

01;02

Расчет коэффициентов скоростей гашения электронно-возбужденного синглетного молекулярного азота

© 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 квантово-химических приближений проведен расчет констант гашения синглетных состояний $(a')^{(1)}\Sigma_u^-(v=1-17)$, $a^{(1)}\Pi_g(v=0-14)$, $w^{(1)}\Delta_u(v=0-13)$ молекулярного азота при столкновении с молекулой N_2 . Впервые показано, что для данных состояний важны как внутримолекулярные, так и межмолекулярные процессы переноса электронного возбуждения. Сравнение рассчитанных констант с имеющимися экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласие.

Введение

Синглетные электронно-возбужденные состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$, $a^{(1)}\Pi_g^-$ и $w^{(1)}\Delta_u$ молекулы азота образуются из основного состояния $X^{(1)}\Sigma_g^+$ при электронном переходе $3\sigma \rightarrow \pi_g$ в случае состояния $(a)^{(1)}\Pi_g$ и при переходе $\pi_u \rightarrow \pi_g$ в случае состояний $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ и $w^{(1)}\Delta_u$. Различие последних двух состояний состоит в том, что состояние $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ имеет число π -электронов с положительной и отрицательной проекциями орбитального момента, а $w^{(1)}\Delta_u$ — нечетное [1].

Между колебательными уровнями нечетных (ungerade) $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$, $w^{(1)}\Delta_u$ и четного (gerade) $a^{(1)}\Pi_g$ -состояний эффективно протекают спонтанные излучательные переходы, так как они являются дипольно-разрешенными. Энергии колебательных уровней всех трех состояний имеют близкие значения, поэтому испускаемые фотоны в основном располагаются в инфракрасном диапазоне спектра [2]. Кроме этого, молекула $N_2(a^{(1)}\Pi_g)$ излучает ультрафиолетовые полосы системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда, обусловленные электронными переходами $a^{(1)}\Pi_g, v \rightarrow X^{(1)}\Sigma_g^+, v'$.

Полосы N_2 системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда являются наиболее ярко выраженными в ультрафиолетовой (УФ) области свечения авроральной ионосферы Земли [3,4]. Более того, анализ спектрометрических наблюдений на Вояджере в работе [5] указывает на то, что данная система полос является характеристикой для свечения атмосфер Тритона и Титана (спутники Нептуна и Сатурна соответственно), содержащих главным образом молекулы азота.

Исследования колебательной кинетики молекул азота на стадиях горения и послесвечения импульсного разряда [6] указывают на необходимость учета синглетных электронно-возбужденных состояний при численном описании плазмохимических процессов. Также в работах [7–9] показано, что молекулы $N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-)$ и $N_2(a^{(1)}\Pi_g)$ играют особую роль в электронной кинетике, розовом послесвечении и процессах ионизации молекулярного азота в условиях лабораторного разряда.

УФ-свечение полос системы Лаймана–Бирджа–Хопфилда молекулярного азота также наблюдается в спрайтах [10,11]. Авторы работ [10,11] указывают на то, что интенсивности этих полос значительно превосходят интенсивности полос первой отрицательной системы иона молекулярного азота N_2^+ (переход $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^{(2)}\Sigma_g^+$), чего нельзя сказать об авроральной ионосфере [12]. Кроме того, остается до сих пор неясной роль синглетного молекулярного азота $N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, v=0)$ в образовании триплетного состояния $N_2(B^3\Pi_g)$ во время разряда между грозowymi облаками и ионосферой. Несмотря на то что традиционно предполагается полный перенос энергии электронного возбуждения с синглетного $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ на триплетное $B^3\Pi_g$ -состояние во время неупругих столкновений на высотах средней атмосферы [13], автор работы [14] полагает, что дополнительное образование триплетного молекулярного азота в спрайтах происходит с участием электронно-возбужденного O_2 , а непосредственный перенос с состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ не столь эффективен.

