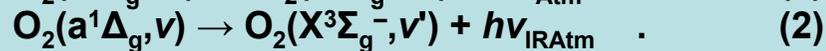
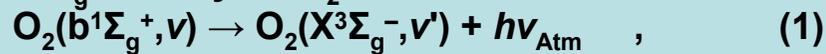


**Моделирование свечения
синглетного
молекулярного кислорода
на высотах мезосферы
и нижней термосферы Земли**

Куликов Ю.Н., Кириллов А.С.
*Полярный геофизический институт,
Мурманск, Апатиты*

Введение

Свечение полос Атмосферной (Atm) и Инфракрасной Атмосферной (IRAtm) систем молекулярного кислорода в спектре излучения мезосферы и нижней термосферы происходит в результате спонтанных излучательных переходов с электронно-возбужденных состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g$ молекулы O_2 на основное состояние $X^3\Sigma_g^-$



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

У Инфракрасной Атмосферной системы аналогично наиболее интенсивной является полоса 1.27 мкм, которая связана с переходом (2) $v=0 \rightarrow v'=0$.

Исследованию высотных профилей свечения указанных эмиссий и механизмов образования электронно-возбужденного синглетного молекулярного кислорода в авроральной ионосфере в условиях высыпания высокоэнергичных частиц в ионосферу посвящено много экспериментальных и теоретических работ (Deans et al., 1976; Feldman, 1978; McDade et al., 1985; Gattinger et al., 1996; Kulikov, 1996; Llewellyn et al., 1999; Jones et al., 2006; Kirillov, 2014; Kirillov & Belakhovsky, 2021; Куликов, 2021). Аналогичные исследования для условий свечения полос молекулярного кислорода в ночном небе Земли были проведены в [McDade et al., 1986, 1987; Slinger et al., 2000; Yankovsky, 2021].

Целью настоящей работы является исследование физико-химических процессов формирования высотных распределений возбужденных состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулярного кислорода (синглетного кислорода) в ночной и сумеречной мезосфере и нижней термосфере Земли, а также дальнейшее развитие ранее разработанной аэрономической модели баланса скоростей этих процессов. Особое внимание уделяется расчету констант скоростей взаимодействия возбужденных молекул O_2^* с атмосферными составляющими. Рассчитанные коэффициенты гашения молекул O_2^* используются при моделировании колебательных населенностей электронно-возбужденных синглетных состояний молекулярного кислорода и интенсивностей свечения Инфракрасных атмосферных и Атмосферных полос O_2^* в ночной и сумеречной атмосфере.

Теоретический расчет констант взаимодействия для синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и сравнение с экспериментальными данными

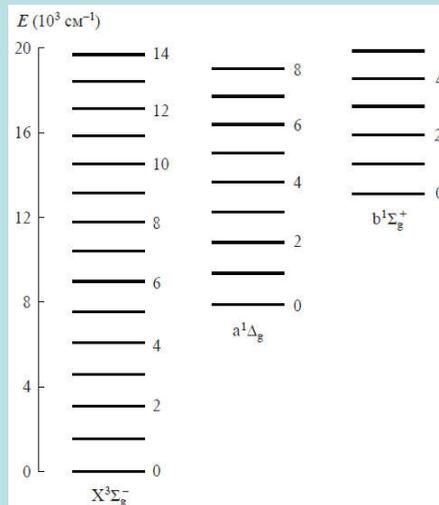


Рис.1. Схема колебательных уровней состояний $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$

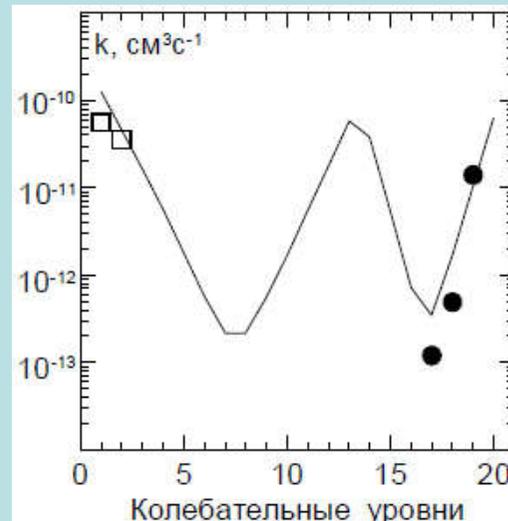


Рис.2. Сравнение результатов расчета констант взаимодействия $O_2(a^1\Delta_g, v=1-20) + O_2$ с экспериментальными данными Hwang et al., 1998 (\square), Slanger & Copeland, 2003 (\bullet)

