

УДК 551.510.53

МОДЕЛЬ НАСЕЛЕННОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА, ИСХОДНЫХ ДЛЯ ПОЛОС ГЕРЦБЕРГА, НА ВЫСОТАХ НИЖНЕЙ ТЕРМОСФЕРЫ И МЕЗОСФЕРЫ

© 2012 г. А. С. Кириллов

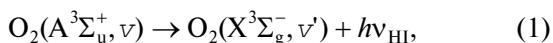
Учреждение РАН Полярный геофизический институт КНЦ РАН, г. Анадырь (Мурманская обл.)
e-mail: kirillov@pgia.ru

Поступила в редакцию 15.06.2011 г.
После доработки 26.09.2011 г.

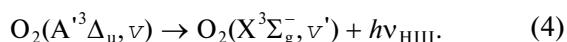
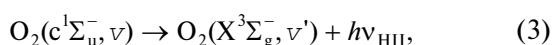
Представлена модель кинетики электронно-возбужденных молекул $O_2(c^1\Sigma_u^-, v)$, $O_2(A'^3\Delta_u, v)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ на высотах нижней термосферы и мезосфера с учетом процессов переноса электронно-воздушного возбуждения при молекулярных столкновениях. Модель используется для расчета относительных населеностей $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ и $O_2(A'^3\Delta_u, v)$ на высотах 80–110 км. Проведено сравнение рассчитанных населеностей с результатами имеющихся в литературе экспериментальных оценок и получено хорошее согласие. Показано влияние роста скоростей гашения рассмотренных состояний атомами кислорода на результаты расчета.

1. ВВЕДЕНИЕ

Полосы систем Герцберга I и Чемберлена молекулярного кислорода являются доминирующими в диапазоне длин волн 250–500 нм спектра излучения ночной верхней атмосферы [Broadfoot and Kendall, 1968; Broadfoot and Bellaire, 1999; Шефов и др., 2006]. Свечение полос данных систем происходит в результате спонтанных излучательных переходов с электронно-возбужденных состояний $A^3\Sigma_u^+$ и $A'^3\Delta_u$ молекулы O_2



При этом состояния $c^1\Sigma_u^-$ и $A'^3\Delta_u$ молекулы кислорода также являются исходными для полос Герцберга, поскольку спонтанные электронные переходы с них на основное $X^3\Sigma_g^-$ состояние приводят к излучению полос Герцберга II и Герцберга III



Основным механизмом образования электронно-возбужденного молекулярного кислорода O_2^* на высотах 80–110 км, где происходит свечение указанных полос, являются тройные столкновения [Шефов и др., 2006] с участием атомов кислорода О



где М обозначает молекулы азота и кислорода, концентрации которых значительно превосходят концентрации остальных составляющих на данных высотах атмосферы. Поскольку времена жизни состояний $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ вследствие столкновений на высотах нижней термосферы и мезосферы [Kirillov, 2010] сравнимы или намного меньше радиационных [Bates, 1989], при исследовании кинетики указанных состояний в диапазоне высот 80–110 км необходимо учитывать столкновения электронно-возбужденных молекул O_2^* с основными атмосферными составляющими N_2 , O_2 , О. Ранние теоретические исследования распределения молекулы $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ по колебательным уровням для условий свечения неба в публикациях [Degen, 1972; McDade et al., 1982; Lopez-Gonzalez et al., 1992] были основаны на использовании коэффициентов гашения при молекулярных столкновениях, рассчитываемых с помощью теории SSH (Шварца–Славского–Герцфельда) [Schwartz et al., 1952; Schwartz and Herzfeld, 1954]. Однако эта теория была разработана для расчета скоростей обмена энергией между колебательно-возбужденными молекулами в основном состоянии (например, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ и $O_2(X^3\Sigma_g^-)$) и не могла применяться при исследовании кинетики электронно-возбужденных молекул, поскольку не учитывала неадиабатические переходы между состояниями [Никитин, 1970].