Основной целью настоящей работы является теоретический расчет коэффициентов скоростей гашения синглетных состояний азота $(a')^{(1)}\Sigma_u^-(v=1-17)$, $a^{(1)}\Pi_g(v=0-14)$, $w^{(1)}\Delta_u(v=0-13)$ при столкновении с молекулой N_2 . Рассчитанные константы могут быть использованы для расчета колебательной заселенности указанных состояний молекулы азота в условиях авроральной ионосферы, свечения атмосфер планет и их спутников, лабораторного разряда, спрайтов и т.п.

Метод расчета

В работах [15] и [16] было предложено рассматривать любой неупругий процесс гашения какого-либо электронно-возбужденного состояния как совокупность квазирезонансных по энергии процессов переноса электронного возбуждения как внутри изначально возбужденной молекулы, так и на молекулу, с которой происходит столкновение. С учетом данного перехода при расчете коэффициентов скоростей гашения

электронно-возбужденного синглетного молекулярного азота $N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, v)$, $N_2(a^{(1)}\Pi_g, v)$, $N_2(w^{(1)}\Delta_u, v)$ во время столкновений с молекулой N_2 рассмотрим следующие процессы внутримолекулярного и межмолекулярного переносов электронного возбуждения:

$$N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, v) + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(a^{(1)}\Pi_g, v') + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0), \quad (1a)$$

$$N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, v) + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, a^{(1)}\Pi_g, w^{(1)}\Delta_u, v'), \quad (16)$$

$$N_2(a^{(1)}\Pi_g, v) + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, w^{(1)}\Delta_u, v') + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0), \quad (2a)$$

$$N_2(a^{(1)}\Pi_g, v) + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, a^{(1)}\Pi_g, w^{(1)}\Delta_u, v'), \quad (26)$$

$$N_2(w^{(1)}\Delta_u, v) + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(a^{(1)}\Pi_g, v') + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0), \quad (3a)$$

$$N_2(w^{(1)}\Delta_u, v) + N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, a^{(1)}\Pi_g, w^{(1)}\Delta_u, v'). \quad (36)$$

Аналитические выражения для коэффициентов скоростей каждого из упомянутых процессов, основанные на приближениях Ландау–Зинера (LZ) и Розена–Зинера (RZ), были представлены в работах [15,16]

$$k = k_{LZ}q_{vv'}, \quad (4a)$$

$$k = k_{LZ}q_{vv''}q_{0v'}, \quad (46)$$

$$k = k_{RZ}q_{vv'} \quad (5a)$$

$$k = k_{RZ}q_{vv''}q_{0v'}, \quad (56)$$

где $q_{v,v'}$, $q_{vv''}$, $q_{0v'}$ — факторы перекрытия ядерных волновых функций между рассматриваемыми состояниями (факторы Франка–Кондона) для переходов $Y, v \rightarrow Z, v'$, $Y, v \rightarrow X^{(1)}\Sigma_g^+$, v'' , $X^{(1)}\Sigma_g^+$, $v = 0 \rightarrow Z, v'$ ($Y, Z = (a')^{(1)}\Sigma_u^-, a^{(1)}\Pi_g, w^{(1)}\Delta_u$) соответственно, а амплитудные множители k_{LZ} и k_{RZ} рассчитывались следующим образом:

$$k_{LZ} = k_0 \left(1 + \frac{|\Delta E|}{\beta} \right) \exp \left(-\frac{|\Delta E|}{\beta} + \frac{\Delta E}{2k_B T} \right), \quad (6)$$

$$k_{RZ} = k_0 \exp \left(\frac{-|\Delta E|}{\gamma} + \frac{\Delta E}{2k_B T} \right). \quad (7)$$

Выражения (4a) и (5a) используются для внутримолекулярных процессов, а (46) и (56) — для межмолекулярных процессов. Здесь факторы $\beta = 134 \text{ см}^{-1}$, $\gamma = 106 \text{ см}^{-1}$ берутся в соответствии с оценками [16] для переходов между триплетными состояниями, ΔE — дефект резонанса по энергии, k_B и T — постоянная Больцмана и температура. Для нормировочного

множителя k_0 учитывалось вырождение начального и конечного состояний (g_i и g), т.е. $k_0 \propto g_f/g_i$. Так, $g = 1$ для состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ и $g = 2$ для состояний $a^{(1)}\Pi_g$, $w^{(1)}\Delta_u$. Учет факторов Франка–Кондона приводит к тому, что из всего многообразия возможных переходов существенный вклад вносят только те, для которых данные факторы не принимают малых значений.