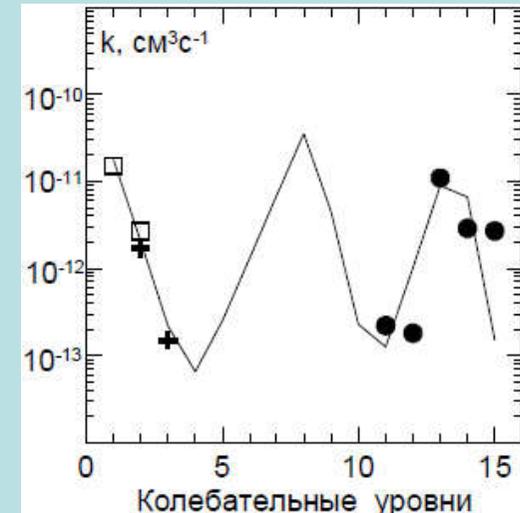
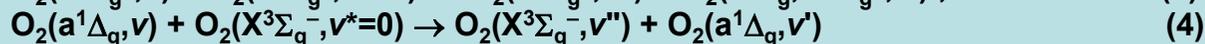
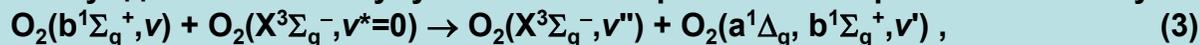


Рис.3. Сравнение результатов расчета констант взаимодействия $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-15) + O_2$ экспериментальными данными Bloemick et al., 1998 (\square), Kalogerakis et al., 2002 ($+$), Slanger & Copeland, 2003 (\bullet)

Схема колебательных уровней $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$ состояний молекулы кислорода представлена на рис.1. Расчеты констант взаимодействия синглетного кислорода (рис.2 и 3) были проведены согласно [Kirillov, 2012, 2013].

В расчетах получено, что доминирующим каналом гашения является перенос энергии электронного возбуждения на молекулу-мишень с сохранением энергии колебаний у изначально возбужденной молекулы:



Сечения фотодиссоциации компонентов верхней атмосферы солнечным УФ-излучением

| №№ | Фотореакция, спектральный интервал | Квантовый выход, % | Сечения фото- диссоциации |
|----|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$ Ly- α , $\lambda=121.55$ нм | $b_D = 100$ | Nicolet (1985) |
| 2 | $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$ континуум Шумана-Рунге, $134.2 \leq \lambda \leq 175.4$ нм | $b_D = 100$ | Ackerman (1971) |
| 3 | $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ полосы Шумана-Рунге, $175.4 \leq \lambda \leq 200$ нм | | Nicolet (1981) |
| 4 | $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ континуум Герцберга, $202.6 \leq \lambda \leq 242.4$ нм | | Nicolet & Kennes (1988) |
| 5 | $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1S)$ полосы Шумана-Рунге, $175.4 \leq \lambda \leq 204.08$ нм | $b_D = 70$, $b_S = 30$. | Nicolet (1981); Ackerman (1971) |
| 6 | $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D)$ область перекрытия полосы Хартли и континуума Герцберга, $204.08 \leq \lambda \leq 242.4$ нм | $b_D = 100$ | Nicolet & Kennes (1988) |
| 7 | $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D)$ полоса Хартли, $242.4 \leq \lambda \leq 298.5$ нм | $b_D = 100$ | Ackerman (1971) |
| 8 | a) $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D)$ b) $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$ область перекрытия полосы Хартли и полос Хаггинса, $298.5 \leq \lambda \leq 320$ нм | b_D согласно Moortgat & Kudszus (1978) $b_P = 100 - b_D$ | Nicolet (1981) Ackerman (1971) |
| 9 | $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$ полосы Хаггинса, $320 \leq \lambda \leq 397.5$ нм | | Nicolet (1981) |
| 10 | $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$ полосы Шапню, $397.5 \leq \lambda \leq 852.5$ нм | | Nicolet (1981) Winick et al. (1985) |

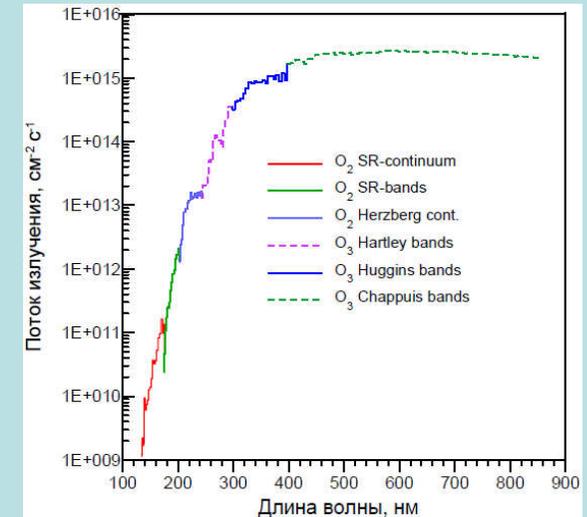


Рис.4. Поток солнечного излучения, приводящего к фотодиссоциации молекулярного кислорода и озона в мезосфере и нижней термосфере Земли [Mount & Rottman, 1982]

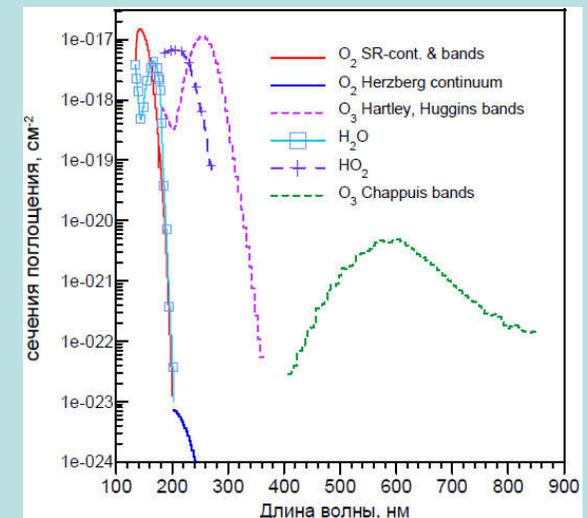


Рис.5. Сечения фотодиссоциации компонентов мезосферы и нижней атмосферы солнечным УФ-излучением [Nicolet & Kennes, 1988]

Рассчитанные высотные профили концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ в период до и после захода Солнца