В работе [Kirillov, 2011] была предложена модель кинетики O_2^* для высот нижней термосферы

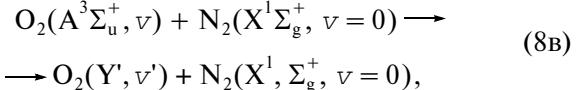
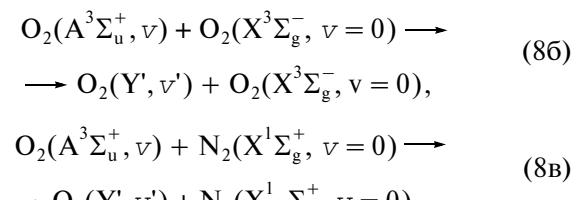
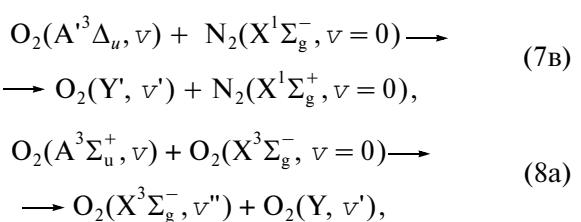
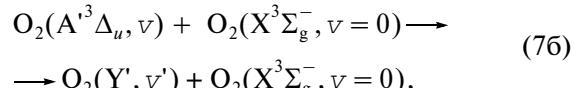
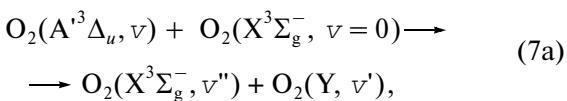
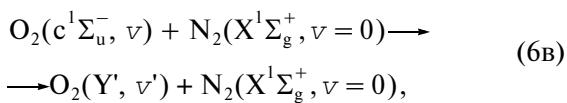
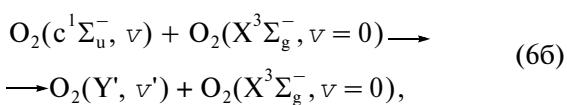
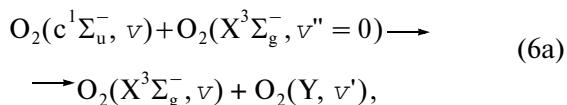
и мезосферы, где были использованы коэффициенты гашения всех трех состояний $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ молекулами N_2 и O_2 , рассчитанные в работе [Kirillov, 2010]. В ней была произведена оценка квантовых выходов различных колебательных уровней данных состояний в тройных столкновениях (5) путем сравнения рассчитанных распределений $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ и $O_2(A'^3\Delta_u, v)$ с экспериментальными значениями [Stegman and Murtagh, 1988; Slanger et al., 2004]. Главный недостаток указанной работы состоял в том, что расчет распределений $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ и $O_2(A'^3\Delta_u, v)$ проводился только для одной высоты 95 км.

В данной работе представлена модель электронной кинетики состояний $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ молекулы O_2 на высотах нижней термосферы и мезосферы. Сравнение рассчитанных распределений $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ и $O_2(A'^3\Delta_u, v)$ во всем диапазоне высот 80–110 км с данными работ [Stegman and Murtagh, 1988; Slanger et al., 2004] позволит более точно оценить квантовые выходы различных колебательных уровней состояний, исходных для полос Герцберга, в тройных столкновениях (5).

2. МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ КИНЕТИКИ O_2^*

При расчете концентраций $O_2(c^1\Sigma_u^-, v)$, $O_2(A'^3\Delta_u, v)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ на высотах нижней термосферы и мезосферы учтем излучательные процессы (1)–(4), в результате которых происходит свечение полос Герцберга I, Чемберлена, Герцберга II и III. Для всех спонтанных переходов (1)–(4) воспользуемся результатами расчетов коэффициентов Эйнштейна в работе [Bates, 1989].

Кроме того, учтем следующие межмолекулярные и внутримолекулярные процессы переноса электронного возбуждения с участием O_2^* при столкновениях с N_2 и O_2



где Y обозначает пять электронно-возбужденных состояний $O_2 a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$, а Y' – те же состояния, но без учета того, которое гасится, и основное $X^3\Sigma_g^-$. Расчет коэффициентов скоростей гашения электронного возбуждения для процессов 6(a–b), 7(a–b), 8(a–b) проводился в работе [Kirillov, 2010]. При этом использовались аналитические выражения и формулы из работы [Kirillov, 2004a, б], основанные на приближениях Ландау–Зинера и Розена–Зинера.

При расчете коэффициентов гашения электронно-возбужденных состояний молекулярного кислорода в статье [Kirillov, 2010] предполагались одинаковые нормировочные множители при столкновениях с молекулами O_2 и N_2 . Это привело к тому, что рассчитанные коэффициенты гашения в случае столкновений с молекулами азота превышали экспериментальные значения. В настоящей работе мы учтем данное расхождение и предположим, что газокинетический радиус молекулы O_2 в 1.25 раза больше, чем у молекулы N_2 , а вероятности внутримолекулярных переходов (6b, b), (7b, b), (8b, b) не зависят от типа молекулы, с которой происходит столкновение.