Синглетные состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$, $w^{(1)}\Delta_u$ имеют электронную конфигурацию $1\sigma_g^{(2)}1\sigma_u^{(2)}2\sigma_g^{(2)}2\sigma_u^{(2)}1\pi_u^{(3)}3\sigma_g^{(2)}1\pi_g$, аналогичную конфигурации триплетных состояний $A^{(3)}\Sigma_u^+$, $W_u^{(3)}$, а у состояний $a^{(1)}\Pi_g$ и $B^{(3)}\Pi_g$ также одна и та же электронная конфигурация $1\sigma_g^{(2)}1\sigma_u^{(2)}2\sigma_g^{(2)}2\sigma_u^{(2)}1\pi_u^{(4)}3\sigma_g1\pi_g$ [17]. Расчеты аналогичных констант для триплетных состояний молекулярного азота в работе [16] основывались на экспериментальных данных работы [18], где отмечалось принципиальное различие сечений неупругих процессов для электронных переходов $\sigma_g \rightarrow \pi_u$ и $\pi_u \rightarrow \sigma_g$. Поэтому по аналогии с расчетами констант гашения для триплетных состояний в работе [16] в одном из вариантов настоящих расчетов используем формулы (4a), (46) для констант процессов (1a), (16), (3a), (36) при $\Delta E > 0$ и для констант процессов (2a), (26) при $\Delta E < 0$. В противном случае воспользуемся формулами (5a), (56).

Данный метод расчета констант гашения для различных состояний молекул N_2 и O_2 был использован в работах [16,19,20], где было получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Здесь следует отметить результаты [19], где было показано, что межмолекулярные процессы переноса электронного возбуждения очень важны в электронной кинетике молекул N_2 и O_2 . Для состояний $A^{(3)}\Sigma_u^+$ у молекулы N_2 и $a^{(1)}\Delta_g$, $b^{(1)}\Sigma_g^+$ у молекулы O_2 они являются доминирующими, а это означает, что при таких процессах происходит перераспределение энергии возбуждения между сталкивающимися молекулами. Особенно интересно в этом плане ведет себя синглетный кислород $O_2(a^{(1)}\Delta_g, v > 0)$ и $O_2(b^{(1)}\Sigma_g^+, v > 0)$, который при неупругом столкновении с невозбужденной молекулой O_2 главным образом передает электронное возбуждение, образуя молекулы $O_2(a^{(1)}\Delta_g, v = 0)$ и $O_2(b^{(1)}\Sigma_g^+, v = 0)$, а изначально возбужденная молекула трансформируется в $O_2(X^{(3)}\Sigma_g^-, v'' > 0)$, причем колебательная энергия состояния $X^{(3)}\Sigma_g^-$ приблизительно равна колебательной энергии синглетных состояний $a^{(1)}\Delta_g$ или $b^{(1)}\Sigma_g^+$. Поэтому при исследовании электронной кинетики молекул азота и кислорода в различных средах необходимо учитывать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные процессы, а предположение о доминировании квазирезонансных по энергии переходов только внутри одной молекулы при неупругих молекулярных столкновениях может привести к существенным ошибкам при расчете заселенности колебательных уровней электронно-возбужденных состояний молекул.

