

Электронная кинетика монооксида углерода в верхних атмосферах Марса и планет Солнечной системы

Кириллов А.С.

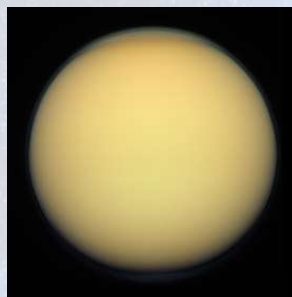
Полярный геофизический институт, Апатиты

Монооксид углерода в атмосферах планет Солнечной системы



Марс

Смесь газов CO_2 , N_2 , CO



Титан



Тритон

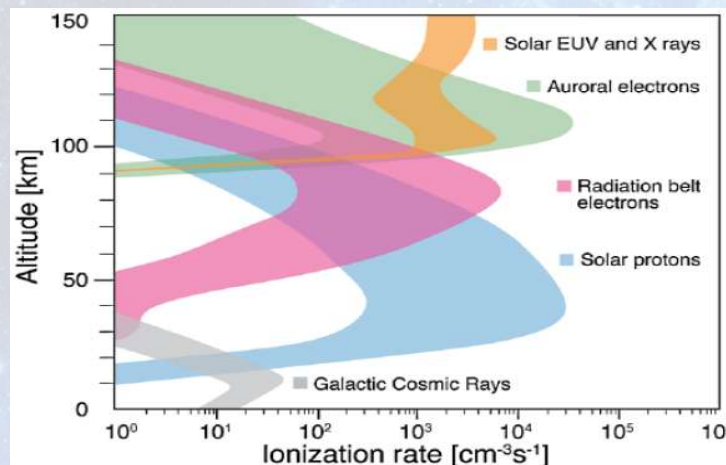
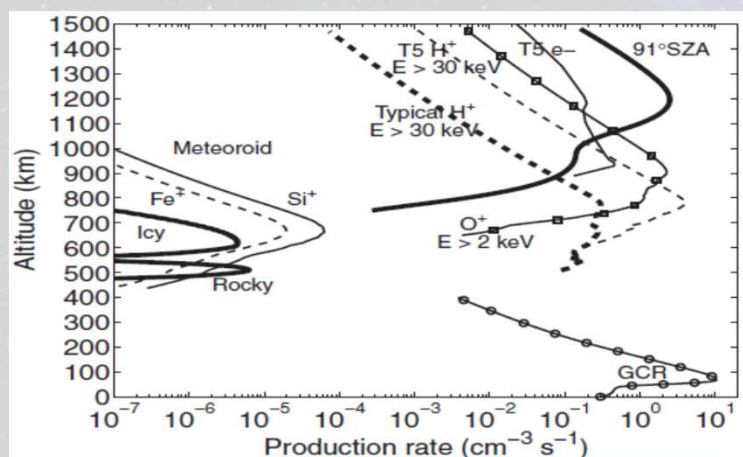


Плутон

Смесь газов N_2 , C_xH_y , CO

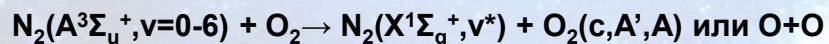
Скорости ионизации в атмосферах Титана и Земли

Galand et al., 2014, Titan: Interior, Surface, Atmosphere and Space Environment, Chap.11,
Baker et al., 2012, EOS, v.93, p.325-326

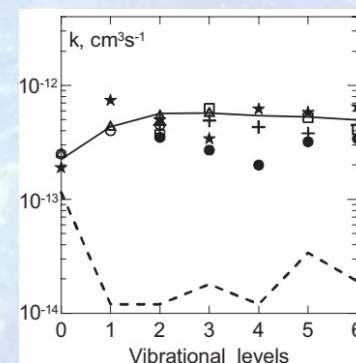
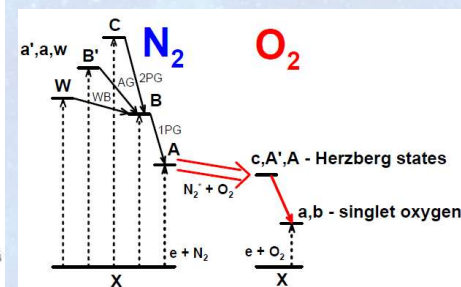


XUV solar radiation with a SZA of 91° (thick, solid line);
magnetospheric electrons (thin, solid line);
magnetospheric protons (dashed lines);
magnetospheric oxygen ions (squares);
galactic cosmic rays (circles).

Kirillov, Belakhovsky, 2021, J.Geophys.
Res.: Atmosphere, v.126, e2020JD033177



Сплошные линии – результаты расчета,
штрихи – вклад $\text{O}_2(\text{c}, \text{A}', \text{A})$ образования,
знаки – различные экспериментальные данные.