На рисунках 1–3 представлены рассчитанные коэффициенты гашения молекул $O_2(c^1\Sigma_u^-, v)$, $O_2(A'^3\Delta_u, v)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ при столкновениях с O_2 и N_2 , используемые в настоящей работе. Кроме того, для состояний $c^1\Sigma_u^-$ и $A^3\Sigma_u^+$ проводится сравнение с имеющимися экспериментальными данными работ [Copeland et al., 1996; Wouters et al., 2002] и [Knutsen et al., 1994; Copeland et al., 1994; Slanger et al., 1984] соответственно. Как видно из рисунков 1 и 3, наблюдается достаточно хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными. Кроме упомянутых экспериментальных результатов на рис. 1 приведен коэффициент

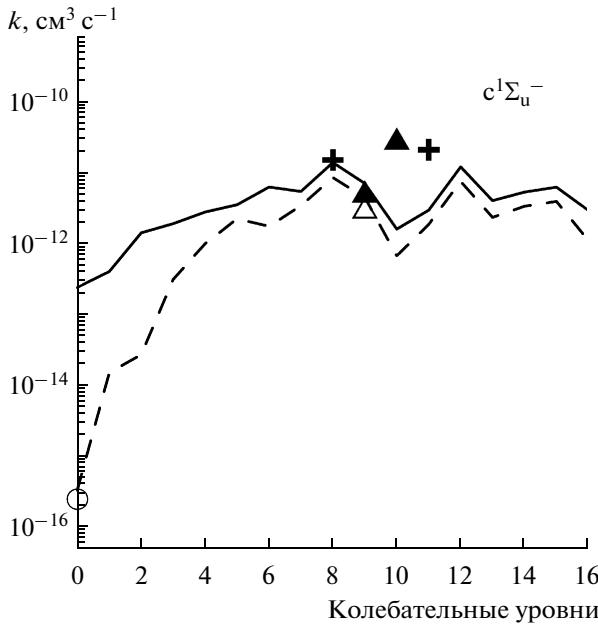


Рис. 1. Рассчитанные коэффициенты для процессов (6а, б) (сплошная линия) и (6в) (штриховая линия) сравниваются с данными [Copeland et al., 1996; Wouters et al., 2002] (темные треугольники – при $T = 300$ К, крестики – при $T = 245$ К) для столкновений $O_2(c^1\Sigma_u^-)$, $v = 8–11$) + O_2 , [Copeland et al., 1996] (светлый треугольник) для столкновения $O_2(c^1\Sigma_u^-)$, $v = 9$) + N_2 , [Garcia-Munoz et al., 2009] (круг) для столкновения $O_2(c^1\Sigma_u^-)$, $v = 0$) + CO_2 .

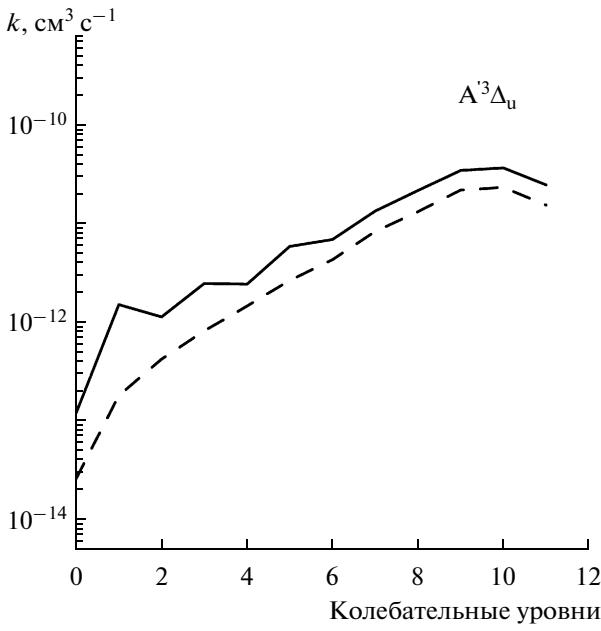


Рис. 2. Рассчитанные коэффициенты для процессов (7а, б) (сплошная линия) и (7в) (штриховая линия).