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными

На рис. 1 и 2 рассчитанные коэффициенты гашения электронного возбуждения для состояний $a^{(1)}\Pi_g$ и $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ сравниваются с экспериментальными данными [21–27], имеющимися в научной литературе. Расчет проводился для двух вариантов. Как уже было сказано, в первом варианте по аналогии с триплетными состояниями для экзотермических $(a')^{(1)}\Sigma_u^- \rightarrow a^{(1)}\Pi_g$ и эндотермических $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow (a')^{(1)}\Sigma_u^-$, $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow w^{(1)}\Delta_u$ процессов переноса энергии использовались формулы (4а), (4б), (6), а для эндотермических $(a')^{(1)}\Sigma_u^- \rightarrow a^{(1)}\Pi_g$ и экзотермических $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow (a')^{(1)}\Sigma_u^-$ и $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow w^{(1)}\Delta_u$ процессов использовались формулы (5а), (5б), (7). При этом, например, нормировочный множитель для перехода $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow w^{(1)}\Delta_u$ брался в 3 раза меньше подобного множителя для перехода $B^{(3)}\Pi_g \rightarrow w^{(3)}\Delta_u$ (полученного в работе [16]), поскольку вырождение триплетных уровней в 3 раза больше, чем у синглетов. То есть в первом варианте $k_0 = 3.44 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Во втором варианте формулы (4а), (4б), (6) использовались для экзотермических $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow (a')^{(1)}\Sigma_u^-$, $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow w^{(1)}\Delta_u$ и эндотермических $(a')^{(1)}\Sigma_u^- \rightarrow a^{(1)}\Pi_g$ процессов, (5а), (5б), (7) — для экзотермических $(a')^{(1)}\Sigma_u^- \rightarrow a^{(1)}\Pi_g$ и эндотермических $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow (a')^{(1)}\Sigma_u^-$, $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow w^{(1)}\Delta_u$ процессов, а нормировочный множитель для перехода $a^{(1)}\Pi_g \rightarrow w^{(1)}\Delta_u$ брался равным подобному множителю для перехода $B^{(3)}\Pi_g \rightarrow w^{(3)}\Delta_u$ (т.е. $k_0 = 10.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) для получения лучшего согласия рассчитанных значений с экспериментальными оценками.

Кроме того, для колебательных уровней $v = 0$ и 1 состояния $a^{(1)}\Pi_g$ в работах [21–23] эксперименталь-

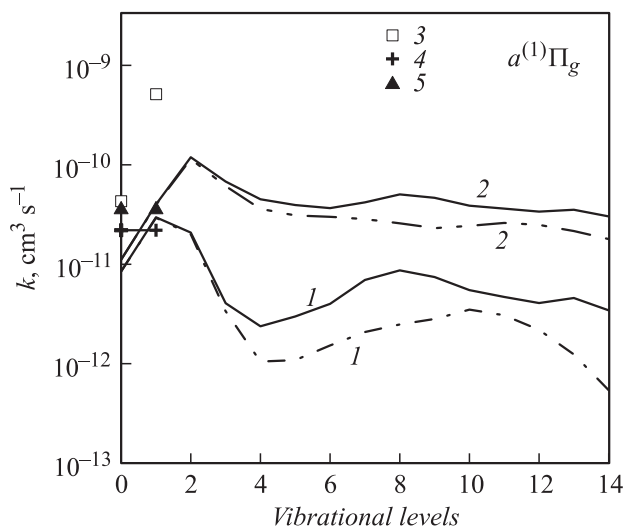


Рис. 1. Рассчитанные для двух вариантов коэффициенты (сплошные линии 1 и 2) и экспериментальные данные из [21–23] (3), [24] (4), [25] (5) для процессов гашения электронного возбуждения при столкновениях $N_2(a^{(1)}\Pi_g, v) + N_2$. Рассчитанный вклад внутримолекулярного переноса электронного возбуждения — штрихпунктирные линии 1 и 2.

