a^1\Pi_g$ -переходы при неупругих столкновениях.

Однако, на наш взгляд, модель электронной кинетики синглетного азота, представленная в работах [11,12] при расчете заселенностей колебательных уровней синглетных состояний N_2 для различных высот авроральной ионосферы и атмосферы, освещенной солнечным излучением, страдает рядом недостатков и требует некоторых изменений, чтобы быть универсальной для подобных аэрономических и лабораторных исследований в

смеси азота и кислорода. Во-первых, все переходы между синглетными состояниями во время молекулярных столкновений $N_2^* - N_2$ предполагались внутримолекулярными, хотя в [13] было показано, что для многих колебательных уровней этих состояний необходимо учитывать межмолекулярные переносы электронного возбуждения. При этом расчеты коэффициентов гашения электронного возбуждения для синглетных состояний в [13] показали удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Во-вторых, авторы [11] предположили, что 1/3 столкновений $N_2((a')^1\Sigma_u^-)$, $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(w^1\Delta_u)$ с молекулярным кислородом O_2 приводит к переносу электронного возбуждения между синглетными состояниями, ссылаясь на результаты только одной работы [14], выполненной для триплетного состояния $A^3\Sigma_u^+$. Однако расчеты коэффициентов электронного гашения при столкновениях $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2$, выполненные в работах [15,16], показали, что для колебательных уровней $v > 0$ состояния $A^3\Sigma_u^+$ межмолекулярный перенос энергии с последующей диссоциацией молекулы кислорода является доминирующим механизмом гашения $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$. Лишь для нулевого колебательного уровня $v = 0$ эффективен перенос энергии на состояния Герцберга молекулярного кислорода. Кроме того, последующие измерения квантовых выходов продуктов взаимодействия $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-2) + O_2$ в [17] подтвердили высокую эффективность канала образования атомов кислорода, причем полученные авторами работы [17] значения концентраций $[O]$ в 3 раза превышали возможные значения, что указывало на вклад других состояний в процессы диссоциации O_2 во время эксперимента.

Поэтому можно предположить, что в случае столкновения синглетного молекулярного азота с молекулой кислорода практически вся энергия переходит в энергию диссоциации O_2 , а внутримолекулярные переходы учитываются аналогично столкновениям с N_2 . Интересен тот факт, что одновременные экспериментальные из-

мерения констант гашения синглетного молекулярного азота $N_2(a^1\Pi_g, v=0)$ при столкновениях с молекулами азота и кислорода в [18] показали, что O_2 более чем на порядок эффективнее в процессах гашения, нежели азот. И кроме того, расчет потенциальных кривых в [19,20] для различных состояний молекулы O_2 указал на наличие многих термов, соответствующих отталкиванию атомов, поэтому возбуждение их неизбежно приведет к диссоциации молекулы.

Наконец, авторы в работе [11] предположили, что атомарный кислород на порядок эффективнее молекулярного кислорода в процессах переноса электронного возбуждения между синглетными состояниями во время столкновений. Свое предположение они основывали на том экспериментальном факте, что скорости гашения $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O$, измеренные в [21,22], на порядок выше скоростей гашения $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2$. Однако известно, что атомарный кислород эффективно химически реагирует даже с колебательно-возбужденной молекулой $N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 11)$ [23–25], образуя окись азота и атом N, причем данная реакция может вносить значительный вклад в инфракрасное свечение NO в авроральной ионосфере [26] во время развития пучково-плазменной неустойчивости [27]. При этом именно высокая скорость химической реакции инициирует повышенное инфракрасное свечение в тонких слоях авроральной ионосферы на высотах порядка 120 km [26,27]. Поэтому, на наш взгляд, говорить об очень высоких скоростях внутримолекулярных переходов у синглетного азота при столкновении с атомом кислорода преждевременно.

Основной целью настоящей работы является расчет заселенностей колебательных уровней синглетных состояний $(a')^1\Sigma_u^-(v=0-17)$, $a^1\Pi_g(v=0-6)$, $w^1\Delta_u(v=0-13)$ в ионосфере Земли во время вторжения в атмосферу высокоэнергичных авроральных электронов, а также для условий лабораторного разряда. При этом в качестве коэффициентов скоростей гашения состояний $(a')^1\Sigma_u^-, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u$ при столкновениях с молекулами N_2 воспользуемся рассчитанными в работе [13] константами, где учитывались как внутримолекулярные, так и межмолекулярные процессы переноса энергии электронного возбуждения при неупругих молекулярных столкновениях.

Метод расчета

Основными составляющими верхней атмосферы Земли на уровне ионосферы являются атомы кислорода O, молекулы азота N_2 и кислорода O_2 . Поэтому при исследовании кинетики синглетного азота на высотах авроральной ионосферы необходимы данные о скоростях гашения молекул $N_2((a')^1\Sigma_u^-)$, $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(w^1\Delta_u)$ при столкновениях с N_2 , O_2 , O. Для процессов гашения синглетного азота молекулами N_2 воспользуемся результатами расчетов коэффициентов в работе [13] (вариант 2 в указанной работе), для столкновений с атомами и мо-

лекулами кислорода используем имеющиеся в научной литературе экспериментальные данные.