гашения молекул $O_2(c^1\Sigma_u^-, v = 0)$ при столкновении с молекулой углекислого газа CO_2 из работы [Garcia-Munoz et al., 2009]. Авторы работы [Garcia-Munoz et al., 2009] на основании наблюдений интенсивностей полос системы Герцберг II (процесс (3)) свечения атмосферы Венеры смогли оценить значение данного коэффициента. Если предположить, что молекула CO_2 в столкновениях в процессе $O_2(c^1\Sigma_u^-, v = 0) + CO_2$ ведет себя аналогично молекуле N_2 и участвует только во внутримолекулярных процессах (как (6в)), то согласие коэффициента скорости $2.45 \times 10^{-16} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для CO_2 с рассчитанным в настоящей работе значением $3.3 \times 10^{-16} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для процесса (6в) при $v = 0$ можно рассматривать идеальным.

На основе всех перечисленных процессов, при расчете концентраций $O_2(c^1\Sigma_u^-, v)$, $O_2(A'^3\Delta_u, v)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ воспользуемся решением следующей системы уравнений

$$\begin{aligned} Q^c q_v^c + \sum_{Y=c, A', A; v'} k_{v'v}^{*Yc} [O_2] N_v^Y + \\ + \sum_{Y=A', A; v'} (k_{v'v}^{**Yc} [O_2] + k_{v'v}^{Yc} [N_2]) N_v^Y = \\ = \left\{ \sum_{v'} A_{vv'}^{cX} + \sum_{Y=a, b, c, A', A; v'} k_{v'v}^{*cY} [O_2] + \right. \\ \left. + \sum_{Y=X, a, b, A', A; v'} \left(k_{v'v}^{**cY} [O_2] + k_{v'v}^{cY} [N_2] \right) + k_O [O] \right\} N_v^c, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} Q^A q_v^A + \sum_{Y=c, A', A; v'} k_{v'v}^{*YA} [O_2] N_v^Y + \\ + \sum_{Y=c, A; v'} (k_{v'v}^{**YA} [O_2] + k_{v'v}^{YA} [N_2]) N_v^Y = \\ = \left\{ \sum_{v'} A_{vv'}^{AX} + \sum_{v'} A_{vv'}^{Aa} + \sum_{Y=a, b, c, A', A; v'} k_{v'v}^{*AY} [O_2] + \right. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\left. + \sum_{Y=X, a, b, c, A; v'} \left(k_{v'v}^{**AY} [O_2] + k_{v'v}^{AY} [N_2] \right) + k_O [O] \right\} N_v^A$$

$$\begin{aligned} Q^A q_v^A + \sum_{Y=c, A', A; v'} k_{v'v}^{*YA} [O_2] N_v^Y + \\ + \sum_{Y=c, A'; v'} (k_{v'v}^{**YA} [O_2] + k_{v'v}^{YA} [N_2]) N_v^Y = \\ = \left\{ \sum_{v'} A_{vv'}^{AX} + \sum_{Y=a, b, c, A', A; v'} k_{v'v}^{*AY} [O_2] + \right. \\ \left. + \sum_{Y=X, a, b, c, A'; v'} \left(k_{v'v}^{**AY} [O_2] + k_{v'v}^{AY} [N_2] \right) + k_O [O] \right\} N_v^A, \end{aligned} \quad (11)$$

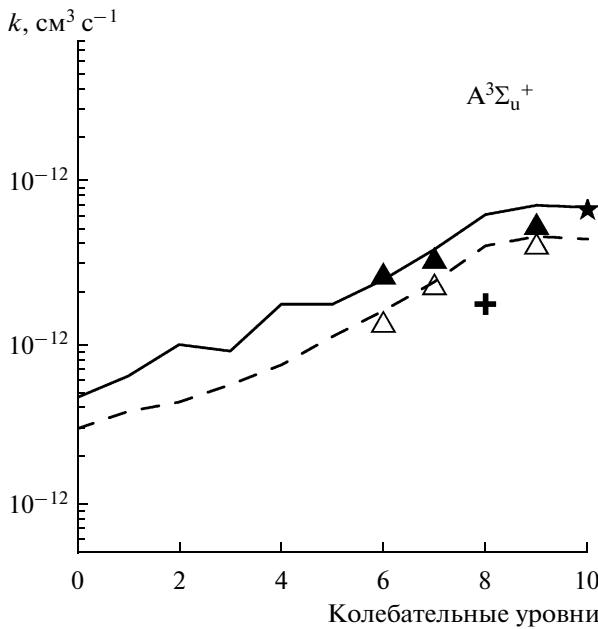


Рис. 3. Рассчитанные коэффициенты для процессов (8а, б) (сплошная линия) и (8в) (штриховая линия) сравниваются с данными [Knutson et al., 1994] (темные треугольники), [Copeland et al., 1994] (звезды), [Slanger et al., 1984] (крестик) для столкновений $O_2(A^3\Sigma_u^+, v = 6-10) + O_2$, [Knutson et al., 1994] (светлые треугольники) для столкновений $O_2(A^3\Sigma_u^+, v = 6, 7, 9) + N_2$.