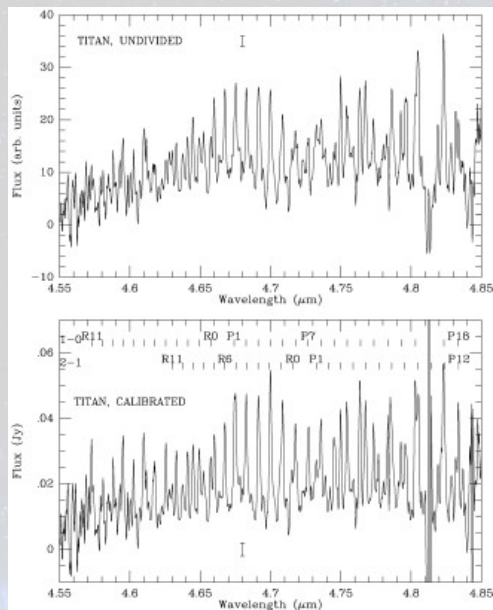


Свечение монооксида углерода в атмосфере Титана



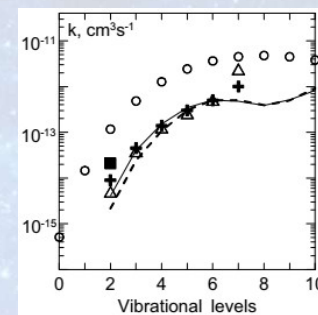
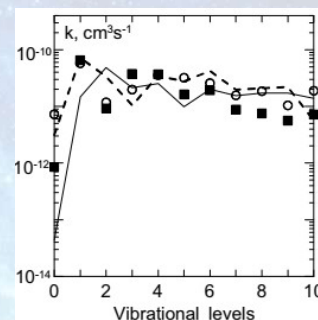
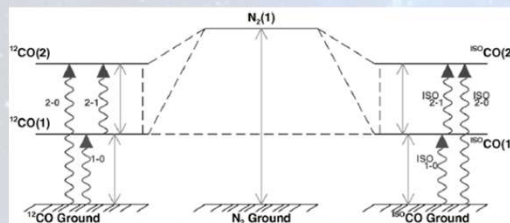
Lellouch et al., 2003, Icarus, 162, p.125.
Lopez-Valverde et al., 2005, Icarus, 175, p.503.

They report on the discovery of emissions due to carbon monoxide from Titan's atmosphere, from mid-infrared observations with the ISAAC spectrometer at the Very Large Telescope (Cerro Paranal, Chile) and covering the 4.50–4.85 μm range. They detected about 45 emission lines coinciding with CO ro-vibrational lines, including CO(1–0) (P18 to R11) and CO(2–1) (P11 to R11).

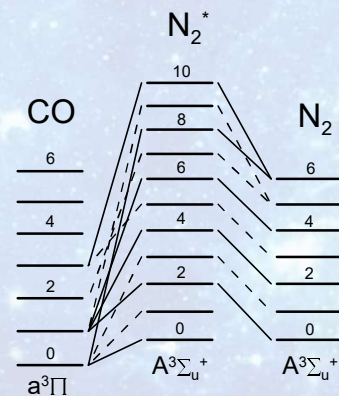


Non-LTE Model has included vibrational kinetics of $^{12}\text{CO}(1)$, $^{12}\text{CO}(2)$, $\text{N}_2(1)$, $^{13}\text{CO}(1)$, $^{13}\text{CO}(2)$. Direct solar absorption at 4.7 μm in the (1–0) fundamental band and in the (2–1) first hot band of both CO isotopes, as well as in the (2–0) overtone transitions at 2.3 μm were included in the Model.

The non-LTE model “naturally” provides a reasonable fit of the (1–0) emissions, but is less successful in matching the (2–1) emissions, which are typically underestimated by a factor of ~2.



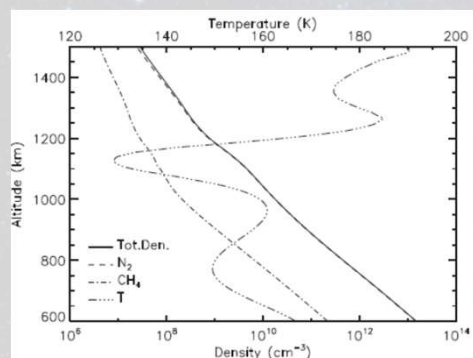
The calculated quenching rate coefficients for $\text{N}_2(\text{A}, v=0-10) + \text{CO}(X, v=0) \rightarrow \text{N}_2(X, v \geq 0) + \text{CO}(a, v')$
 $\text{N}_2(\text{A}, v=0-10) + \text{N}_2(X, v=0) \rightarrow \text{N}_2(X, v \geq 0) + \text{N}_2(\text{A}, v' < v)$
by Kirillov [Chem. Phys. Lett., 2016, 643, p.131] using Rosen-Zener approximation.



REVIEWER #1:
The case is not made for $\text{N}_2(\text{A})$ -CO collisions to be important in planetary studies.
The author could consider whether the paper "Carbon monoxide fluorescence from Titan's atmosphere", M.A. López-Valverde et al., 2005, ICARUS, 175, p.503 is appropriate for this.