Лабораторные измерения констант гашения $N_2(a^1\Pi_g, v=0$ и 1) молекулами N_2 , O_2 и атомами O были проведены не так давно в работах [28,29]. Эти измерения показали, что гашение синглетного состояния $a^1\Pi_g$ молекулами O_2 и атомами O происходит в 15 и 50 раз быстрее, чем молекулами N_2 , т.е. константы гашения равны $5 \cdot 10^{-10}$ и $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ соответственно. Этот результат для молекул O_2 хорошо согласуется с данными работы [18] ($4.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$), где измерялись скорости гашения $N_2(a^1\Pi_g, v=0)$ различными молекулами. Как уже ранее указывалось, столь значительное превышение констант для молекул O_2 над константами для молекул N_2 , по-видимому, объясняется высокой эффективностью процесса диссоциации молекулярного кислорода при столкновении с синглетным азотом. Перенос энергии электронного возбуждения с N_2 на O_2 приводит к переходу молекулы O_2 в континуум Герцберга или Шумана–Рунге, а также в состояния, соответствующие отталкиванию атомов и последующей диссоциации молекулы [19,20]. Это позволяет нам предположить, что столкновения электронно-возбужденного синглетного азота с молекулой O_2 преимущественно приводят к диссоциации молекулярного кислорода. Этот вид утверждается тем, что константа гашения синглетного азота атомами кислорода, измеренная в [28,29], в 2.5 раза меньше, предложенной авторами [11].

Для столкновений $N_2(a')^1\Sigma_u, v=0 + O_2$ измерения в работах [30,31] дали значения константы гашения равными $2.8 \cdot 10^{-11}$ и $3.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ соответственно. Эти значения на порядок меньше скоростей гашения состояния $a^1\Pi_g$. Столь значительная разница в константах гашения для двух синглетных состояний с близкими значениями энергии возможно связана с различными каналами возбуждения молекулы O_2 и должна быть предметом отдельного исследования. Остается также неясным зависимость констант гашения молекулой O_2 от колебательного уровня для синглетных состояний азота.

Исходя из приведенных значений лабораторных экспериментов, в настоящих расчетах по аналогии с моделью из работы [11] примем, что коэффициенты гашения всех рассматриваемых колебательных уровней состояний $(a')^1\Sigma_u^-, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u$ атомами кислорода равны $k_O^{a'} = k_O^a = k_O^w = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$. Для столкновений с молекулами кислорода примем $k_{O_2}^{a'} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ и $k_{O_2}^a = k_{O_2}^w = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$. Для столкновений с атомами кислорода предположим, что происходит либо перенос энергии возбуждения на атом O, либо эффективно протекает химическая реакция с образованием окиси азота, аналогично тому как взаимодействует колебательно-возбужденный азот $N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 11)$ с атомами O [23–25]. Большие значения константы взаимодействия $N_2(a^1\Pi_g, v=0, 1)$ с атомами кислорода, измеренные в [28,29], возможно, указывают на высокую

эффективность электронной энергии синглетных состояний в преодолении активационного барьера химической реакции [25]. Поэтому возможно предположить высокую скорость химического взаимодействия.

Таким образом, при расчете концентраций колебательных уровней синглетных состояний $(a')^1\Sigma_u^-, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u$ воспользуемся решением следующих уравнений баланса:

$$Q^{a'} q_v^{a'} + \sum_{v'} A_{v'v}^{aa'} N_{v'}^a + \sum_{v'} k_{vv'}^{**aa'} ([N_2] + [O_2] + [O]) N_{v'}^a + \sum_{Y=a',a,w;v'} k_{vv'}^{*Ya'} [N_2] N_{v'}^Y = \left\{ \sum_{v'} A_{vv'}^{a'a} + A_v^{a'X} + \sum_{v'} k_{vv'}^{**a'a} ([N_2] + [O_2] + [O]) + \sum_{Y=a',a,w;v'} k_{vv'}^{*a'Y} [N_2] + k_{O_2}^{a'} [O_2] + k_O^{a'} [O] \right\} N_{v'}^{a'} \quad (1a)$$

$$Q^a q_v^a + \sum_{Y=a',w;v'} A_{v'v}^{Ya} N_{v'}^Y + \sum_{Y=a',w;v'} k_{vv'}^{**Ya} ([N_2] + [O_2] + [O]) N_{v'}^Y + \sum_{Y=a',a,w;v'} k_{vv'}^{*Ya} [N_2] N_{v'}^Y = \left\{ \sum_{Y=a',w;v'} A_{vv'}^{aY} + A_v^{aX} + \sum_{Y=a',w;v'} k_{vv'}^{**aY} ([N_2] + [O_2] + [O]) + \sum_{Y=a',a,w;v'} k_{vv'}^{*aY} [N_2] + k_{O_2}^a [O_2] + k_O^a [O] \right\} N_{v'}^a \quad (16)$$

$$Q^w q_v^w + \sum_{v'} A_{v'v}^{aw} N_{v'}^a + \sum_{v'} k_{vv'}^{**aw} ([N_2] + [O_2] + [O]) N_{v'}^a + \sum_{Y=a',a,w;v'} k_{vv'}^{*Yw} [N_2] N_{v'}^Y = \left\{ \sum_{v'} A_{vv'}^{wa} + \sum_{v'} k_{vv'}^{**wa} ([N_2] + [O_2] + [O]) + \sum_{Y=a',a,w;v'} k_{vv'}^{*wY} [N_2] + k_{O_2}^w [O_2] + k_O^w [O] \right\} N_{v'}^w \quad (1b)$$

где Q^Y обозначает скорость возбуждения состояния Y авроральными электронами (в $cm^{-3}s^{-1}$); q_v^Y — фактор Франка–Кондона для перехода $X^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow Y, v$; $A_{vv'}^{YZ}$ — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучательного перехода $Y, v \rightarrow Z, v'$; $k_{vv'}^{*YZ}$ и $k_{vv'}^{**YZ}$ — коэффициенты скоростей межмолекулярных и внутримолекулярных процессов переноса энергии с потерей Y, v и образованием Z, v' соответственно; $[N_2], [O_2], [O]$ — концентрации атмосферных составляющих. Здесь мы