где Q^Y обозначает скорость образования Y -состояния ($c^1\Sigma_u^-$, $A^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$) в тройных столкновениях (5) (в $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$), q_v^Y — квантовый выход колебательного уровня v состояния Y в процессе (5), $A_{vv'}^{YZ}$ — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучательного перехода $Y, v \rightarrow Z, v'$, $k_{vv'}^{*YZ}$, $k_{vv'}^{**YZ}$ — коэффициенты межмолекулярных (6а, 7а, 8а) и внутримолекулярных (6б, 7б, 8б), (6в, 7в, 8в) процессов соответственно, при которых происходит гашение Y, v и образование Z, v' , k_O — коэффициент гашения на атомах кислорода.

Коэффициенты $k_{vv'}^{*YZ}$, $k_{vv'}^{**YZ}$, $k_{vv'}^{YZ}$ берутся согласно настоящим оценкам и приведенным в работе [Kirillov, 2010]. Относительно коэффициента k_O будет сказано позже.

3. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

$O_2(c^1\Sigma_u^-)$ И $O_2(A^3\Delta_u)$

Проведем расчет концентраций $O_2(c^1\Sigma_u^-, v)$, $O_2(A^3\Delta_u, v)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ на высотах 80–110 км с учетом всех упомянутых процессов. Для этих рас-

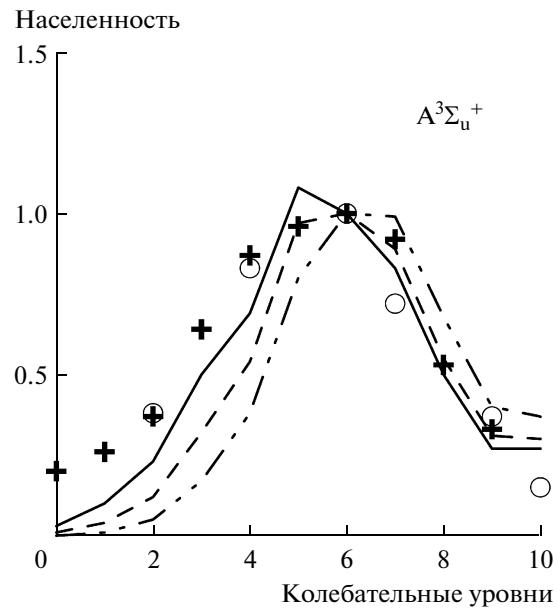


Рис. 4. Рассчитанные населенности колебательных уровней состояния $A^3\Sigma_u^+$ в нижней термосфере и мезосфере при $k_O = 1 \times 10^{-11}, 3 \times 10^{-11}, 10 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$ (сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии соответственно) сравниваются с экспериментальными оценками [Stegman and Murtagh, 1988] (кружки) и [Slanger et al., 2004] (крестики).

четов необходимы сведения о концентрации основных нейтральных составляющих N_2 , O_2 , O на указанных высотах. Для $[N_2]$ и $[O_2]$ используем данные работы [Rodrigo et al., 1986]. Концентрации атомарного кислорода в области нижней термосферы и мезосферы показывают сильную зависимость от месяца и солнечной активности [Семенов и Шефов, 2005].

Аналогично предложенному в работе [Kirillov, 2011] проведем сравнение рассчитанных населенностей с экспериментальными оценками [Stegman and Murtagh, 1988] и [Slanger et al., 2004]. Stegman and Murtagh [1988] проводили свои наблюдения при помощи сканирующего спектрометра в течение двух лет. Slanger et al. [2004] использовали спектральные данные, полученные с телескопа Keck I в октябре и ноябре 1999 г. в момент значительного роста солнечной активности. Поэтому воспользуемся результатами работы [Семенов и Шефов, 2005] по концентрациям кислорода для ноября в период максимума солнечной активности (см. рис. 4 в указанной работе). Данный профиль $[O]$ не сильно расходится с аналогичными профилями для многих месяцев и в период минимума солнечной активности (см. рис. 3 в указанной работе).