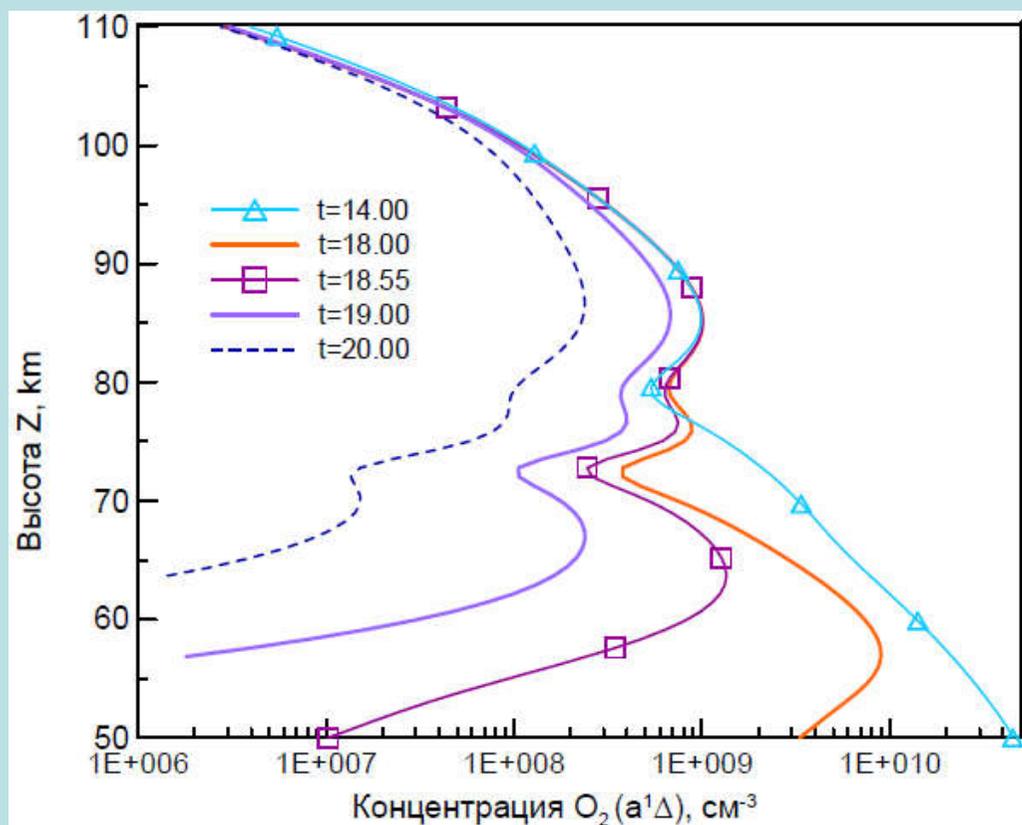


Рис.6. Высотные профили концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ в период захода Солнца, рассчитанные для условий эксперимента [Llewellyn & Witt, 1977] при значениях времени $t=18:00$, $18:55$, $19:00$ и $20:00$ ч. LST, для которых солнечный зенитный угол составлял 90° , 94.1° , 97.4° и 104.5° , соответственно.

Наиболее быстрое снижение концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ происходит в нижней части рассматриваемого диапазона высот. Имевший место при $\chi=90^\circ$ основной максимум концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ на уровне 56 км через 1 час после начала заката Солнца, т.е. в 19:00, поднимается до высоты 67 км и становится меньше по величине вторичного максимума концентрации молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на высоте около 85 км. Ещё через 1 час, т.е. в 20:00, нижний максимум концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ практически полностью исчезает и свечение в полосе 1.27 мкм формируется, главным образом, на высотах 80-97 км.

Сравнение рассчитанной и измеренной интенсивности сумеречной эмиссии в полосе 1.27 мкм синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$

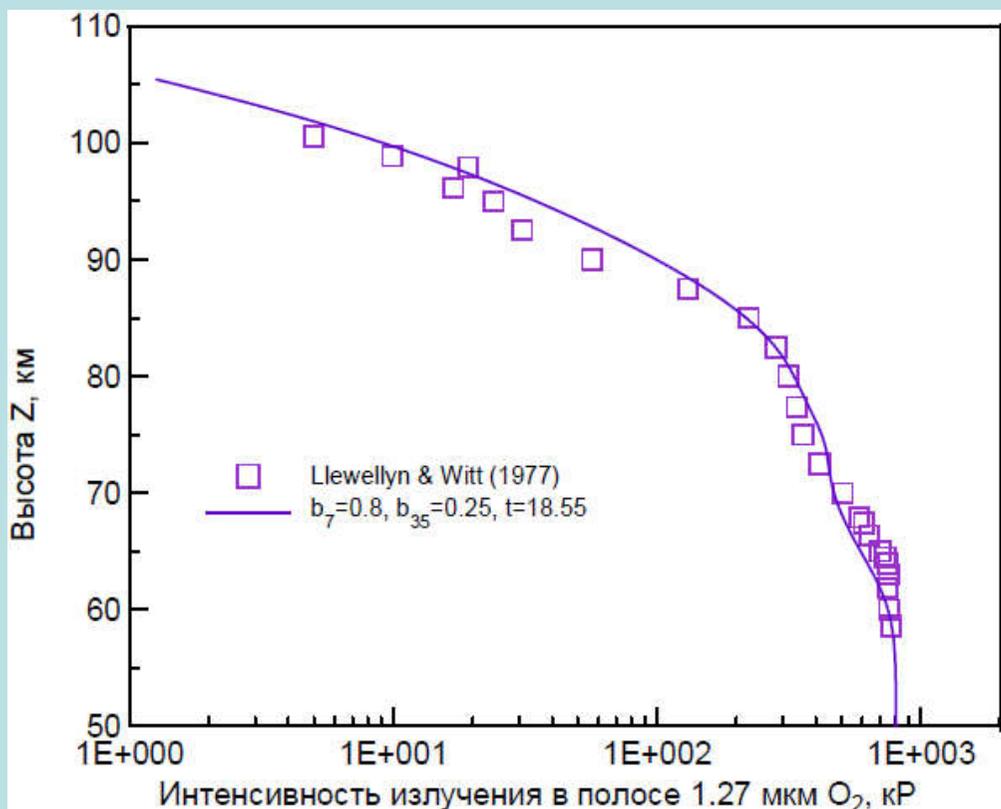


Рис.7. Высотный профиль зенитной интенсивности эмиссии O_2 , рассчитанный для условий измерений с борта самолёта [Llewellyn & Witt, 1977] в вечерних сумерках при значении солнечного зенитного угла, $\chi=94.1^\circ$ на широте $68^\circ N$ в период весеннего равноденствия. Расчёт выполнен для квантового выхода $O_2(a^1\Delta_g)$ в реакции $O_3+h\nu$, составляющего 80%.