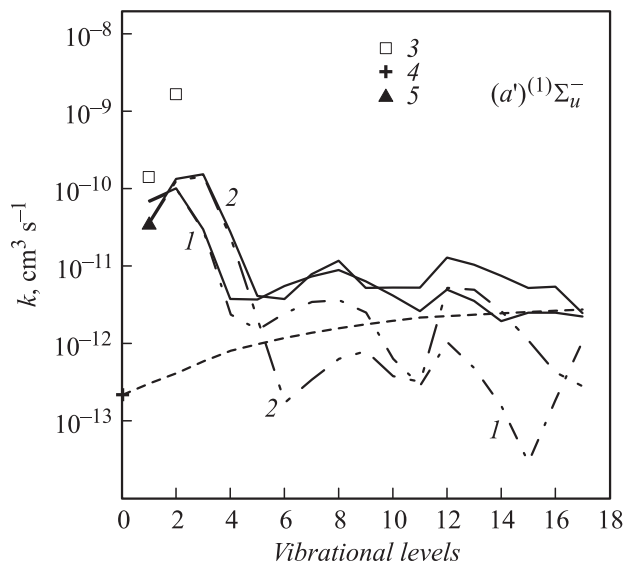


Рис. 2. Рассчитанные для двух вариантов коэффициенты (сплошные линии 1 и 2) и экспериментальные данные из [21–23] (3), из [26] (4), из [27] (5) для процессов гашения электронного возбуждения при столкновениях $N_2((a')^{(1)}\Sigma_u^-, v) + N_2$. Рассчитанный вклад внутримолекулярного переноса электронного возбуждения — штрихпунктирные линии 1 и 2. Аппроксимация из [28] — штриховая линия.

но оценивались парциальные значения коэффициентов гашения с возбуждением близко расположенных по энергии колебательных уровней состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$. Так, для уровня $v = 0$ состояния $a^{(1)}\Pi_g$ измерялись константы $k_{0 \rightarrow 0}$ и $k_{0 \rightarrow 1}$, соответствующие возбуждению у состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ колебательных уровней $v' = 0$ и 1 соответственно, а для $v' = 1$ измерялись константы $k_{1 \rightarrow 1}$ и $k_{1 \rightarrow 2}$, соответствующие возбуждению уровней $v' = 1$ и 2 соответственно. В табл. 1 приведены результаты работ [21–23], настоящих расчетов для двух вариантов и значения полных коэффициентов гашения для уровней $v = 0$ и 1 состояния $a^{(1)}\Pi_g$ согласно измерениям [24,25]. Аналогичные оценки коэффициентов гашения для переходов $(a')^{(1)}\Sigma_u^-(v = 1) \rightarrow a^{(1)}\Pi_g(v' = 0)$ и $(a')^{(1)}\Sigma_u^-(v = 2) \rightarrow a^{(1)}\Pi_g(v' = 1)$ были проведены в работах [21–23] на основании принципа детального равновесия. В табл. 2 коэффициенты $k_{1 \rightarrow 0}$ и $k_{2 \rightarrow 1}$, измеренные экспериментально в [21–23,27], сравниваются с результатами настоящих расчетов для двух вариантов.

Как видно из рис. 1 и приведенных в табл. 1 данных, рассчитанные для обоих вариантов константы $k_{v=0}$ и $k_{v=1}$ удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Однако для рассчитанных коэффициентов $k_{0 \rightarrow 0}$ и $k_{1 \rightarrow 1}$ наблюдается резкое расхождение с результатами экспериментов [21–23] в первом варианте. Так, рассчитанные отношения $\frac{k_{0 \rightarrow 1}}{k_{0 \rightarrow 0}}$ и $\frac{k_{1 \rightarrow 2}}{k_{1 \rightarrow 1}}$ на три порядка превосходят экспериментальные оценки, в то время как во втором варианте наблюдается хорошее согласие. Это согласие, возможно, указывает на то, что при экзотермических $\pi_u \rightarrow \sigma_g$ -переходах в молекуле N_2 происходит пересечение потенциальных кривых, поэто-

Таблица 1. Коэффициенты гашения колебательных уровней $v = 0$ и 1 состояния $a^{(1)}\Pi_g$

Источник	$k_{0 \rightarrow 1}, \text{cm}^3/\text{s}$	$k_{0 \rightarrow 0}, \text{cm}^3/\text{s}$	$\frac{k_{0 \rightarrow 1}}{k_{0 \rightarrow 0}}$	$k_{v=0}, \text{cm}^3/\text{s}$	$k_{1 \rightarrow 2}, \text{cm}^3/\text{s}$	$k_{1 \rightarrow 1}, \text{cm}^3/\text{s}$	$\frac{k_{0 \rightarrow 1}}{k_{0 \rightarrow 0}}$	$k_{v=1}, \text{cm}^3/\text{s}$
[21,23]	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$	0.65	$4.3 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—
[22,23]	—	—	—	—	$4.9 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-11}$	19	$5.1 \cdot 10^{-10}$
Расчет по варианту 1	$8.5 \cdot 10^{-12}$	$2.2 \cdot 10^{-14}$	405	$8.5 \cdot 10^{-12}$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-15}$	15000	$3.0 \cdot 10^{-11}$
Расчет по варианту 2	$4.5 \cdot 10^{-12}$	$6.7 \cdot 10^{-12}$	0.67	$1.1 \cdot 10^{-11}$	$3.9 \cdot 10^{-11}$	$8.2 \cdot 10^{-13}$	48	$4.0 \cdot 10^{-11}$
[24]	—	—	—	$2.2 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	$2.2 \cdot 10^{-11}$
[25]	—	—	—	$3.5 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	$3.5 \cdot 10^{-11}$

Таблица 2. Коэффициенты гашения колебательных уровней $v = 1$ и 2 состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$

Источник	$k_{1 \rightarrow 0}, \text{cm}^3/\text{s}$	$k_{2 \rightarrow 1}, \text{cm}^3/\text{s}$
[21,23]	$1.43 \cdot 10^{-10}$	—
[22,23]	—	$1.64 \cdot 10^{-9}$
Расчет по варианту 1	$7.0 \cdot 10^{-11}$	$1.01 \cdot 10^{-10}$
Расчет по варианту 2	$3.7 \cdot 10^{-11}$	$1.33 \cdot 10^{-10}$
[27]	$3.5 \cdot 10^{-11}$	—

му при расчете констант для подобных процессов надо использовать вероятности, основанные на приближении Ландау–Зинера [15]. Но этот факт находится в противоречии с выводами [18] и аналогичными расчетами констант в [16] для триплетных состояний. Поэтому в дальнейших подобных расчетах необходимо будет сделать акцент на исследовании особенностей поведения потенциальных кривых для состояний различной электронной конфигурации молекулы азота.

Как видно из рис. 2 и табл. 2, для состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ также наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных коэффициентов с экспериментальными значениями. Обращает на себя внимание тот факт, что абсолютные значения измеренных в [21–23] констант значительно превышают результаты других экспериментов [24,25,27] и рассчитанные коэффициенты. Для описания полученных экспериментальных результатов в [21–23] использовалась двухэкспоненциальная модель распада состояний $a^{(1)}\Pi_g (v = 0, 1)$ при столкновительных процессах (формулы (16) в [21] и (1) в [23]). Возможно, что при оценке кривой распада были получены завышенные значения коэффициентов $k_{0 \rightarrow 0}$ и $k_{1 \rightarrow 1}$ в указанных работах, что сказалось на абсолютных величинах рассмотренных коэффициентов.

На рис. 1 и 2 приведены также рассчитанные вклады внутримолекулярного переноса электронного возбуждения (процессы (1a), (2a)). Результаты расчетов указывают на то, что для нижайших колебательных уровней обоих состояний доминирующими каналами гашения являются квазирезонансные по энергии возбуждения внутримолекулярные переходы: для состояния $a^{(1)}\Pi_g$ — переходы на состояние $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$, для состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ — наоборот. Лишь с ростом значения колебательного уровня увеличивается вклад межмолекулярных процессов переноса энергии электронного возбуждения.

молекулярных процессов переноса энергии электронного возбуждения.

Кроме рассчитанных и экспериментальных значений на рис. 2 приведена кривая коэффициента гашения состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$, предложенная в работе [28]. Эти значения были получены автором простой нормировкой имевшихся к тому времени констант для триплетного состояния $B^{(3)}\Pi_g$ на единственное значение для $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$, $v = 0$, экспериментально измеренное в [26]. Предложенные константы неоднократно использовались в геофизической литературе при исследовании кинетики синглетных состояний молекулярного азота в атмосфере. Как видно из рис. 2, значения коэффициентов гашения из работы [28] сильно расходятся с результатами настоящего расчета и экспериментальными данными [21–23,27] для колебательных уровней $v = 1$ и 2.