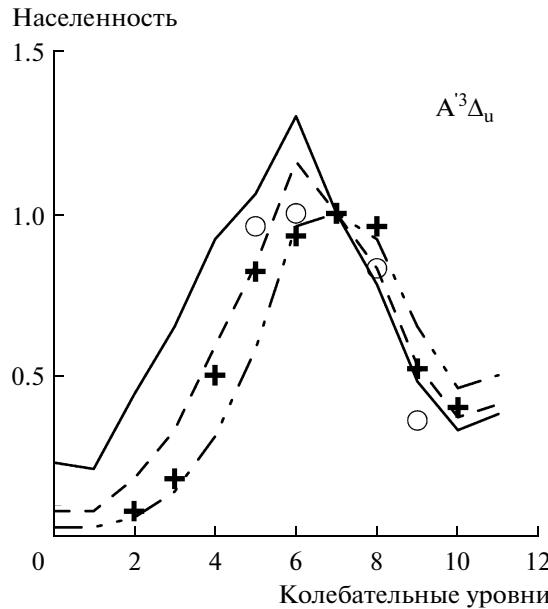


Рис. 5. Рассчитанные населенности колебательных уровней состояния $A'^3\Delta_u$ в нижней термосфере и мезосфере при $k_O = 1 \times 10^{-11}, 3 \times 10^{-11}, 10 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии соответственно) сравниваются с экспериментальными оценками [Stegman and Murtagh, 1988] (кружки) и [Slanger et al., 2004] (крестики).

При расчете коэффициент скорости реакции тройного столкновения при $T = 200 \text{ К}$ возьмем равным $k_5 = 10 \times 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ согласно приведенному в работе [Pejakovic et al., 2008], квантовые выходы состояний $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ в процессе (5) равными 0.03, 0.18, 0.06, соответственно, аналогично тем, которые рассматривались в работах [Lopez-Gonzalez et al., 1992; Kirillov, 2011]. Измерения коэффициента скорости k_O для рассматриваемых состояний малочисленны и проведены только для наиболее низких уровней состояний $c^1\Sigma_u^-$ и $A^3\Sigma_u^+$ [Kenner and Ogrzylo, 1980, 1983, 1984]. Авторами указанных работ были получены значения от 5.9×10^{-12} до $1.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, поэтому в качестве первого приближения положим $k_O = 1 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для всех колебательных уровней состояний $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$.

Квантовые выходы q_v колебательных уровней состояний, исходных для полос Герцберга, в реакции тройного столкновения будем рассчитывать аналогично предложенной в работе [Kirillov, 2011] согласно формуле

$$q(E_v) \sim \exp[-(E_v - E_0)^2 / \alpha^2], \quad (12)$$

где E_v – энергия колебательного уровня v , E_0 и α – параметры, которые определяются методом наименьших квадратов при сравнении рассчитанных в столбе (80–110 км) населенностей $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ и $O_2(A'^3\Delta_u, v)$ с данными работ [Stegman and Murtagh, 1988] и [Slanger et al., 2004]. Как и в работе [Slanger et al., 2004] нормировку населенности проведем путем деления на населенность $v = 6$ для $A^3\Sigma_u^+$ состояния и $v = 7$ для $A'^3\Delta_u$ состояния. При варьировании параметров E_0 и α используем шаг $\Delta E_0 = \Delta \alpha = 50 \text{ см}^{-1}$. Наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных данных получается при $E_0 = 40000 \text{ см}^{-1} = 4.96 \text{ эВ}$, $\alpha = 1500 \text{ см}^{-1}$. Данные значения параметров E_0 и α расходятся со значениями, которые были получены в работе [Kirillov, 2011], однако еще раз следует заметить, что в той работе расчет проводился только для одной высоты 95 км.

Известно, что неупругое взаимодействие электронно-возбужденных молекул с атомами кислорода $O(^3P)$ может протекать как через неадиабатические пути релаксации электронной энергии [Никитин, 1970], так и путем обмена атомом. Например, измерения скоростей гашения электронно-возбужденного синглетного азота $N_2(a^1\Pi_g)$ молекулами N_2 , O_2 и атомами O в работах [Gudipati et al., 2002; Khachatrian et al., 2003] показали, что скорости гашения атомами в 3.3 и 50 раз больше, чем у O_2 и N_2 , соответственно. Поэтому в настоящей работе расчет проведен также для значений $k_O = 3 \times 10^{-11}$ и $10 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