Таблица 1. Значения констант $k_v^{**a'a}$ для внутримолекулярных и $k_v^{*a'a'}$, $k_v^{*a'a}$, $k_v^{*a'w}$ для межмолекулярных процессов переноса энергии электронного возбуждения с состояния $(a')^1\Sigma_u^-$ (в cm^3/s)

v	$k_v^{**a'a}$	$k_v^{*a'a'}$	$k_v^{*a'a}$	$k_v^{*a'w}$
1	$3.7 \cdot 10^{-11}$	—	$5.2 \cdot 10^{-14}$	—
2	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$9.0 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$	—
3	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$6.4 \cdot 10^{-12}$	$4.6 \cdot 10^{-15}$
4	$2.4 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-14}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	$6.8 \cdot 10^{-14}$
5	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$4.9 \cdot 10^{-14}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$4.2 \cdot 10^{-13}$
6	$1.7 \cdot 10^{-13}$	$8.8 \cdot 10^{-14}$	$1.7 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$
7	$3.5 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^{-13}$	$1.9 \cdot 10^{-12}$	$5.4 \cdot 10^{-12}$
8	$6.4 \cdot 10^{-13}$	$4.8 \cdot 10^{-14}$	$6.0 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
9	$8.1 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$3.2 \cdot 10^{-12}$
10	$3.8 \cdot 10^{-13}$	$3.1 \cdot 10^{-13}$	$3.1 \cdot 10^{-12}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$
11	$3.2 \cdot 10^{-13}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$
12	$5.3 \cdot 10^{-12}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$5.7 \cdot 10^{-12}$
13	$5.0 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$
14	$2.7 \cdot 10^{-12}$	$8.7 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$
15	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$9.2 \cdot 10^{-13}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$
16	$4.3 \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$	$8.0 \cdot 10^{-13}$
17	$2.8 \cdot 10^{-13}$	$9.2 \cdot 10^{-13}$	$8.7 \cdot 10^{-13}$	$3.8 \cdot 10^{-13}$

Таблица 2. Значения констант $k_v^{**aa'}$, k_v^{**aw} для внутримолекулярных и $k_v^{*aa'}$, k_v^{*aa} , k_v^{*aw} для межмолекулярных процессов переноса энергии электронного возбуждения с состояния $a^1\Pi_g$ (в cm^3/s)

v	$k_v^{**aa'}$	k_v^{**qw}	$k_v^{*aa'}$	k_v^{*aa}	k_v^{*aw}
0	$1.1 \cdot 10^{-11}$	—	$7.2 \cdot 10^{-15}$	—	—
1	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$8.2 \cdot 10^{-16}$	$4.6 \cdot 10^{-13}$	$3.4 \cdot 10^{-15}$	—
2	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$4.5 \cdot 10^{-12}$	$8.1 \cdot 10^{-15}$	$1.6 \cdot 10^{-13}$
3	$3.8 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$5.8 \cdot 10^{-12}$	$4.5 \cdot 10^{-13}$	$6.0 \cdot 10^{-13}$
4	$7.3 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$5.1 \cdot 10^{-12}$	$2.8 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
5	$3.5 \cdot 10^{-13}$	$3.1 \cdot 10^{-11}$	$3.1 \cdot 10^{-12}$	$3.7 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$
6	$3.2 \cdot 10^{-13}$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$	$8.0 \cdot 10^{-13}$	$4.6 \cdot 10^{-12}$
7	$9.3 \cdot 10^{-13}$	$2.7 \cdot 10^{-11}$	$2.8 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$9.7 \cdot 10^{-12}$
8	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$7.5 \cdot 10^{-12}$	$5.6 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
9	$8.8 \cdot 10^{-13}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$6.9 \cdot 10^{-12}$	$5.6 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
10	$4.4 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-11}$	$4.4 \cdot 10^{-12}$	$7.8 \cdot 10^{-13}$	$9.3 \cdot 10^{-12}$
11	$8.1 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$6.9 \cdot 10^{-12}$
12	$8.7 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	$1.7 \cdot 10^{-12}$	$5.2 \cdot 10^{-12}$
13	$7.3 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	$5.3 \cdot 10^{-12}$	$6.3 \cdot 10^{-12}$
14	$5.2 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$2.6 \cdot 10^{-12}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$8.3 \cdot 10^{-12}$

предполагаем, что скорость внутримолекулярных процессов переноса электронного возбуждения не зависит от того, с молекулами N_2, O_2 или атомами O происходит столкновение. Поэтому сумма концентраций $[N_2] + [O_2] + [O]$ включена в уравнения (1a)–(1b) для вклада внутримолекулярных процессов.

Используемые при расчетах значения констант $k_v^{**a'a}$, $k_v^{*a'a'}$, $k_v^{*a'a}$, $k_v^{*a'w}$ для внутримолекулярных и межмолекулярных процессов в уравнении (1a) приведены в табл. 1. Здесь k_v^{**YZ} и k_v^{*YZ} подразумевают сум-

Таблица 3. Значения констант k_v^{**wa} для внутримолекулярных и $k_v^{*wa'}$, k_v^{*wa} , k_v^{*ww} для межмолекулярных процессов переноса энергии электронного возбуждения с состояния $w^1\Delta_u$ (в cm^3/s)

v	k_v^{**wa}	$k_v^{*wa'}$	k_v^{*wa}	k_v^{*ww}
0	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$4.2 \cdot 10^{-14}$	$5.9 \cdot 10^{-14}$	—
1	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$	—
2	$1.9 \cdot 10^{-12}$	$6.0 \cdot 10^{-13}$	$6.7 \cdot 10^{-12}$	$2.3 \cdot 10^{-15}$
3	$2.3 \cdot 10^{-12}$	$9.6 \cdot 10^{-13}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$6.1 \cdot 10^{-14}$
4	$3.0 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$4.7 \cdot 10^{-14}$
5	$3.9 \cdot 10^{-12}$	$6.7 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$8.2 \cdot 10^{-14}$
6	$4.9 \cdot 10^{-12}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	$3.6 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-13}$
7	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$
8	$6.2 \cdot 10^{-12}$	$5.5 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$8.0 \cdot 10^{-14}$
9	$6.1 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$4.7 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
10	$5.2 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{-12}$
11	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$1.7 \cdot 10^{-12}$	$6.5 \cdot 10^{-13}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$
12	$2.2 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
13	$8.1 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-12}$	$2.4 \cdot 10^{-12}$