Результаты расчета коэффициентов гашения и вклада внутримолекулярных процессов в это гашение для состояния $w^{(1)}\Delta_u$ приведены на рис. 3 для обоих вариантов. Как видно из этого рисунка, во втором варианте вклад межмолекулярных процессов (3b) значителен для всего рассмотренного диапазона значений колебательных

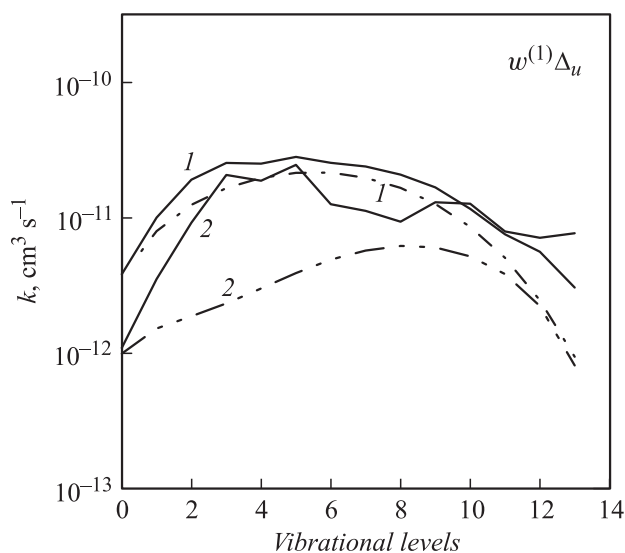


Рис. 3. Рассчитанные для двух вариантов коэффициенты (сплошные линии 1 и 2) для процессов гашения электронного возбуждения при столкновениях $\text{N}_2(w^{(1)}\Delta_u, v) + \text{N}_2$. Рассчитанный вклад внутримолекулярного переноса электронного возбуждения — штрихпунктирные линии 1 и 2.

уровней и при исследовании кинетики синглетных состояний азота должен быть учтен.

Заключение

В настоящей работе на основании аналитических выражений из работ [15,16] проведен расчет констант гашения синглетных состояний молекулярного азота $(a')^{(1)}\Sigma_u^-(v=1-17)$, $a^{(1)}\Pi_g(v=0-14)$, $w^{(1)}\Delta_u(v=0-13)$ при столкновении с молекулой N_2 для двух вариантов. Сравнение рассчитанных констант для колебательных уровней $v=1$ и 2 состояния $(a')^{(1)}\Sigma_u^-$ и уровней $v=0, 1$ состояния $a^{(1)}\Pi_g$ с имеющимися экспериментальными данными [21–25,27] показало удовлетворительное согласие в обоих случаях. Однако рассчитанные отношения $\frac{k_{0 \rightarrow 1}}{k_{0 \rightarrow 0}}$ и $\frac{k_{1 \rightarrow 2}}{k_{1 \rightarrow 1}}$ для состояния $a^{(1)}\Pi_g$ дали лучшее согласие с имеющимися экспериментальными данными во втором случае, когда для экзотермических переходов $\pi_u \rightarrow \sigma_g$ в молекуле N_3 использовались формулы (4а), (4б), (6), основанные на приближении Ландау–Зинера [15,16].

При расчетах было впервые показано, что в гашении всех трех синглетных состояний важны как внутримолекулярные (1а), (2а), (3а), так и межмолекулярные процессы переноса электронного возбуждения (1б), (2б), (3б). Этот факт указывает на то, что при исследовании кинетики синглетных состояний молекулярного азота в авроральной иносфере, лабораторном разряде, спрайтах и других подобных возмущениях в атмосфере необходимо учитывать не только квазирезонансные по энергии переходы между этими состояниями (как это делалось в работе [29] для условий авроральной ионосферы), но и переходы со значительными потерями энергии с образованием колебательных квантов основного состояния $X^{(1)}\Sigma_g^+$ (см. процессы (1б), (2б), (3б)). В свою очередь такие межмолекулярные переходы могут оказаться важными в колебательной кинетике молекулярного азота в авроральной ионосфере, поскольку в работах [30,31] уже было показано, что каскадные процессы с триплетных состояний важны при исследовании кинетики $N_2(X^{(1)}\Sigma_g^+, v)$.

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

Список литературы

- [1] Слэтер Д. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965. 306 с.
- [2] Gilmore F.R., Laher R.R., Espy P.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. Vol. 21. N 5. P. 1005–1107.
- [3] Meier R.R. // Space Science Reviews. 1991. Vol. 58. N 1. P. 1–185.
- [4] Eastes R.W., Sharp W.E. // J. Geophys. Res. 1987. Vol. 92. N A9. P. 10 095–10 100.
- [5] Strobel D.F., Meier R.R., Summers M.E et al. // Geophys. Res. Lett. 1991. Vol. 18. N 4. P. 689–692.
- [6] Верещагин К.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 34–42.
- [7] Sa P.A., Loureiro J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. Vol. 30. N 16. P. 2320–2330.
- [8] Guerra V., Sa P.A., Loureiro J. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. Vol. 28. N 2. P. 125–152.
- [9] Guerra V., Sa P.A., Loureiro J. // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. Vol. 63. P. 012 007.
- [10] Liu N., Pasko V.P. // Geophys. Res. Lett. 2005. Vol. 32. N 5. P. L05 104.
- [11] Pasko V.P. // Plasma Sources Sci. Technol. 2007. Vol. 16. N 1. P. S13–S19.
- [12] Vallance Jines A. Aurora. Geophys. Astrophys. Monogr. D. Reidel. Dordrecht. Netherlands. 1974.
- [13] Sentman D.D., Stenbaek-Nielsen H.C., McHarg M.G. et al. // J. Geophys. Res. 2008. Vol. 113. N D11. D11 112.
- [14] Kamaratos E. // J. Geophys. Res. 2009. Vol. 114. N D8. D08 109.
- [15] Kirillov A.S. // Adv. Space Res. 2004. Vol. 33. N 6. P. 993–997.
- [16] Kirillov A.S. // Adv. Space Res. 2004. Vol. 33. N 6. P. 998–1004.
- [17] Lofthus A., Krupenie P.H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. Vol. 6. N 1. P. 1–307.
- [18] Bachmann R., Li X., Ottinger Ch. et al. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 11. P. 8606–8625.
- [19] Kirillov A.S. // Ann. Geophys. 2008. Vol. 26. N 5. P. 1149–1157.
- [20] Kirillov A.S. // Ann. Geophys. 2010. Vol. 28. N 1. P. 181–192.
- [21] Katayama D.H., Dentamaro A.V., Welsh J.A. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. N 11. P. 9422–9428.
- [22] Katayama D.H., Dentamaro A.V., Welsh J.A. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 19. P. 7854–7858.
- [23] Gudipati M.S., Katayama D.H. // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. N 30. P. 7082.
- [24] Van Veen N., Brewer P., Das P. et al. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. N 9. P. 4326–4329.
- [25] Gudipati M.S., Copeland R.A., Ginter M.L. // EOS Trans. AGU. 2002. Vol. 83. N 19. P. S236.
- [26] Dreyer J.W., Perner D. // Chem. Phys. Lett. 1972. Vol. 16. N 1. P. 169–173.
- [27] Khachatryan A., Wouters E.R., Gudipati M.S. et al. // EOS Trans. AGU. 2003. Vol. 84. N 46. P. F1149–F1150.
- [28] Cartwright D.C. // J. Geophys. Res. 1978. Vol. 83. N A2. P. 517–531.
- [29] Eastes R.W., Dentamaro A.V. // J. Geophys. Res. 1996. Vol. 101. N A12. P. 26 931–26 940.
- [30] Aladjev G.A., Kirillov A.S. // Adv. Space Res. 1995. Vol. 16. N 1. P. 109–112. .
- [31] Аладьев Г.А., Кириллов А.С. // Космические исследования. 1997. Т. 35. № 3. С. 227–234.