Видно, что в этом случае в целом имеется удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом. Данный результат вместе с тем указывает, что оценки эффективности основных процессов возбуждения молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в верхней атмосфере, полученные ранее из анализа результатов отдельных сумеречных и ночных измерений [McDade et al., 1987; Lopez-Moreno et al., 1988; Lopez-Gonzalez et al., 1989], существенно различаются между собой и потому нуждаются в критическом пересмотре с использованием всех опубликованных результатов измерения и расчётов интенсивности этой эмиссии.

Расчёт относительных населенностей $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ на высотах 80-110 км в спектре свечения ночного неба

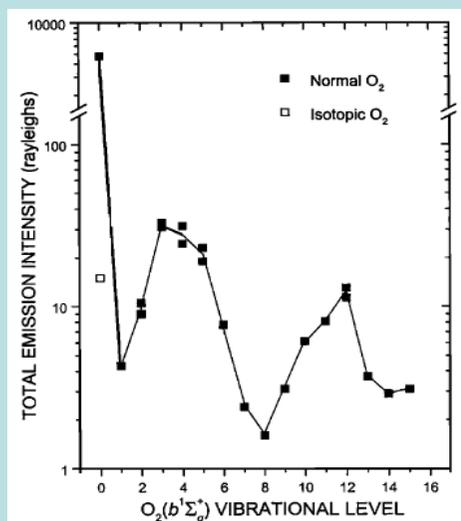


Рис.8. Интенсивности свечения Атмосферных полос $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-15) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v') + h\nu_{Atm}$ согласно Slanger et al. [2000].

Наблюдения Атмосферных полос выполнены с помощью телескопа Keck I.

Авторы предположили две реакции для объяснения максимумов интенсивностей свечения на $v=3-4$ и $v=12$:

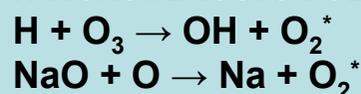
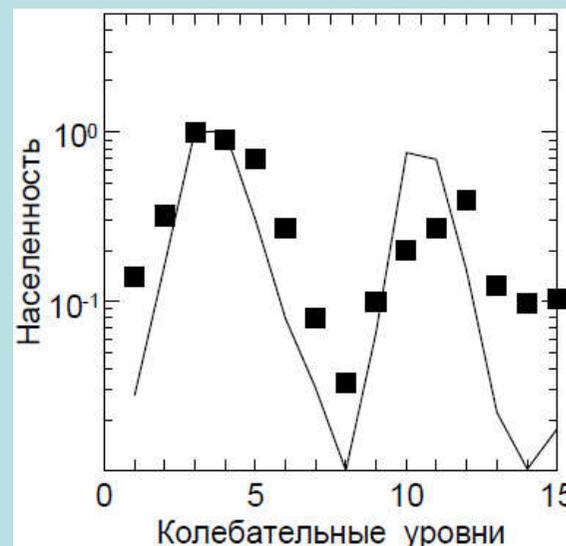


Рис.9. Сравнение рассчитанных населенностей $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-15)$ (сплошная линия) с результатами экспериментальных оценок [Slanger et al., 2000] (квадраты).

Сравнение результатов расчетов с данными [Slanger et al., 2000] наглядно демонстрирует, что бимодальное поведение измеренных интенсивностей свечения полос Атмосферной системы, полученное в [Slanger et al., 2000], объясняется особенностями гашения электронно-возбужденного состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-15)$ невозбужденными молекулами кислорода.



Заключение

1. Для расчёта высотных профилей концентрации атомарного и возбуждённого молекулярного кислорода, а также химически тесно связанного с ними озона и других важных составляющих «нечётного» водорода в области мезосферы и нижней термосферы (50-120 км), построена аэрономическая модель суточных вариаций химического состава верхней атмосферы Земли. Модель включает в себя детальные расчёты скоростей фотодиссоциации компонентов атмосферы солнечным УФ-излучением с учётом их суточных вариаций, зависимости от солнечной активности, зенитного угла и географической широты. Для проверки построенной модели использованы опубликованные экспериментальные данные о высотном распределении оптических и ИК-эмиссий верхней атмосферы, а также ряда других измерений. Сравнение результатов расчётов сумеречной ИК-эмиссии $O_2(a^1\Delta_g)$ с данными измерений показывает хорошее согласие модели и экспериментальных данных.
2. Представлены теоретически рассчитанные коэффициенты гашения возбуждённых состояний O_2^* . Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Данные константы используются для определения колебательных населенностей электронно-возбужденных уровней синглетного молекулярного кислорода в ночной и сумеречной мезосфере и нижней термосфере.
3. Выполнены расчёты относительных населенностей $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$ на высотах 80-110 км. Сравнение рассчитанных населенностей с результатами имеющихся в научной литературе экспериментальных оценок, выполненных с помощью телескопа Кеск I, для ночной атмосферной эмиссии O_2 дает хорошее согласие.