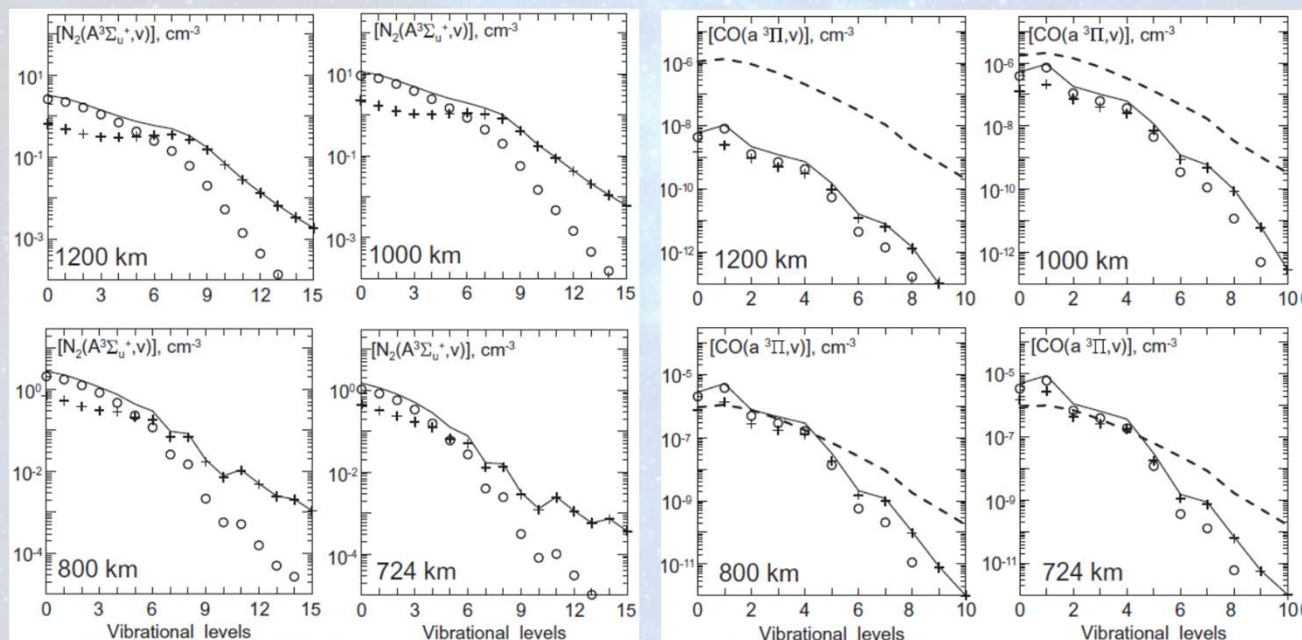
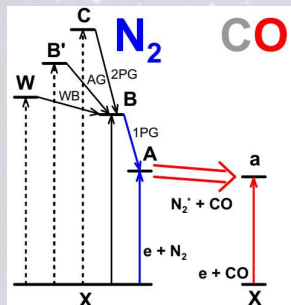
Рассчитанные колебательные населенности $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ и $CO(a^3\Pi, v)$ на высотах верхней атмосферы Титана

Kirillov et al., 2017, Chem. Phys. Lett., v.685, p.95



Высотные профили N_2 и CH_4 концентраций согласно [Lavvas et al., 2015, ICARUS, 260, p.29].

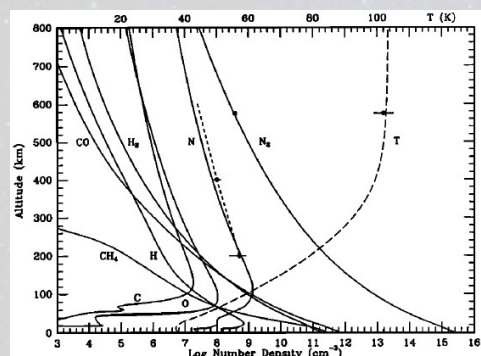
$[CO] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot ([N_2] + [CH_4])$ согласно [Fabiano et al., 2017, ICARUS, v.293, p.119]



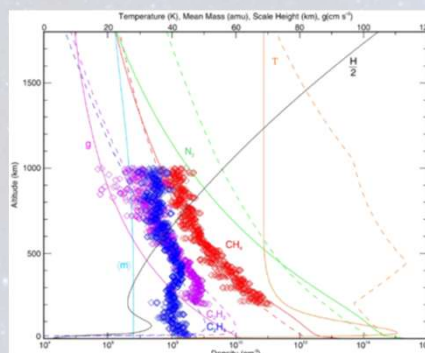
$e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + CO(X) \rightarrow CO(a^3\Pi, v)$ (крестики)
 $e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B, W, B', C) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + CO(X) \rightarrow CO(a^3\Pi, v)$ (кружки)
 Сумма всех процессов – сплошные линии.

$e + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow CO(a^3\Pi, v)$ – штрихи

Рассчитанные колебательные населенности $\text{CO}(a^3\Pi, v)$ на высотах верхних атмосфер Тритона и Плутона



Тритон



Плутон

Высотные профили N_2 и CH_4 концентраций согласно [Krasnopolsky and Cruikshank, 1995, J. Geophys. Res. - E, v.100, p.21271].