му $k_{vv'}^{**YZ}$ и $k_{vv'}^{*YZ}$ по квантовому числу v' . Подобные коэффициенты для состояний $a^1\Pi_g$ и $w^1\Delta_u$, используемые в уравнениях (16) и (1в), приведены в табл. 2 и 3. Все константы в табл. 1–3 приведены в cm^3s^{-1} . Коэффициенты Эйнштейна для переходов $(a')^1\Sigma_u^- \leftrightarrow a^1\Pi_g$, $a^1\Pi_g \leftrightarrow w^1\Delta_u$ и $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, а также факторы Франка–Кондона для переходов $X^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow (a')^1\Sigma_u^-, v$; $X^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow a^1\Pi_g, v$; $X^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow w^1\Delta_u, v$ берутся согласно [32]. Для коэффициентов Эйнштейна перехода $(a')^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ воспользуемся результатами измерений времени жизни $(a')^1\Sigma_u^-, v=0$ в работах [33] и [30], где были получены значения 17 и 23 ms соответственно. Поэтому в расчетах положим $A^{a'X} = 50 \text{ s}^{-1}$ для всех колебательных уровней состояния $(a')^1\Sigma_u^-$. Для состояния $w^1\Delta_u$ нет подобных оценок вероятностей перехода на нижнее состояние $X^1\Sigma_g^+$. Однако даже если предположить, что они имеют значения такого же порядка, что и $A^{a'X}$, то они практически никак не скажутся в кинетике этого состояния, поскольку вероятности спонтанных излучательных переходов на состояние $a^1\Pi_g$ для всех рассматриваемых колебательных уровней имеют значения в пределах $10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$. Поэтому мы не учитываем переходы на состояние $X^1\Sigma_g^+$ в уравнении (1в).

Результаты расчета и их обсуждение

При расчете скоростей возбуждения Q^Y синглетных состояний молекулы N_2 авроральными электронами можно использовать метод „энергетических цен“, предложенный в работах [34,35]. Согласно результатам [34], $Q^{a'} : Q^a : Q^w = 0.28 : 1 : 0.31$, авторы [35] дают практически такое же соотношение $0.28 : 1 : 0.29$.

В работах [9,11] было использовано другое соотношение $Q^{a'} : Q^a : Q^w = 0.63 : 1 : 0.12$, полученное в [9] на основании анализа спектров вторичных электронов в ионосфере, образованных в результате процессов ионизации атмосферных нейтральных составляющих высокоэнергичными авроральными электронами. Как показали наши расчеты заселенностей колебательных уровней состояния $a^1\Pi_g$, в обоих случаях (используем скорости возбуждения согласно [34,35] или [9,11]) получается практически одно и то же распределение, несмотря на то, что во втором случае вклад каскадных процессов с состояния $(a')^1\Sigma_u^-$ значительно больше. Объясняется это тем фактом, что пропорциональность в заселенностях колебательных уровней состояния $a^1\Pi_g$ сохраняется при росте скоростей каскадных процессов с других синглетных состояний. Поэтому в настоящих расчетах воспользуемся соотношением скоростей электронного возбуждения, использованным в работах [9,11].

На рис. 1 результаты расчета заселенностей колебательных уровней $v=0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ в авроральной ионосфере сравниваются с результатами расчетов [9–11] и экспериментальными оценками [4,36]. Аналогично работе [11], нормировка делается на заселенность четвертого колебательного уровня, т.е. полагаем $[\text{N}_2(a^1\Pi_g, v=4)] = 1$. Результаты представлены только для 7 уровней этого состояния, поскольку для $v \geq 7$ высока скорость процессов диссоциации молекулы $\text{N}_2(a^1\Pi_g, v)$ [37]. При численном решении уравнений (16) учет этих процессов достигается использованием значительно больших значений вероятности диссоциации в правой части этого уравнения для $v \geq 7$.

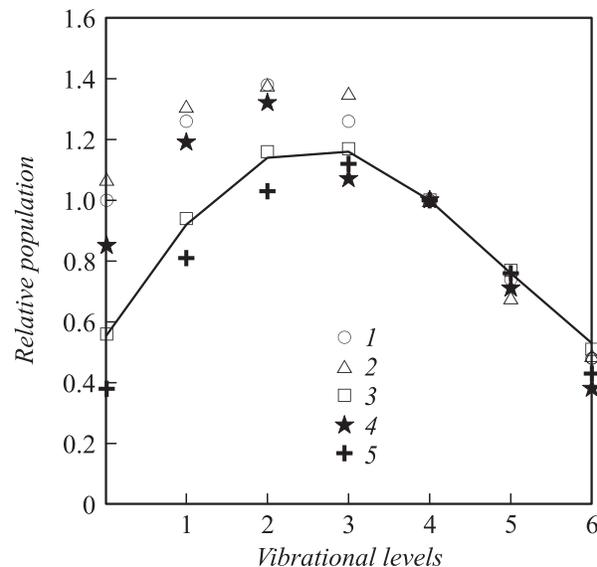


Рис. 1. Сравнение рассчитанных заселенностей колебательных уровней $v=0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ в авроральной ионосфере при концентрациях $[\text{N}_2]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{O}] \rightarrow 0$ (сплошная линия) с результатами работ [9] (1), [10] (2), [11] (3) и экспериментальными оценками из [4] (4), [36] (5).