На рисунках 4 и 5 результаты расчета сравниваются с данными работ [Stegman and Murtagh, 1988] и [Slanger et al., 2004]. Как видно из приведенных рисунков, увеличение коэффициента гашения k_O приводит к значительному понижению населенностей нижних уровней обоих состояний. Лучшее согласие рассчитанных населенностей состояния $A^3\Sigma_u^+$ с экспериментальными оценками наблюдается для пониженных значений k_O . Для состояния $A'^3\Delta_u$, наоборот, рост k_O приводит к значительному уменьшению относительных населенностей колебательных уровней $v = 2–6$ и большему соответствуию результатам эксперимента.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Представлена модель кинетики электронно-возбужденных молекул $O_2(c^1\Sigma_u^-, v)$, $O_2(A'^3\Delta_u, v)$, $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ на высотах нижней термосферы и мезосфера, где происходит свечение полос Герцберга I и Чемберлена, доминирующих в спектре излучения ночной верхней атмосферы в интервале

длин волн 250–500 нм. Модель включает в себя процессы образования O_2^* в результате тройных столкновений, гашение электронного возбуждения при спонтанных излучательных процессах и неупругих столкновениях с составляющими N_2 , O_2 , O , образование O_2^* при межмолекулярных и внутримолекулярных процессах переноса энергии во время столкновений с молекулами O_2 и N_2 .

2. Модель была использована для расчета относительных населенностей $O_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ и $O_2(A'^3\Delta_u, v)$ на высотах 80–110 км. Проведено сравнение рассчитанных населенностей с результатами экспериментальных оценок, полученных в работах [Stegman and Murtagh, 1988] и [Slanger et al., 2004]. Показано, что рост коэффициента гашения k_o атомами кислорода приводит к уменьшению населенностей нижних колебательных уровней обоих состояний.