$[\text{CO}] = 6 \cdot 10^{-4} \cdot ([\text{N}_2] + [\text{CH}_4])$ согласно [Strobel and Zhu, 2017, ICARUS, v.291, p.55]

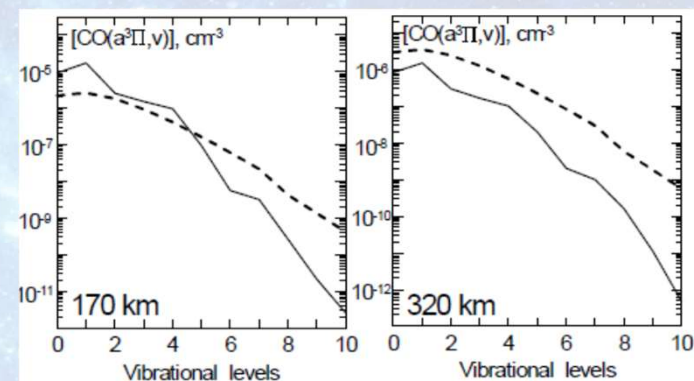
Высотные профили N_2 и CH_4 концентраций согласно [Gladstone et al., 2016, SCIENCE, v.351, aad8866].

$[\text{CO}] = 6 \cdot 10^{-4} \cdot ([\text{N}_2] + [\text{CH}_4])$ согласно [Lellouch et al., 2017, ICARUS, v.286, p.289]

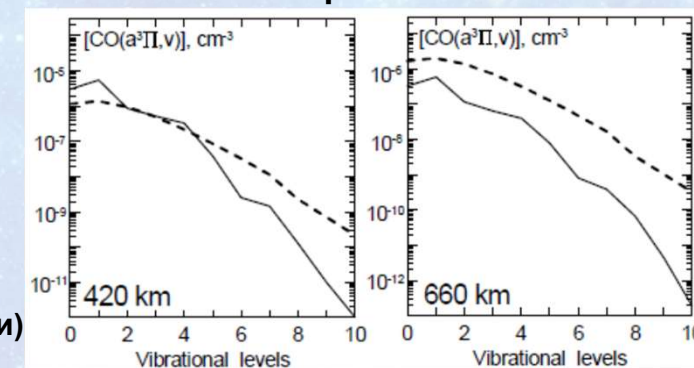
$e + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2(A, B, W, B', C) \rightarrow \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, v) + \text{CO}(X) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi, v)$ (сплошные линии)

$e + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi, v)$ – штрихи

Кириллов, 2020, Астр. Вест., т.54, с.33

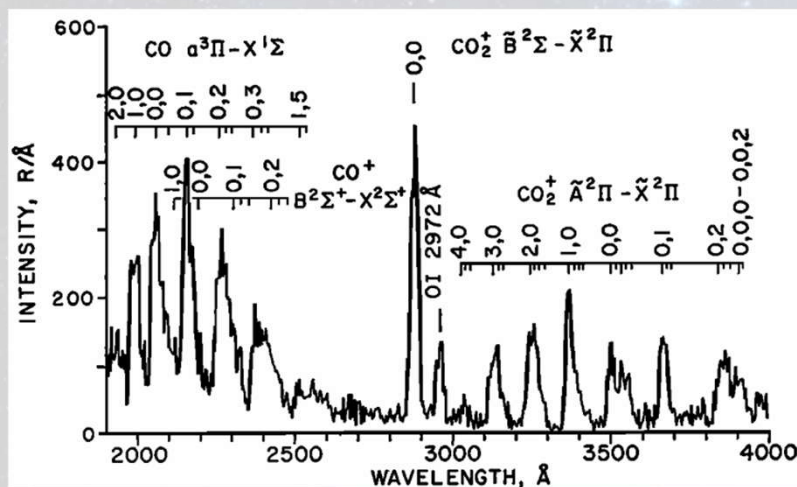


Тритон



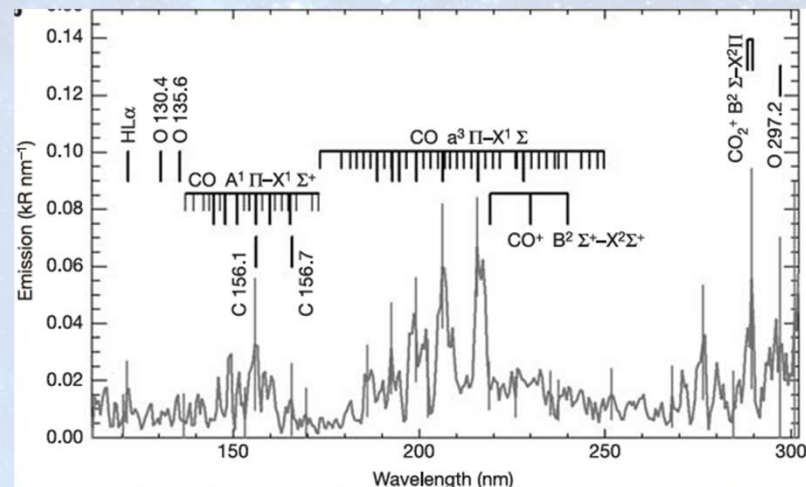
Плутон

CO $a^3\Pi-X^1\Sigma$ полосы Кэмерона в верхней атмосфере Марса



Barth et al., 1971
J. Geophys. Res., v.76, p.2213.