Расчет заселенностей сделан для случая, когда учитывались только процессы возбуждения авроральными электронами и спонтанные излучательные переходы между синглетными состояниями, т.е. при $[N_2], [O_2], [O] \rightarrow 0$. Этот случай относится к высоким слоям ионосферы (выше 150 km), т.е. когда столкновительными процессами можно пренебречь. Заселенности, рассчитанные в [9,10], также были приведены для подобной ситуации, т.е. без учета влияния молекулярного азота. Данные из [11] аналогично взяты для случая $[N_2], [O_2], [O] \rightarrow 0$ (рис. 4 из работы [11]).

Экспериментальные оценки [4] были получены по усредненным данным от 16 сканов, записанных УФ-спектрометром в диапазоне 167.5–207.5 nm с ракеты НАСА, запущенной в область аврорального свечения с ракетного полигона Форт Черчилль (Канада) 28 марта 1980 г. (максимальная высота подъема ракеты — 198 km). Авторы [4] описывают, что во время подъема и спуска ракеты направление поля зрения спектрометра менялось. Заселенности, представленные в [36], были получены на основании анализа спектральных измерений в УФ-диапазоне 118–152 nm с ракеты НАСА, запущенной в дугу интенсивного аврорального свечения над Фортом Черчилль 29 марта 1978 г. (максимальная высота подъема ракеты — 186 km) [3]. В той же работе использовались усредненные сканы для интервала высот 160–180 km.

Как видно из приведенного рисунка, рассчитанные нами заселенности состояния $a^1\Pi_g$ отлично согласуются с результатами работы [11]. Подобное согласие легко объясняется использованием одинаковых скоростей возбуждения синглетных состояний и одинаковых коэффициентов Эйнштейна. Однако значения $[N_2(a^1\Pi_g, v)]/[N_2(a^1\Pi_g, v=4)]$ из работ [9,10] для $v=0-3$ значительно превосходят результаты настоящей работы и [11], а также экспериментальные оценки [36]. В указанных работах использовались менее точные значения коэффициентов Эйнштейна для спонтанных переходов между состояниями N_2 , что, возможно, сказалось на завышенных значениях заселенностей нижних уровней. Также обращает на себя внимание хорошее согласие настоящих расчетов и расчетов из [11] с экспериментальными данными [36], полученными по сканам для высот, где можно пренебречь молекулярными столкновениями.

На рис. 2 результаты настоящих расчетов заселенностей колебательных уровней $v=0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ в авроральной ионосфере для высот 130 km ($[N_2] = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2] = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $[O] = 4.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) и 104 km ($[N_2] = 4.7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2] = 9.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $[O] = 3.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) сравниваются с результатами расчетов [11] для тех же высот и экспериментальными оценками [4,36]. Для указанных высот авторами [11] были учтены столкновительные процессы. Рассчитанные нами заселенности по-прежнему демонстрируют хорошее согласие с резуль-

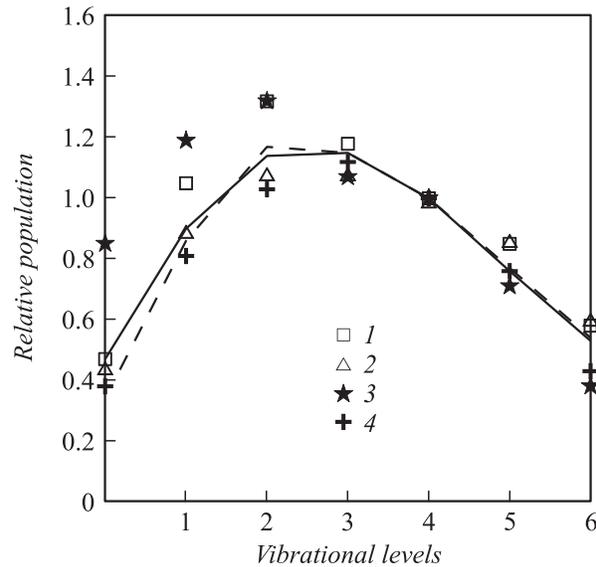


Рис. 2. Сравнение рассчитанных заселенностей колебательных уровней $v=0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ в авроральной ионосфере для высот 130 и 104 km (сплошная и штриховая линии соответственно) с расчетами [11] для высот 130 и 104 km (1 и 2 соответственно). Экспериментальные оценки — [4] (3), [36] (4).

татами [36], т.е. заметного влияния столкновительных процессов на заселенности колебательных уровней состояния $a^1\Pi_g$ в авроральной ионосфере нами не обнаружено. Однако авторы [11] для высоты 130 km получили повышенные значения заселенностей для уровней $v=1$ и 2, а для высоты 104 km, где роль столкновений еще больше возрастает, достигнуто хорошее согласие с настоящими расчетами и данными [36].