Автор благодарит профессора Н.Н. Шефова за полезные советы и замечания при написании статьи. Работа поддержана Программой Президиума РАН № 4, Программой ОФН “Плазменные процессы в солнечной системе”, грантом РФФИ № 09-02-91002-АФН_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 455 с. 1970.
- Семенов А.И., Шефов Н.Н. Модель вертикального распределения концентрации атомарного кислорода в области мезопаузы и нижней термосферы // Геомагнетизм и аэрономия. Т. 45. № 6. С. 844–855. 2005.
- Шефов Н.Н., Семенов А.И., Хомич В.Ю. Излучение верхней атмосферы – индикатор ее структуры и динамики. М.: ГЕОС, 740 с. 2006.
- Bates D.R. Oxygen band system transition arrays // Planet. Space Sci. V. 37. № 7. P. 881–887. 1989.
- Broadfoot A.L., Bellaire P.J., Jr. Bridging the gap between ground-based and space based observations of the night airglow // J. Geophys. Res. V. 104. № A8. P. 17127–17138. 1999.
- Broadfoot A.L., Kendall K.R. The airglow spectrum, 3000–10000 Å // J. Geophys. Res. V. 73. № 1. P. 426–428. 1968.
- Copeland R.A., Knutson K., Slanger T.G. Using laser-induced fluorescence to study molecules of atmospheric importance // Proc. International Conference on Lasers'93. Lake Tahoe, Nevada, USA, 6–9 December 1993. McLean, VA: STS Press. P. 318–325. 1994.
- Copeland R.A., Knutson K., Onishi M.E., Yalcin T. Collisional removal of $O_2(c^1\Sigma_u^-, v = 9)$ by O_2 , N_2 , and He // J. Chem. Phys. V. 105. № 23. P. 10349–10355. 1996.
- Degen V. Excitation of the Herzberg I bands of O_2 in laboratory afterglow and night airglow // J. Geophys. Res. V. 77. № 31. P. 6213–6218. 1972.
- Garcia-Munoz A., Mills E.P., Slanger T.G., Piccioni G., Drossart P. The visible and near-infrared nightglow of molecular oxygen in the atmosphere of Venus // J. Geophys. Res. V. 114. E12002. doi:10.1029/2009JE003447. 2009.
- Gudipati M.S., Copeland R.A., Ginter M.L. Collisional removal rate constants for $N_2(a, v = 0 \text{ and } 1)$ with N_2 , O_2 and O colliders at 300, 240 and 150 K // EOS Trans. AGU. V. 83. P. S236. 2002.
- Kenner R.D., Ogryzlo E.A. Deactivation of $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ by O_2 , O and Ar // Int. J. Chem. Kinetics. V. 12. № 7. P. 501–508. 1980.
- Kenner R.D., Ogryzlo E.A. Quenching of $O_2(c^1\Sigma_u^-)$ $v = 0$ by $O(^3P)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, and other gases // Can. J. Chem. V. 61. № 5. P. 921–926. 1983.
- Kenner R.D., Ogryzlo E.A. Quenching of the $O_2(A_{v=2} \rightarrow \rightarrow X_{v=5})$ Herzberg I band by $O_2(a)$ and O // Can. J. Phys. V. 62. № 12. P. 1599–1602. 1984.
- Khachatrian A., Wouters E.R., Gudipati M.S., Ginter M.L., Copeland R.A. Temperature dependent collisional energy transfer of $N_2(a^1\Pi_g \text{ and } a^1\Sigma_u^-)$, $v = 0 \text{ and } 1$ // EOS Trans AGU. V. 84. P. F1149–F1150. 2003.
- Kirillov A.S. Application of Landau-Zener and Rosen-Zener approximations to calculate rates of electron energy transfer processes // Adv. Space Res. V. 33. № 6. P. 993–997. 2004a.
- Kirillov A.S. Calculation of rate coefficients of electron energy transfer processes for molecular nitrogen and molecular oxygen // Adv. Space Res. V. 33. № 6. P. 998–1004. 2004b.
- Kirillov A.S. Electronic kinetics of molecular nitrogen and molecular oxygen in high-latitude lower thermosphere and mesosphere // Ann. Geophysicae V. 28. № 1. P. 181–192. 2010.
- Kirillov A.S. Electronic kinetics of molecular oxygen in the nightglow // Int. J. Rem. Sens. V. 32. № 11. P. 3129–3138. 2011.
- Knutson K., Dyer M.J., Copeland R.A. Laser double-resonance study of the collisional removal of $O_2(A^3\Sigma_u^+, v = 6, 7, \text{ and } 9)$ with O_2 , N_2 , CO_2 , Ar , and He // J. Chem. Phys. V. 101. № 9. P. 7415–7422. 1994.
- Lopez-Gonzalez M.J., Lopez-Moreno J.J., Rodrigo R. Altitude and vibrational distribution of the O_2 ultraviolet nightglow emissions // Planet. Space Sci. V. 40. № 7. P. 913–928. 1992.
- McDade I.C., Llewellyn E.J., Greer R.G.H., Murtagh D.P. The altitude dependence of the $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ vibrational distribution in the terrestrial nightglow // Planet. Space Sci. V. 30. № 11. P. 1133–1136. 1982.
- Pejakovic D.A., Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Huestis D.L. Laboratory determination of the rate coefficient for three-body recombination of oxygen atoms in nitrogen // J. Geophys. Res. V. 113. A04303. doi:10.1029/2007JA012694. 2008.
- Rodrigo R., Lopez-Moreno J.J., Lopez-Puertas M., Moreno F., Molina A. Neutral atmospheric composition between 60 and 220 km: a theoretical model for mid-

- latitudes // *Planet. Space Sci.* V. 34. № 8. P. 723–743. 1986.
- *Schwartz R.N., Herzfeld K.F.* Vibrational relaxation times in gases (Three-dimensional treatment) // *J. Chem. Phys.* V. 22. № 5. P. 767–773. 1954.
- *Schwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F.* Calculation of vibrational relaxation times in gases // *J. Chem. Phys.* V. 20. № 10. P. 1591–1599. 1952.
- *Slanger T.G., Bishel W.K., Dyer M.J.* Photoexcitation of O₂ at 249.3 nm // *Chem. Phys. Lett.* V. 108. № 5. P. 472–474. 1984.
- *Slanger T.G., Cosby P.C., Huestis D.L., Widhalm A.M.* Nightglow vibrational distributions in the A³Σ_u⁺ and A³Δ_u states of O₂ derived from astronomical sky spectra // *Ann. Geophysicae.* V. 22. № 9. P. 3305–3314. 2004.
- *Stegman J., Murtagh D.P.* High resolution spectroscopy of oxygen u.v. airglow // *Planet. Space Sci.* V. 36. № 9. P. 927–934. 1988.
- *Wouters E.R., Amaral G.A., Cone K.V., Spangler E.L., Kalogerakis K.S., Copeland R.A.* Temperature dependence of the collisional deactivation processes in excited O₂: A probe to the relaxation pathways and energetics // *EOS Trans. AGU* V. 83. P. F1106. 2002.