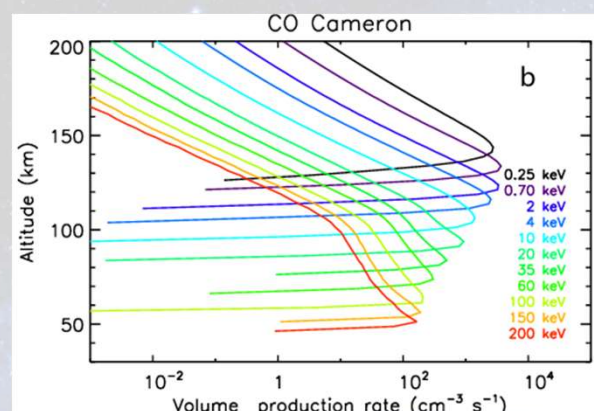
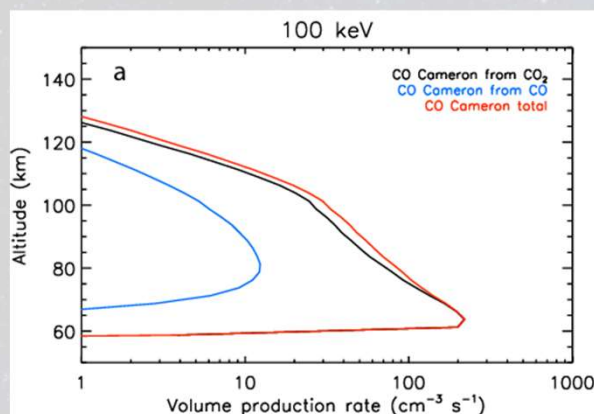
Mariner 6 and 7 observations of airglow in the Mars
upper atmosphere in UV region of the spectrum
 $CO(a^3\Pi, v') \rightarrow CO(X^1\Sigma, v'') + h\nu_{\text{Cameron}}$



Bertaux et al., 2005
Nature, v.435, p.790.

The observation of an aurora made by SPICAM
instrument on board the ESA Mars Express mission
 $CO(a^3\Pi, v') \rightarrow CO(X^1\Sigma, v'') + h\nu_{\text{Cameron}}$

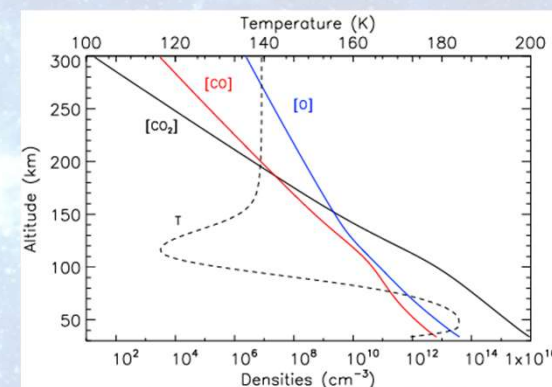
Расчеты образования $\text{CO}(\text{a}^3\Pi)$ в атмосфере Марса Shematovich, Bisikalo, Gerard et al.



Gerard et al., 2017.
Icarus, v.288, p.294.

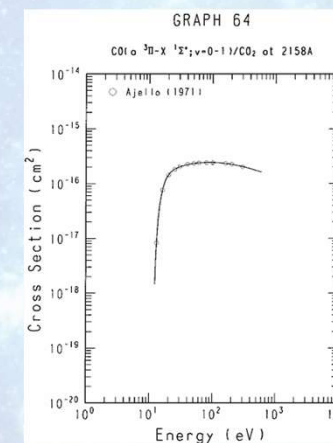
Процесс
 $\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{CO}(\text{a}^3\Pi) + \text{O} + e$
доминирует в образовании $\text{CO}(\text{a}^3\Pi)$.

Малый вклад процесса
 $\text{CO} + e \rightarrow \text{CO}(\text{a}^3\Pi) + e$



Shirai et al., 2001.
Atom. Data Nucl. Data Tables, v.79, p.143.

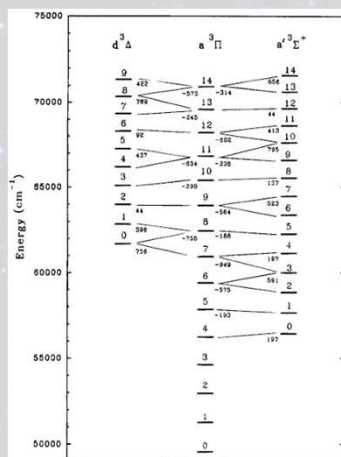
Поперечные сечения для диссоциации
 $\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{CO}(\text{a}^3\Pi) + \text{O} + e$



Константы скоростей гашения для $\text{CO}(a^3\Pi, v) + \text{CO}_2$ столкновений

Ottinger, Vilesov, Xu, 1995. J. Phys. Chem., v.99, p.15642.

Molecular beam study of the collision-induced
intramolecular energy transfer $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+, d^3\Delta)$.