Чтобы выяснить влияние роста концентраций атмосферных составляющих на распределение $[N_2(a^1\Pi_g, v)]$ в настоящей модели электронной кинетики синглетного молекулярного азота, аналогичные расчеты были выполнены для высот 100 km ($[N_2] = 8.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2] = 2.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $[O] = 4.0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), 80 km ($[N_2] = 2.9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2] = 7.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[O] = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) и 48 km ($[N_2] = 2.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2] = 7.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[O] = 0 \text{ cm}^{-3}$). Высота 100 km соответствует максимуму энерговыделения вторгающихся в атмосферу авроральных электронов с достаточно высокими энергиями порядка 20 keV [38]. Что касается высоты 48 km, то авроральные частицы не могут достигнуть данной высоты. Поскольку уменьшение концентраций в атмосфере на порядок происходит приблизительно через 16 km, то давление на высотах 80 и 48 km соответствует $\sim 10^{-5}$ и $\sim 10^{-3}$ от приземного давления или ~ 1 и ~ 100 Pa. Подобные оценки для этих высот можно рассматривать аналогом расчетов для лабораторного разряда в воздухе при пониженных давлениях. Например, авторы [34] рассчитывали деградационные спектры электронов и скорости

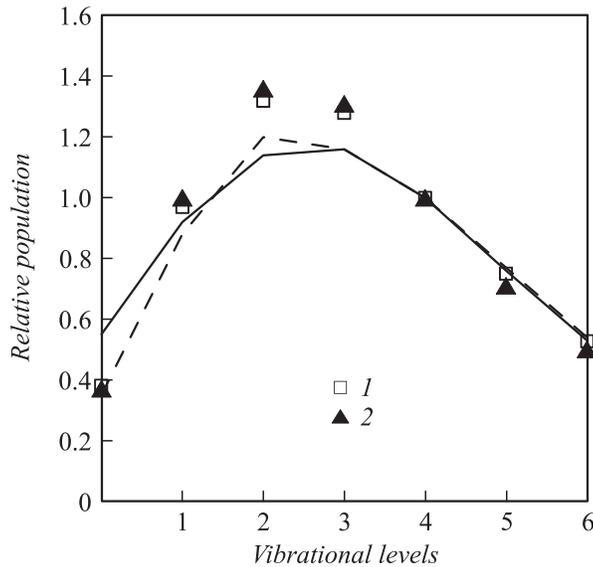


Рис. 3. Рассчитанные заселенности колебательных уровней $v = 0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ для различных высот атмосферы: при $[\text{N}_2]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{O}] \rightarrow 0$ — сплошная линия; для высот 100, 80, 48 km — штриховая линия, 1, 2 соответственно.

возбуждения различных электронных состояний азота при прохождении высокоэнергичных электронов через воздух или азот. Кроме того, расчеты для этих высот можно использовать для условий спрайтов (sprites) и голубых джетов (blue jets) во время разрядов между грозным облаком и нижней ионосферой [39–41].

На рис. 3 приведены результаты расчетов для этих трех высот и для случая $[\text{N}_2]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{O}] \rightarrow 0$. Как видно из данного рисунка, значительный рост концентраций молекулярных составляющих в общем принципиально не изменил распределение относительных заселенностей колебательных уровней $v = 0-6$ состояния $a^1\Pi_g$. Незначительный относительный рост заселенностей уровней $v = 2$ и 3 по отношению к четвертому уровню с ростом давления можно рассматривать как уменьшение заселенности последнего по отношению к первым. Эти малые изменения в распределении $[\text{N}_2(a^1\Pi_g, v = 0-6)]/[\text{N}_2(a^1\Pi_g, v = 4)]$ говорят о том, что относительные интенсивности полос системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда мало меняются в условиях ионосферы или лабораторного разряда с увеличением плотности атмосферы.

Что касается расхождения экспериментальных результатов для уровней $v = 0-2$, полученных в [4], с настоящими расчетами на рис. 1 и 2, то оно может объясняться как возможными недостатками настоящей модели, так и особенностями анализа экспериментальных данных. Авторы [4] указывают, что при построении синтетического спектра в качестве реперных использовались полосы 192.8 и 194.5 nm системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда (3.10) и (4.11), т.е. обусловленные переходами с уровней $v = 3, 4$ состояния $a^1\Pi_g$ на уровни $v = 10, 11$ состояния

$X^1\Sigma_g^+$. Эти две полосы имеют достаточно высокую интенсивность свечения и не перекрываются с другими полосами систем Лаймана–Бирджа–Хопфилда и Вегарда–Каплана (переход $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) молекулярного азота. Для полос, которые обусловлены переходами со второго колебательного уровня $v = 2$ состояния $a^1\Pi_g$, оказывается, что либо их интенсивность значительно меньше, либо происходит перекрывание с другими полосами (см. рис. 1 в [4]). Заселенности уровней $v = 0, 1$ оценивались уже после того, как были рассчитаны заселенности $v = 2-6$, при этом пренебрегалось вкладом полос системы Вегарда–Каплана, что могло привести к некоторому завышению рассчитанных значений.

Если оценивать результаты спектральных измерений в [36], то они проводились в более коротковолновом диапазоне УФ-свечения авроральной ионосферы (118–152 nm). В этом диапазоне полностью отсутствуют полосы Вегарда–Каплана N_2 , а присутствуют только атомарные линии, вклад которых в спектр гораздо легче учесть, нежели структуру молекулярных полос.