Список литературы

- **Куликов Ю.Н.** Исследования процессов возбуждения и релаксации электронно-возбуждённых состояний молекулярного кислорода в атмосферах Земли, Венеры и Марса на высотах свечения ночного неба. // Отчёт о НИР по гранту Мин. Науки РФ, ИКИ РАН, Москва, **2021**.
- **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, No11, p.4237-4245, **1998**.
- **Deans A.J.**, Shepherd G.G., Evans W.F.J. A rocket measurement 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**.
- **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.**, Llewellyn E.J., Vallance Jones A. On $I(5577 \text{ \AA})$ and $I(7620 \text{ \AA})$ auroral emissions and atomic oxygen densities. // Ann. Geophys., v.14, p.687-698, **1996**.
- **Hwang E.S.**, Copeland R.A., Robertson R.M., Slanger T.G. // EOS Trans. AGU, v.79, F85, **1998**.
- **Jones D.B.**, Campbell L., Bottema M.J. 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, No12, 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, No7, 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, No4, 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**.
- **Kulikov Y.N.** A computer technique for analysis of rocket-borne measurements of ozone IR radiation in the 9.6 μm band in the upper atmosphere. // The 23d European Meeting on Atmospheric Studies by Optical Methods. Kiev, Ukraine; Abstracts, p. 68. **1996**.
- **Llewellyn E.J.**, **G. Witt.** The measurement of ozone concentrations at high latitude during the twilight. // Planet. Space Sci., v.25, p.165-172, **1977**.
- **Llewellyn E.J.**, Gattinger R.L., Vallance Jones A. On the variability of $I(7620 \text{ \AA})/I(5577 \text{ \AA})$ in low altitude aurora. // Ann. Geophys., v.17, p.913-918, **1999**.
- **Lopez-Gonzalez M.J.**, Lopez-Moreno J.J., Lopez-Valverde M.A., Rodrigo R. Behavior of the O_2 infrared atmospheric (0-0) band in the middle atmosphere during evening twilight and at night. // Planet. Space Sci., v.37, No.1, p.61-72, **1989**.
- **Lopez-Moreno J.J.**, Rodrigo R., Moreno F., Lopez-Puertaz M., Molina A. Rocket measurements of O_2 Infrared Atmospheric System in the nightglow. // Planet. Space Sci., v.36, No.5, p.459-467, **1988**.
- **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**.
- **McDade I.C.**, Murtagh D.P., Greer R.G.H. et al. ETON 2: quenching parameters for the proposed precursors of $O_2(b^1\Sigma)$ and $O(^1S)$ in the terrestrial nightglow // Planet. Space Sci., v.34, № 9, p.789-800, **1986**.
- **McDade I.C.**, Llewellyn E.J., Greer R.G., Murtagh D.P. ETON 6: A rocket measurement of the O_2 infrared atmospheric (0-0) band in the nightglow. // Planet. Space Sci., v.35, p.1541, **1987**.
- **Mount G.H.**, **Rottman G.J.** The solar absolute spectral irradiance 1150-3173 \AA : May 17, 1982. // J. Geophys. Res., v.88, No.C9, p.5403-5410, **1983**.
- **Nicolet M.**, **Kennes R.** Aeronomical problems of molecular oxygen photodissociation-IV. The various parameters for the Herzberg continuum. // Planet. Space Sci., v.36, No.10, p.1069-1076, **1988**.
- **Slanger T.G.**, **Copeland R.A.** Energetic oxygen in the upper atmosphere and the laboratory. // Chem. Rev., v.103, No12, 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, NoD16, p.20557-20564, **2000**.
- **Yankovsky V.** On how atmospheric temperature affects the intensity of oxygen emissions in the framework of the Barth's mechanism. // Adv. Space Res., v.67, p.921-929, **2021**.