Они показали внутримолекулярный перенос энергии
возбуждения при столкновениях

$\text{CO}(a^3\Pi) + \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe} \rightarrow \text{CO}(a^3\Sigma^+) + \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$
 $\text{CO}(a^3\Pi) + \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe} \rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$

Kirillov, 2014. Chem. Phys. Lett., v.592, p.103.

$\text{O}_2(\text{Herzberg states}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2^* + \text{CO}_2(v_1, v_2, v_3)$

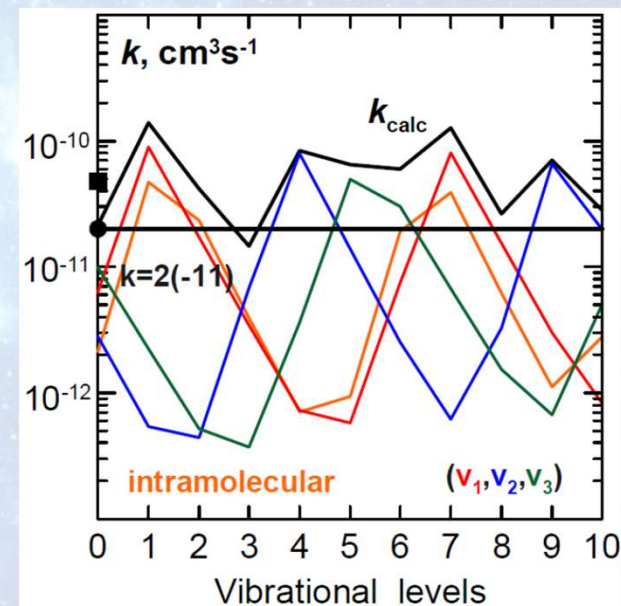
Рассматриваем квазирезонансные процессы:

внутримолекулярный перенос энергии

$\text{CO}(a^3\Pi) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}_2$

с возбуждением колебательных мод CO_2

$\text{CO}(a^3\Pi) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}_2(v_1, v_2, v_3)$

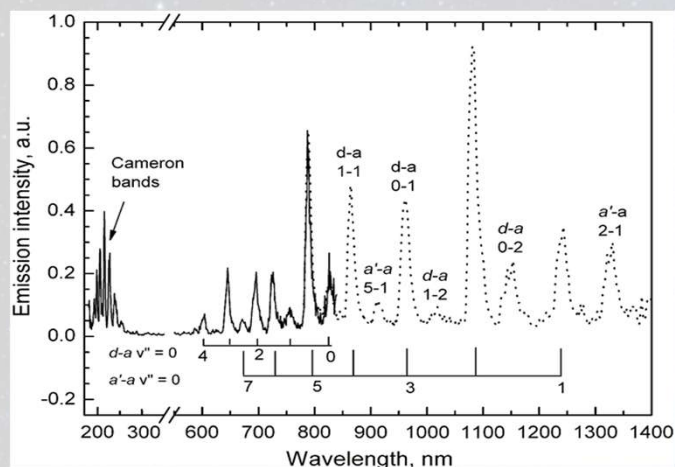


Экспериментальные данные

- - $2 \cdot 10^{-11}$ Taylor and Setser, 1973, J. Chem. Phys.
- - $4.8 \cdot 10^{-11}$ Wauchop and Broida, 1972, J. Chem. Phys.

Схема триплетных состояний N₂ и CO

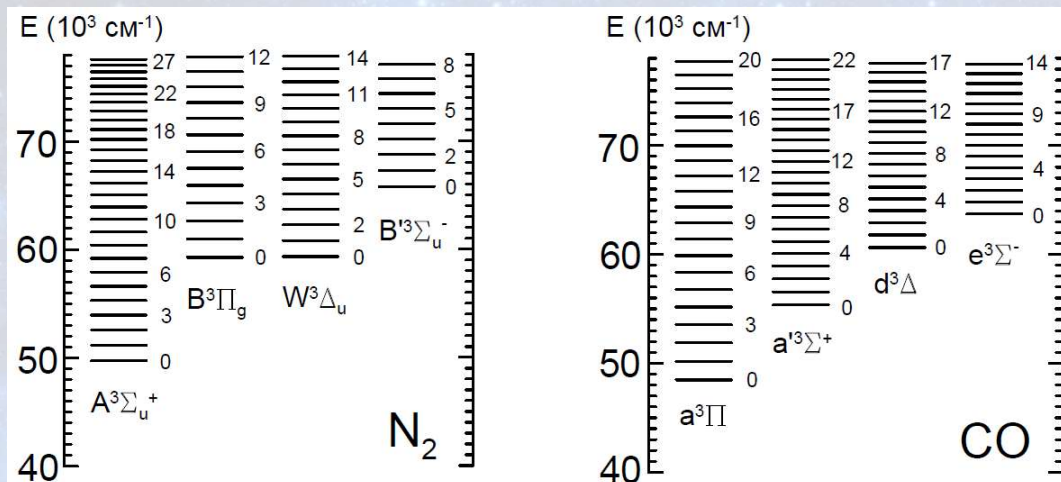
Kalogerakis et al., 2012. Icarus, v.220, p.205.