Аналогичные расчеты были проведены нами для атмосферы чистого азота. На рис. 4 приведены рассчитанные концентрации $[\text{N}_2(a^1\Pi_g, v)]$ для случаев $[\text{N}_2] = 0, 2.7 \cdot 10^{14}, 2.7 \cdot 10^{15}, 2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, т.е. давлениях порядка 0, 1, 10, 100 Па. Результаты расчетов наглядно показывают рост относительных заселенностей первых трех уровней $v = 0-2$ по сравнению с другими уровнями. Это указывает на то, что в чистом азоте столкновительные процессы с ростом концентрации N_2 приводят к перераспределению заселенностей колебательных уровней состояния $a^1\Pi_g$, что неизбежно скажется на изменении относительных интенсивностей

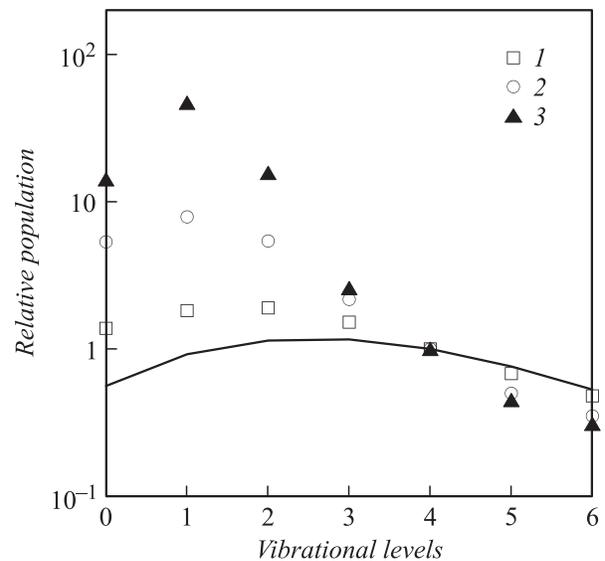


Рис. 4. Рассчитанные заселенности колебательных уровней $v = 0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ в чистом азоте при различных давлениях: 0, 1, 10, 100 Па — сплошная линия, 1, 2, 3 соответственно.

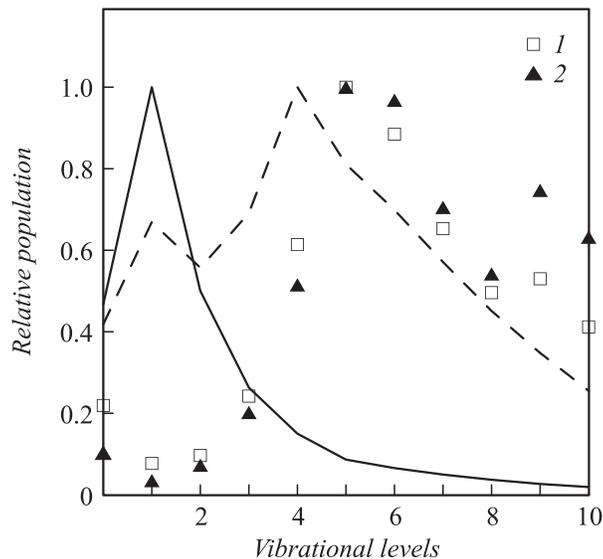


Рис. 5. Рассчитанные заселенности колебательных уровней $v = 0-10$ состояния $(a')^1\Sigma_u^-$ для различных высот атмосферы: при $[\text{N}_2]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{O}] \rightarrow 0$ — сплошная линия, для высот 100, 80, 48 km — штриховая линия, 1, 2 соответственно.

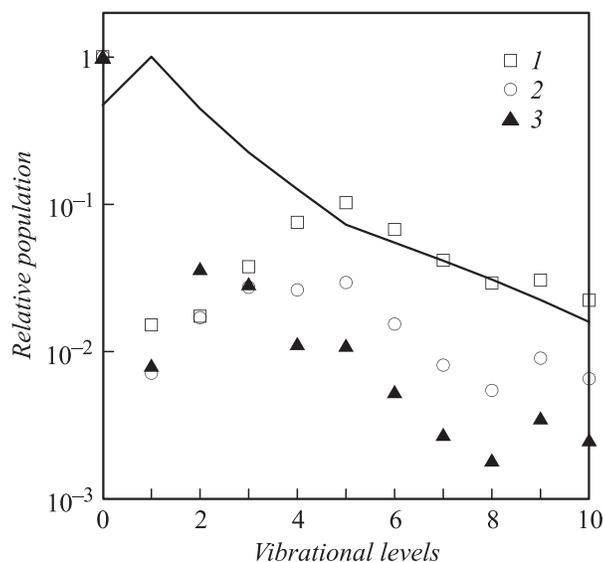


Рис. 6. Рассчитанные заселенности колебательных уровней $v = 0-10$ состояния $(a')^1\Sigma_u^-$ в чистом азоте при различных давлениях: 0, 1, 10, 100 Pa — сплошная линия, 1, 2, 3 соответственно.

полос системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда с увеличением плотности атмосферы N_2 .

На рис. 5 и 6 аналогично рис. 3 и 4 приводятся рассчитанные концентрации для состояния $[\text{N}_2[(a')^1\Sigma_u^-, v]]$. В отличие от состояния $a^1\Pi_g$ здесь нормировка сделана на заселенность уровня, имеющую максимальное значение. Как видно из приведенных рисунков, и в воздухе, и в чистом азоте распределение заселенностей данного состояния значительно изменяется с ростом давления.

Заключение

Проведены расчеты заселенностей колебательных уровней $v = 0-6$ состояния $a^1\Pi_g$ в авроральной ионосфере и для условий лабораторного разряда, которые показали, что кривая незначительно изменяется с ростом атмосферного давления. Связано это с тем фактом, что в воздухе доминирующим агентом в процессах гашения является молекулярный кислород (а в ионосфере еще и атомарный кислород), который служит стабилизатором данного распределения заселенностей. Этот результат указывает на приблизительное постоянство соотношения интенсивностей эмиссий полос системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда молекулярного азота N_2 в воздухе при различных атмосферных давлениях. Совсем другая картина наблюдается в чистом азоте. Рост давления приводит к тому, что электронное возбуждение в основном сосредоточивается на нижних колебательных уровнях $v = 0-2$. В результате с увеличением давления должно происходить изменение в соотношениях интенсивностей эмиссий полос системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда в случае, когда концентрации молекулярного азота намного превосходят концентрации других примесей.

Возможно, что этот факт может быть использован при диагностике атмосфер планет и их спутников, атмосфера которых состоит в основном из молекул азота. Соотношение интенсивности полос системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда при вторжении в атмосферу высокоэнергичных частиц (скажем, например, из солнечного ветра) будет зависеть как от соотношения концентраций других примесей с концентрацией N_2 , так и от энергии вторгающихся в атмосферу частиц.

Работа поддержана программой президиума РАН № 4, программой ОФН „Плазменные процессы в солнечной системе“, грантом РФФИ № 09-02-91002-АФН.

Список литературы

- [1] Meier R.R. // Space Sci. Rev. 1991. Vol. 58. N 1. P. 1–185.
- [2] Meier R.R., Strickland D.J., Feldman P.D. et al. // J. Geophys. Res. 1980. Vol. 85. N A5. P. 2177–2184.
- [3] Feldman P.D., Gentieu E.P. // J. Geophys. Res. 1982. Vol. 87. N A4. P. 2453–2458.
- [4] Eastes R.W., Sharp W.E. // J. Geophys. Res. 1987. Vol. 92. N A9. P. 10 095–10 100.
- [5] Prinz D.K., Meier R.R. // J. Geophys. Res. 1971. Vol. 76. N. P. 6146–6158.
- [6] Huffman R.E., LeBlanc F.J., Larrabee J.C. et al. // J. Geophys. Res. 1980. Vol. 85. N A5. P. 2201–2215.
- [7] Torr M.R., Torr D.G., Chang T. et al. // J. Geophys. Res. 1994. N A11. P. 21 397–21 407.
- [8] Budzien S.A., Feldman P.D., Conway R.R. // J. Geophys. Res. 1994. Vol. 99. N A12. P. 23 275–23 287.
- [9] Cartwright D.C. // J. Geophys. Res. 1978. Vol. 83. N A2. P. 517–531.

- [10] *Dashkevich Z.V., Sergienko T.I., Ivanov V.E.* // Planet. Space Sci. 1993. Vol. 41. N 1. P. 81–87.
- [11] *Eastes R.W., Dentamaro A.V.* // J. Geophys. Res. 1996. Vol. 101. N A12. P. 26 931–26 940.
- [12] *Eastes R.W.* // J. Geophys. Res. 2000. Vol. 105. N A8. P. 18 557–18 573.
- [13] *Кириллов А.С.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 12. С. 43–47.
- [14] *Iannuzzi M.P., Jeffries J.B., Kaufman F.* // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 87. N 6. P. 570–574.
- [15] *Kirillov A.S.* // Ann. Geophys. 2008. Vol. 26. N 5. P. 1149–1157.
- [16] *Kirillov A.S.* // Am. Geophys. 2010. Vol. 28. N 1. P. 181–192.
- [17] *Fraser M.E., Piper L.G.* // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. N 3. P. 1107–1111.
- [18] *Marinelli W.J., Kessler W.J., Green B.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 4. P. 2167–2173.
- [19] *Saxon R.P., Liu B.* // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 67. N 12. P. 5432–5441.
- [20] *Klotz R., Peyerimhoff S.D.* // Molec. Phys. 1986. Vol. 57. N 3. P. 573–594.
- [21] *Piper L.G.* // J. Chem. Phys. Vol. 77. N 5. P. 2373–2377.
- [22] *Thomas J.M., Kaufman F.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 6. P. 2900–2903.
- [23] *Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. Вып. 6. С. 346–351.
- [24] *Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А. и др.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 4. С. 705–715.
- [25] *Русанов В.Д., Фридман А.А.* Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 416 с.
- [26] *Kirillov A.S., Aladjev G.A.* // Adv. Space Res. 1995. Vol. 16. N 1. P. 105–108.
- [27] *Мишин Е.В., Телегин В.А.* // Геомагнетизм и аэронавигация. 1989. Т. 29. № 1. С. 1–14.
- [28] *Gudipati M.S., Copeland R.A., Ginter M.L.* // EOS Trans. AGU. 2002. Vol. 83. N 19. P. S236.
- [29] *Khachatryan A., Wouters E.R., Gudipati M.S. et al.* // EOS Trans. AGU. 2003. Vol. 84. N 46. P. F1149–F1150.
- [30] *Piper L.G.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. N 3. P. 1625–1629.
- [31] *Umemoto H., Oku M., Iwai T.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 22. P. 10 006–10 011.
- [32] *Gilmore F.R., Laher R.R., Espy P.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. Vol. 21. N 5. P. 1005–1107.
- [33] *Gasassa M.P., Golde M.F.* // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 60. N 2. P. 281–285.
- [34] *Коновалов В.П., Сон Э.Е.* // Химия плазмы. 1987. Вып. 14. С. 194–227.
- [35] *Sergienko T.I., Ivanov V.E.* // Ann. Geophys. 1993. Vol. 11. N 8. P. 717–727.
- [36] *Meier R.R., Conway R.R., Feldman P.D. et al.* // J. Geophys. Res. 1982. Vol. 87. N A4. P. 2444–2452.
- [37] *Van der Kamp A.B., Siebbeles L.D.A., van der Zande W.J. et al.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. N 11. P. 9271–9279.
- [38] *Germany G.A., Torr M.R., Richards P.G. et al.* // J. Geophys. Res. 1990. Vol. 95. N A6. P. 7725–7733.
- [39] *Pasko V.P., Stanley M.A., Mathews J.D. et al.* // Nature. 2002. Vol. 416. N 6877. P. 152–154.
- [40] *Liu N., Pasko V.P.* // Geophys. Res. Lett. 2005. Vol. 32. N 5. L05 104.
- [41] *Pasko V.P.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2007. Vol. 16. N 1. P. S13–S29.