Спектр излучения триплетных полос CO, полученных при фотодиссоциации CO₂ смеси, содержащей 6 мТорр CO₂ в 4 Торр He при энергии фотонов 13.4 эВ.

Область между 350 и 550 нм не показана, поскольку содержит только спектры второго порядка полос Кэмерона.

ИК-область за пределами 870 нм получена из данных Burke et al. (1996).



Коновалов, Сон, 1987. Химия плазмы, т.14, с.194.

Гордиец, Коновалов, 1991. Геомаг. Аэрон., т.31, с.649.

Эффективности образования состояний N₂ в воздухе и чистом азоте

$$\epsilon_B \sim \epsilon_A$$

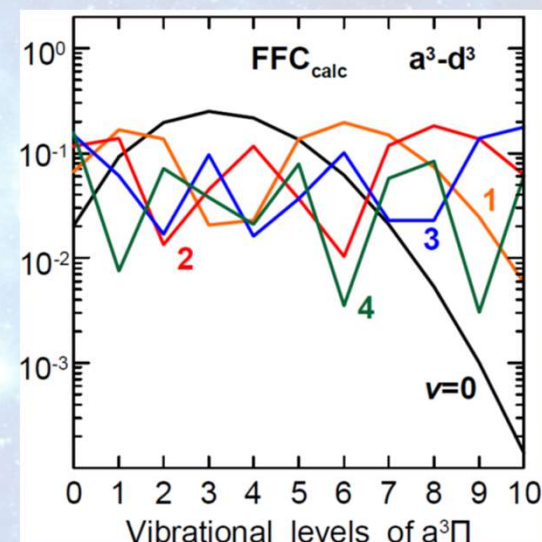
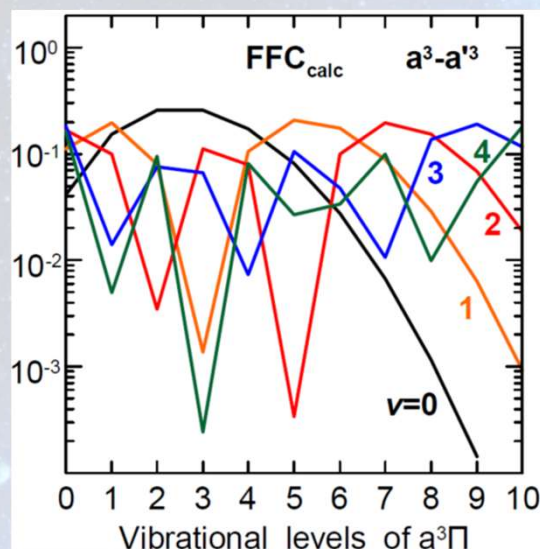
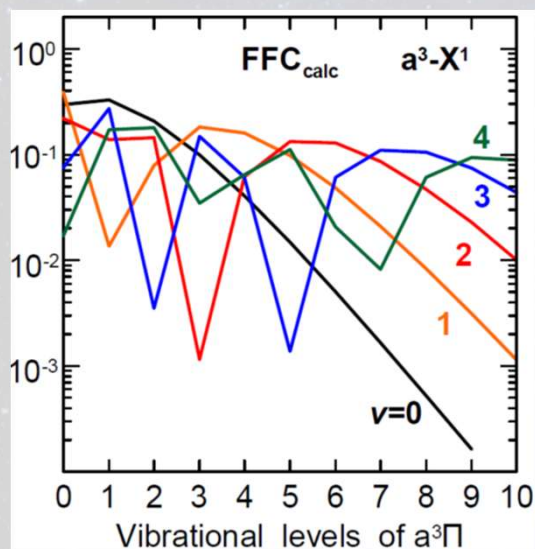
$$\epsilon_W \sim 0.8 * \epsilon_A$$

Предполагаем, что эффективности образования состояний CO при диссоциации CO₂ электронами

$$\epsilon_{a'} \sim \epsilon_a$$

$$\epsilon_d \sim 0.8 * \epsilon_a$$

Приближение Морзе для расчета факторов Франка-Кондона



Kirillov, 2004, Adv. Space Res., v.33. p.998

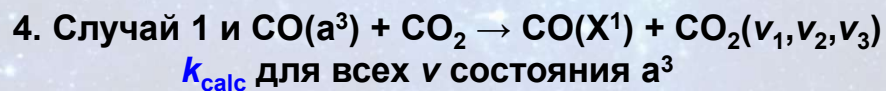
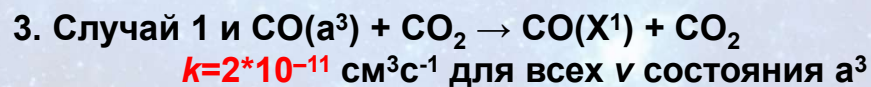
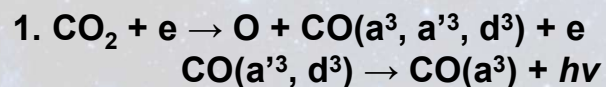
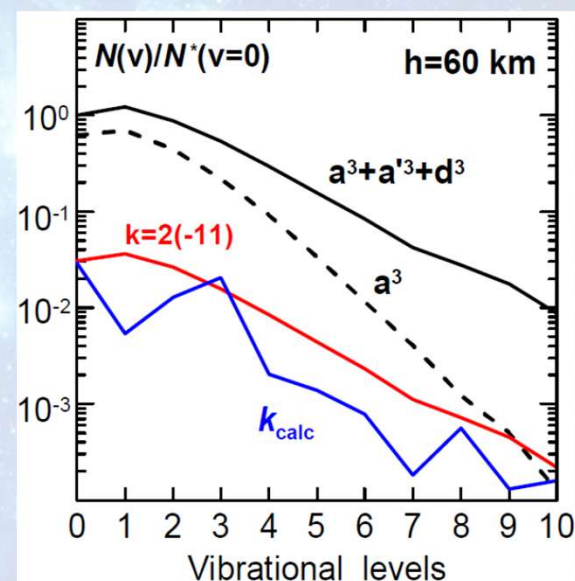
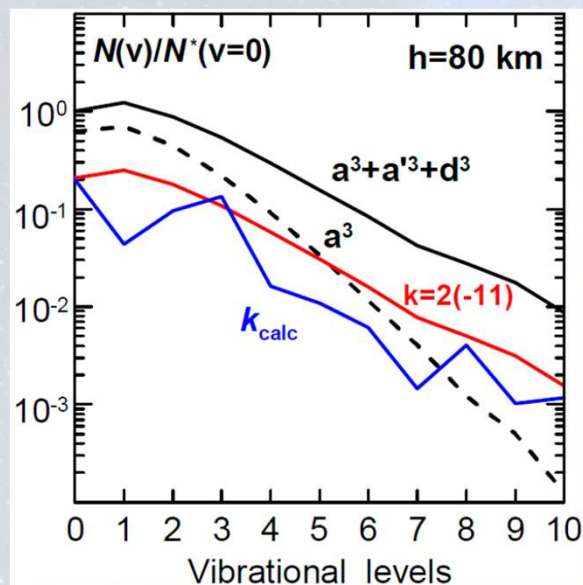
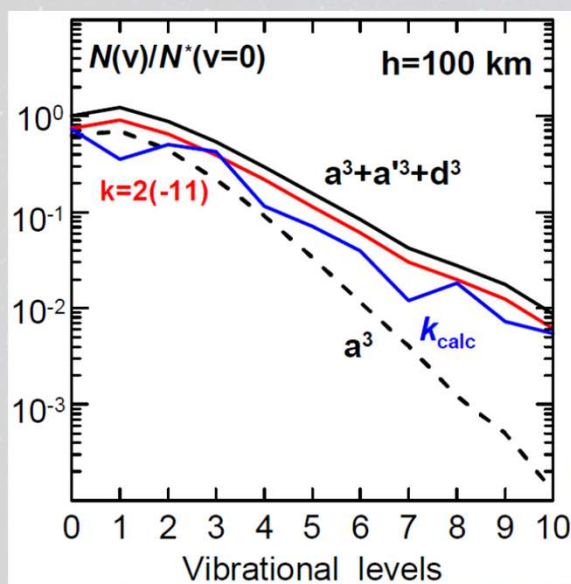
$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]\}^2$$

$$\psi_v(r) = N_v e^{-z/2} z^{\beta/2} L_v^\beta(z), \quad \text{где } z = \exp[-\alpha(r - r_e)], \quad \beta = 1/x_e - 2v - 1, \quad L_v^\beta - \text{полиномы Лагерра}$$

Спектроскопические константы r_e , ω_e , $\omega_e x_e$ согласно Huber and Herzberg (1979)

Коэффициенты Эйнштейна рассчитаны как $A(v', v'') \sim \text{FFC}(v', v'') \cdot \nu^3$, ν – частота перехода

Рассчитанные колебательные населенности $a^3\P$ состояния СО на 60, 80, 100 км



ВЫВОДЫ

Рассчитаны колебательные населенности электронно-возбужденных молекул $\text{CO}(a^3\Pi, v)$ в верхних атмосферах Титана, Тритона, Плутона (смесь N_2 , C_xH_y , CO).

Показано влияние неупругих молекулярных столкновений $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, v) + \text{CO}$ на образование $\text{CO}(a^3\Pi, v)$.

Рассмотрена кинетика триплетных состояний $a^3\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ в верхней атмосфере Марса (смесь CO_2 , N_2 , CO) во время электронных высыпаний.

Показано влияние излучательных переходов $\text{CO}(a'^3\Sigma^+, d^3\Delta) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + h\nu$

и неупругих молекулярных столкновений

$\text{CO}(a^3\Pi) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}_2(v_1, v_2, v_3)$
на колебательные населенности $\text{CO}(a^3\Pi, v)$.

The image features a cosmic background with a dense field of stars and nebulae in shades of blue and white. A semi-transparent, light gray rectangular box with rounded corners is centered on the image. Inside this box, the Russian phrase "СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !" is written in a bold, red, sans-serif font, arranged in two lines.

**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ !**