

УДК 551.510.53

МОДЕЛЬ НАСЕЛЕННОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ СОСТОЯНИЯ $b^1\Sigma_g^+$ МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА НА ВЫСОТАХ НИЖНЕЙ ТЕРМОСФЕРЫ И МЕЗОСФЕРЫ

© 2012 г. А. С. Кириллов

ФГБУ науки Полярный геофизический институт КНЦ РАН, г. Апатиты (Мурманская обл.)

e-mail: kirillov@pgia.ru

Поступила в редакцию 29.07.2011 г.

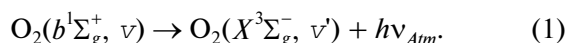
После доработки 18.11.2011 г.

Проведен расчет коэффициентов гашения электронно-возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-20)$ молекулами кислорода. Показано, что доминирующими каналами гашения являются межмолекулярные процессы переноса электронного возбуждения с образованием $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$.

Полученные коэффициенты используются при расчете относительных населенностей $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-20)$ на высотах 80–110 км. Проведено сравнение рассчитанных населенностей с результатами имеющихся в научной литературе экспериментальных оценок и получено удовлетворительное согласие.

1. ВВЕДЕНИЕ

Свечение полос Атмосферной системы молекулярного кислорода в спектре ночной верхней атмосферы происходит в результате спонтанных излучательных переходов с электронно-возбужденного состояния $b^1\Sigma_g^+$ молекулы O_2 на основное $X^3\Sigma_g^-$



Наиболее интенсивной из данной системы является полоса 761.9 нм, обусловленная переходом $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$, а второй по значимости является полоса 864.5 нм ($v' = 0 \rightarrow v'' = 1$) [Шефов и др., 2006]. Хотя интенсивность полосы 761.9 нм в свечении ночного неба в ~20 раз больше интенсивности 864.5 нм (6300 и 300 рэлей) [Перминов и др., 2007], она полностью поглощается в нижней атмосфере кислородом (обратный переход $X^3\Sigma_g^-, v'' = 0 \rightarrow b^1\Sigma_g^+, v' = 0$) и может быть измерена во время ракетных исследований.

Первые измерения высотных профилей свечения полосы 761.9 нм относятся к началу 1960-х годов. Одними из таких пионерских исследований явились ракетные измерения, проводимые под руководством Т.М. Тарасовой [Tarasova, 1963]. В последующие десятилетия проводились многочисленные измерения профилей свечения полосы Атмосферной системы во время ракетных пусков [Witt et al., 1979; McDade et al., 1986; Ogawa et al., 1987].

Как следствие ограниченности числа полос Атмосферной системы O_2 , профили интенсивности которых измерялись во время ракетных пусков, теоретические модели образования и гибели молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ [Greer et al., 1981; McDade et al., 1986; Шефов и др., 2006] в основном ограничивались рассмотрением механизмов образования и гашения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ в области нижней термосферы и мезосферы. В частности, в работе [Шефов и др., 2006] столкновения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ с невозбужденными молекулами кислорода $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ вообще не рассматриваются в процессах гашения из-за малого коэффициента взаимодействия для нижайшего колебательного уровня $v = 0$.

Однако авторами [Slanger et al., 2000] впервые были представлены данные по интенсивностям полос Атмосферной системы с 15-ю колебательно-возбужденными уровнями $v = 1-15$, зарегистрированные с помощью телескопа Keck I. Было получено, что измеренное распределение интенсивностей свечения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-15)$ имеет бимодальный характер с двумя максимумами при $v = 3-4$, $v = 12$ и резким минимумом при $v = 8$. Для объяснения такого поведения полученного распределения интенсивностей авторы [Slanger et al., 2000] предположили две возможные причины. В первом случае они рассматривали различные механизмы образования колебательно-возбужденного $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ при таких реакциях, как $H + O_3$ и $NaO + O(^3P)$. Во втором случае они

предполагали, что данное поведение объясняется особенностями гашения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ молекулами кислорода.

В работах [Kirillov, 2004a, 2008; Кириллов, 2004] был проведен расчет коэффициентов скоростей гашения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ молекулами кислорода. Кроме того, в работе [Кириллов, 2011] представлена модель электронной кинетики состояний $c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$ на высотах нижней термосферы и мезосферы, которая позволяет оценить вклад каскадных процессов с указанных состояний на состояние $b^1\Sigma_g^+$. Совокупность результатов упомянутых работ позволяет исследовать особенности распределения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ в свечении ночного неба.

Как показывают экспериментальные измерения интенсивностей полос Атмосферной системы в авроральной ионосфере [Vallance Jones and Gattinger, 1974; Gattinger and Vallance Jones, 1976; Henriksen and Sivjee, 1990], в спектре полярных сияний наблюдаются эмиссии, обусловленные переходами ($v' = 1-5 \rightarrow v'' = v$). Этот факт указывает на то, что в авроральной ионосфере химические процессы приводят к эффективному образованию $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-5)$. Кроме того, $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ присутствует в активной среде химического кислородно-иодного лазера и участвует в процессах обмена энергией электронного и колебательного возбуждения [Аязов и др., 2003; Antonov et al., 2003]. Поэтому исследования особенностей взаимодействия $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ с атмосферными газами представляют не только теоретический интерес, но и важны в вопросах анализа состава спокойной и возмущенной верхней атмосферы, активной среды лазеров и т.п. на основе результатов спектроскопических исследований.

В данной работе исследуются основные механизмы гашения электронно-возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-20)$ при столкновениях с O_2 . Рассчитанные коэффициенты гашения используются при моделировании населенностей колебательных уровней $v = 1-20$ молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ на высотах 80–110 км нижней термосферы и мезосферы.

2. КОЭФФИЦИЕНТЫ СКОРОСТЕЙ

ГАШЕНИЯ $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ МОЛЕКУЛАМИ КИСЛОРОДА

Расчет коэффициентов скоростей гашения электронно-возбужденного состояния $b^1\Sigma_g^+, v \geq 0$ кислорода при столкновениях с невозбужденными молекулами O_2 проводился в работах [Kirillov,

2004a, 2008; Кириллов, 2004]. При этом использовались аналитические выражения и формулы из статей [Kirillov, 2004a, b], основанные на приближении Розена-Зинера и рассматривались следующие процессы

$$O_2(b^1\Sigma_g^+, v) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v'') + O_2(b^1\Sigma_g^+, v'), \quad (2a)$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^+, v) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v'') + O_2(a^1\Delta_g, v'), \quad (26)$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^+, v) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v') + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0), \quad (3a)$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^+, v) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g, v') + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0), \quad (36)$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^+, v) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0) \rightarrow O_2(c^1\Sigma_u^-, v') + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0), \quad (3b)$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^+, v) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0) \rightarrow O_2(A^3\Delta_u, v') + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0), \quad (3g)$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^+, v) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0) \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+, v') + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0), \quad (3d)$$

Из приведенных семи процессов два (2а, б) обозначают межмолекулярные переносы энергии электронного возбуждения, а пять (3а–д) обозначают внутримолекулярные переносы.

Энергия колебательного уровня $v = 30$ состояния $b^1\Sigma_g^+$ относительно $X^3\Sigma_g^-, v = 0$ составляет $40725 \text{ см}^{-1} = 5.05 \text{ эВ}$, что на 543 см^{-1} меньше первого предела диссоциации молекулы кислорода. Поэтому при исследовании кинетики электронно-возбужденной молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ в активной среде достаточно ограничиться первыми 31-м колебательными уровнями $v = 0-30$. Мы в данной работе по аналогии с работой [Kirillov, 2008] ограничимся рассмотрением 20-ти колебательных уровней $v = 1-20$, чтобы захватить интервал $v = 1-15$, для которых были представлены экспериментальные измерения светимостей полос Атмосферной системы в статье [Slinger et al., 2000], и проследить динамику представляемых величин для чуть больших значений v .

Как показывают расчеты, для межмолекулярных процессов (2а, б) достаточно учесть вклад каналов только при $v' = 0.1$, а при $v' \geq 2$ их вклад пренебрежимо мал. Объясняется это тем фактом, что с ростом v' происходит резкое умень-

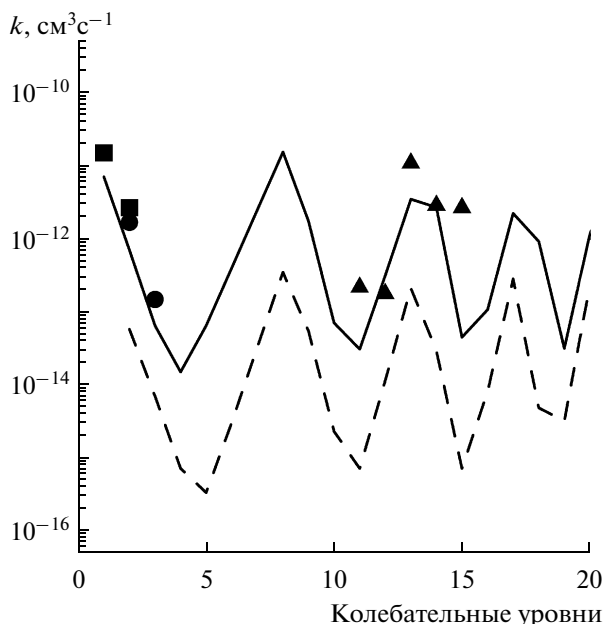


Рис. 1. Рассчитанные коэффициенты для процесса (2а) при $v' = 0$ (сплошная линия) и $v' = 1$ (штриховая линия) сравниваются с данными [Bloemink et al., 1998] (квадраты), [Kalogerakis et al., 2002] (круги), [Amaral et al., 2002; Slanger and Copeland, 2003] (треугольники).

шение факторов Франка-Кондона переходов $X^3\Sigma_g^-, v'' = 0 \rightarrow b^1\Sigma_g^+, v'$ и $X^3\Sigma_g^-, v'' = 0 \rightarrow a^1\Delta_g, v'$, используемых при расчете скоростей гашения [Kirillov, 2004a]. Кроме того, при больших значениях скоростей гашения дефект энергетического резонанса (ΔE) должен быть минимальным.

На рисунках 1 и 2 приведены рассчитанные константы скоростей гашения O_2 ($b^1\Sigma_g^+, v = 1-20$) при $T = 300$ К для процессов (2а) и (2б), соответственно, при $v' = 0$ и $v' = 1$. Также на указанных рисунках представлены результаты экспериментальных измерений, полученных в работах [Bloemink et al., 1998; Kalogerakis et al., 2002; Amaral et al., 2002; Slanger and Copeland, 2003]. Кроме того, на рис. 2 представлены основные вклады процессов (3а) при $v' = v + 9$ и (3б) при $v' = v + 3$. Что касается процессов (3в–д), то для рассмотренных колебательных уровней $v = 1-20$ ими можно пренебречь.

Как видно из рис. 1, рассчитанные константы скоростей процесса (2а) при $v' = 0$ хорошо согласуются с экспериментальными оценками в работах [Bloemink et al., 1998; Kalogerakis et al., 2002], полученными для $v = 1-3$. Что касается экспериментальных данных [Amaral et al., 2002; Slanger and Copeland, 2003] для $v = 11-15$, то, как видно из рисунков 1 и 2, с ними согласуются рассчитанные константы как (2а), так и (2б) процессы при $v' = 0$.

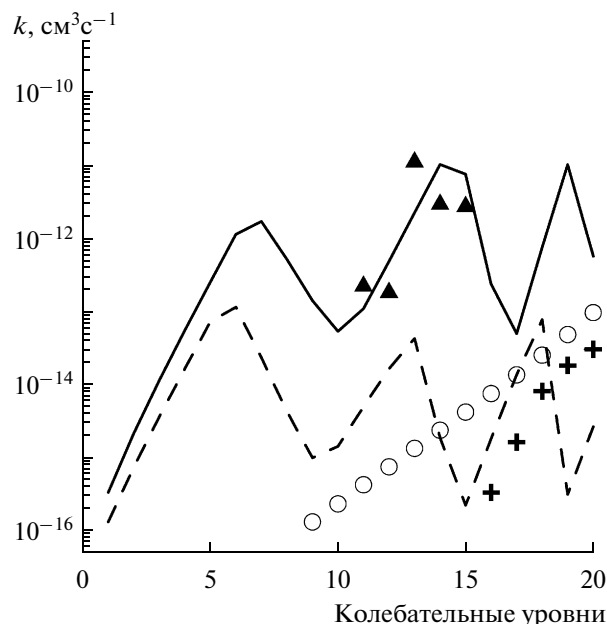


Рис. 2. Рассчитанные коэффициенты для процессов (2б) при $v' = 0$ (сплошная линия) и $v' = 1$ (штриховая линия), (3а) (крестики), (3б) (круги) сравниваются с данными [Amaral et al., 2002; Slanger and Copeland, 2003] (треугольники).

Рассчитанные коэффициенты показывают осциллирующую зависимость от колебательного числа v . Для коэффициентов гашения, рассчитанных для состояний $c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$ в работе [Кириллов, 2011], подобной зависимости не наблюдалось. Объясняются подобные осциллирующие зависимости вкладом единственного канала в процесс гашения $b^1\Sigma_g^+, v$, для которого исключительно важен дефект энергетического резонанса. Так, в случае процесса (2а) при $v' = 0$ для колебательных уровней $v = 1-3$ основным каналом гашения является переход $b^1\Sigma_g^+, v \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v''$ с $\Delta v = v - v'' = 0$, для $v = 4-10$ — с $\Delta v = 1$; для $v = 11-15$ — с $\Delta v = 2$; для $v = 16-18$ — с $\Delta v = 3$; для $v = 19-20$ — с $\Delta v = 4$. При этом дефект энергетического резонанса при $v = 1, 2, 3, 4$ составляет $\Delta E = 152, 308, 469$ и 852 см⁻¹, соответственно. Именно этот рост и вызывает сильное уменьшение коэффициента при изменении v от 1 до 4. С дальнейшим ростом v величина ΔE уменьшается и достигает значения 40 см⁻¹ при $v = 8$, что приводит к росту коэффициентов гашения. Потом опять наблюдается рост и уменьшение ΔE . Так, минимальные значения $\Delta E < 200$ см⁻¹ получаются при $v = 13, 14, 17, 18$. Кривые, представленные на рисунках 1 и 2, были рассчитаны для температуры $T = 300$ К и сравниваются с экспериментальными данными, полученными при комнатной температуре. При уменьшении температуры амплитуда ос-

циллий увеличивается, поскольку рассчитываемые константы пропорциональны $\exp(-\Delta E/\alpha T)$, где α – параметр.

В случае состояний $c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$ вклад в гашение вносит совокупность различных каналов, что не приводит к подобным осцилляциям. Кроме того из представленных рисунков видно, что при рассмотрении кинетики $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 1-20)$ достаточно ограничиться константами процесса (2a) при $\nu' = 0$ и 1 и константами процесса (2б) при $\nu' = 0$.

Расчет представленных констант проводился на основании формул из статей [Kirillov, 2004a, b], основанных на приближении Розена-Зинера. Данное приближение используется для случая, когда потенциальные поверхности практически параллельны и не имеют пересечения (см. рис. 1 из работы [Zhu and Lin, 2006]). В процессах (2a) и (2б) рассматриваются только состояния $X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$, имеющие одну и ту же электронную конфигурацию $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$. Различие состоит только в том, что у состояний $X^3\Sigma_g^-$ и $b^1\Sigma_g^+$ электронами занято по одной π_{g+} и π_{g-} орбитали (+ и – означают проекцию орбитального момента на ось молекулы), а у состояния $a^1\Delta_g$ сразу оба электрона или на π_{g+} , или на π_{g-} орбиталях [Слэтер, 1965, гл. 6, параграф 5]. В таком случае неизбежно должна получаться прямая зависимость констант от температуры, поскольку туннельные эффекты сильнее проявляются с ростом температуры.

В работе [Кириллов, 2004] рассчитывалась температурная зависимость констант гашения $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 1-3)$ и проводилось сравнение с экспериментальными данными. Результаты расчета показали хорошее согласие с имеющимися экспериментальными оценками.

3. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $O_2(b^1\Sigma_g^+)$

Исходя из рассмотренных процессов, при расчете концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 1-20)$ воспользуемся решением следующей системы уравнений:

$$Q_\nu^b = \left\{ A_\nu^b + \sum_{\nu'=0.1} k_{\nu\nu'}^{bb}[O_2] + \sum_{\nu'=0.1} k_{\nu\nu'}^{ba}[O_2] + k_{N_2}[N_2] + k_O[O] \right\} N_\nu^b \quad (4)$$

где Q_ν^b обозначает скорость образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 1-20)$ (в $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$), A_ν^b – сумма по ν' коэффициентов Эйнштейна для спонтанных излучатель-

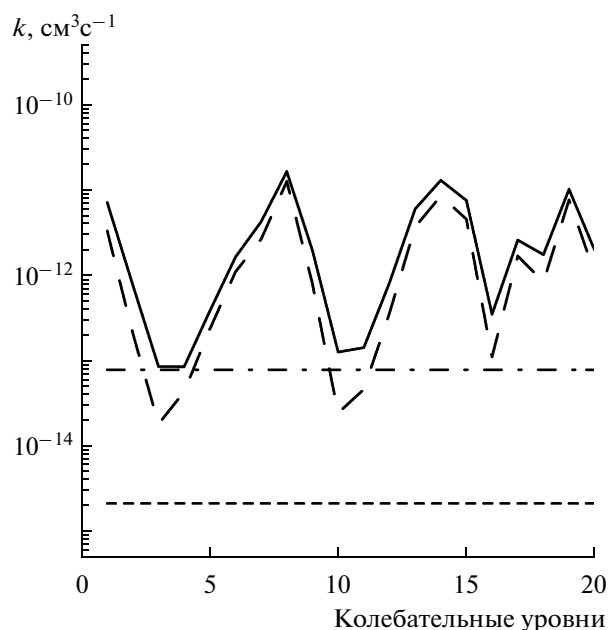


Рис. 3. Константы k_{O_2} (сплошная линия и длинные штрихи при $T = 300$ и 200 К соответственно), k_{N_2} (короткие штрихи) и k_O (штрихпунктирная линия) для колебательных уровней $\nu = 1-20$ состояния $b^1\Sigma_g^+$.

ных переходов $b^1\Sigma_g^+, \nu \rightarrow X^3\Sigma_g^-, \nu'', k_{\nu\nu'}^{bb}, k_{\nu\nu'}^{ba}$ – коэффициенты межмолекулярных (2a) и (2б) процессов, соответственно, k_{N_2} и k_O – коэффициенты гашения молекулами азота и атомами кислорода. Коэффициенты $k_{\nu\nu'}^{bb}, k_{\nu\nu'}^{ba}$ берутся согласно настоящим оценкам; $k_{N_2} = 2.2 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $k_O = 8 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ – согласно [Шефов и др., 2006], $A_\nu^b = 0.083 \text{ с}^{-1}$ полагаем для всех рассматриваемых двадцати колебательных уровней [Vallance Jones, 1974].

На рисунке 3 представлены k_{O_2}, k_{N_2} и k_O для $\nu = 1-20$ состояния $b^1\Sigma_g^+$, используемые в настоящих расчетах, где

$$k_{O_2} = \sum_{\nu'=0.1} k_{\nu\nu'}^{bb} + \sum_{\nu'=0.1} k_{\nu\nu'}^{ba} \quad (5)$$

При этом для k_{O_2} приведены константы для двух температур $T = 300$ и 200 К. Как видно из приведенного рисунка, для всего интервала рассматриваемых колебательных уровней k_{N_2} намного меньше k_{O_2} , и поэтому вкладом столкновений с молекулами азота в уравнениях (4) можно пренебречь.

Что касается скоростей образования Q_ν^b , то здесь возможен вклад как тройных столкновений

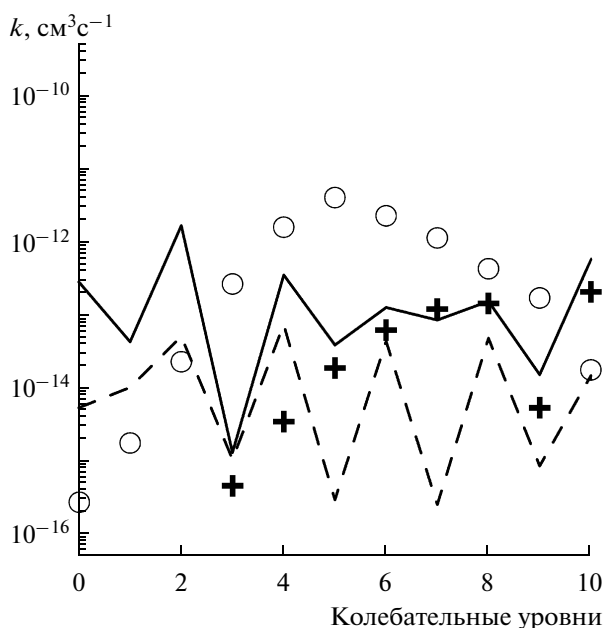
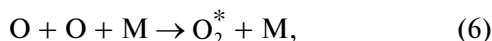
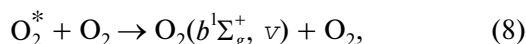
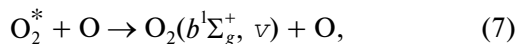


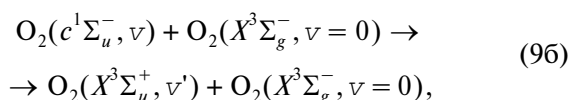
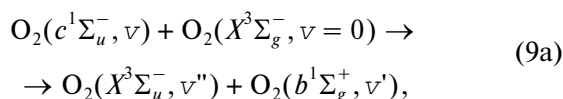
Рис. 4. Рассчитанные коэффициенты скоростей процесса (9а) при $v' = 0.1$ (сплошная и штриховая линии соответственно) и процесса (9б) при $v' = v + 16, v + 15$ (кружки и крестики соответственно).



где M обозначает молекулы азота и кислорода с квантовым выходом $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ $f = 0.02-0.03$ [Wraight, 1982; Smith, 1984; Bates, 1988], так и вклад атомно-молекулярных процессов



[Greer et al., 1981; McDade et al., 1986; Шефов и др., 2006], где O_2^* обозначает возбужденный в состоянии $c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$ молекулярный кислород, образуемый при тройных столкновениях (6). Проведем оценку скоростей образования молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v')$ при столкновениях (8) с участием $O_2(c^1\Sigma_u^-, v)$:



в соответствии с работами [Kirillov, 2010; Кириллов, 2011]. На рисунке 4 показаны рассчитанные коэффициенты скоростей основных каналов образования $v' = 0.1$ для межмолекулярного (9а) и

$v' = v + 16, v + 15$ – для внутримолекулярного (9б) процессов переноса энергии электронного возбуждения. Расчеты показали, что всеми остальными каналами можно пренебречь. Данные результаты наглядно указывают на то, что при процессах (9а) и (9б) образуются $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ либо с малыми, либо с очень большими значениями v' . В случае $A'^3\Delta_u$ и $A^3\Sigma_u^+$ состояний получаются аналогичные результаты.

Оценки скоростей образования состояний $c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$ при тройных столкновениях (6) в работе [Кириллов, 2011] показали, что максимально образуются колебательные уровни с энергией порядка 40000 см^{-1} , что для состояния $b^1\Sigma_g^+$ соответствует ~ 27 -му колебательному уровню. Для уровней $v = 1-15$, для которых были проведены измерения интенсивностей свечения в работе [Slanger et al., 2000], в таком случае будут скорости возбуждения, близкие к нулю.

Учитывая все вышесказанное, мы проведем расчет заселенностей молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ по колебательным уровням, не уточняя механизмы образования $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в диапазоне высот 80–110 км. При расчете положим, что скорости образования Q_v^b в уравнениях (4) одинаковы для всех рассматриваемых 20-ти колебательных уровней данного состояния. Интегрирование выполним в указанном диапазоне высот, предположив также, что величина Q_v^b пропорциональна скорости протекания реакции (6) [Кириллов, 2011]. Аналогично [Кириллов, 2011] концентрации атомарного кислорода берем согласно приведенным в статье [Семенов и Шефов, 2005].

На рисунке 5 рассчитанные для двух значений k_{O_2} (при $T = 300$ и 200 К) населенности колебательных уровней $v = 1-20$ молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ сравниваются с экспериментальными значениями [Slanger et al., 2000]. Нормировка сделана на населенность третьего колебательного уровня. Авторы работы [Slanger et al., 2000] проводили спектрометрические исследования в диапазоне спектра 695–783 нм, используя наблюдения свечения ночной верхней атмосферы с помощью телескопа Кеск I. Общая интенсивность полос Атмосферной системы с 15-ти колебательных уровней $v = 1-15$ составила ~ 150 рэлей, что более, чем на порядок, слабее общей интенсивности полос нулевого уровня $v = 0$.

Рассчитанные населенности аналогично экспериментальным значениям показывают максимум при $v = 3$, резкое уменьшение при $v = 8$, возрастание после $v = 8$ и последующее уменьшение на $v = 13-15$. С дальнейшим ростом v наблюдается рост населенности при $v = 16$ и значительное

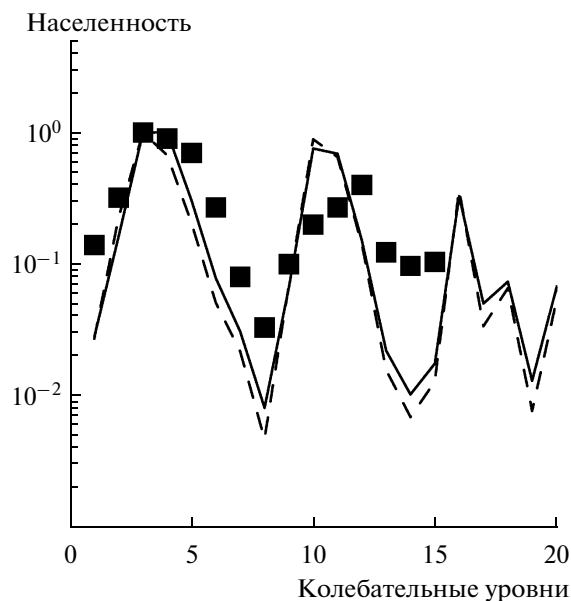


Рис. 5. Рассчитанные населенности колебательных уровней $v = 1-20$ состояния $b^1\Sigma_g^+$ для двух значений k_{O_2} при $T = 300$ и 200 К (сплошная и штриховая линии соответственно) сравниваются с экспериментальными оценками [Slanger et al., 2000] (квадраты).

понижение при $v = 19$. Исходя из полученного соответствия, можно сделать вывод, что бимодальное поведение в экспериментальных оценках населенностей 15-ти колебательных уровней состояния $b^1\Sigma_g^+$, полученное в работе [Slanger et al., 2000], скорее всего объясняется не различными механизмами образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ на высотах нижней термосферы и мезосферы, а особенностями гашения данной молекулы в процессах (2а) и (2б). При этом следует заметить, что при расчетах были предположены одинаковые скорости образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$, что говорит о том, что вопрос о механизме образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ на высотах атмосферы, где наблюдается свечение атмосферы в полосах Атмосферной системы, по-прежнему, остается открытым.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрены особенности взаимодействия электронно-возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-20)$ с молекулами кислорода. Показано, что доминирующими каналами гашения возбуждения в данном диапазоне колебательных уровней являются межмолекулярные процессы переноса электронного возбуждения (2а) и (2б) с образованием $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$.

2. Рассчитаны относительные населенности $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-20)$ на высотах 80–110 км с учетом гашения электронного возбуждения при спонтанных излучательных процессах и неупругих столкновениях с составляющими O_2, N_2, O . Проведено сравнение рассчитанных населенностей с результатами экспериментальных оценок [Slanger et al., 2000] для $v = 1-15$, выполненных с помощью телескопа Кеск I. Показано, что бимодальное поведение измеренных интенсивностей свечения полос Атмосферной системы, полученное в работе [Slanger et al., 2000], объясняется особенностями гашения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-20)$ невозбужденными молекулами кислорода.

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_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аяззов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. Регистрация колебательно-возбужденного O_2 в активной среде химического кислородно-иодного лазера // Квантовая электроника. Т. 33. № 9. С. 811–816. 2003.
- Кириллов А.С. Образование синглетного кислорода в атмосфере Земли во время вторжений солнечных протонов // Экологическая химия. Т. 13. № 2. С. 69–78. 2004.
- Кириллов А.С. Моделирование населенностей колебательных уровней состояний молекулы кислорода, исходных для полос Герцберга, на высотах нижней термосферы и мезосферы // Геомагнетизм и аэронавигация. Т. 52. № 2. С. 258–262. 2012.
- Перминов В.И., Шефов Н.Н., Семенов А.И. Эмпирическая модель вариаций эмиссии Атмосферной системы молекулярного кислорода. I. Интенсивность // Геомагнетизм и аэронавигация. Т. 47. № 1. С. 111–115. 2007.
- Семенов А.И., Шефов Н.Н. Модель вертикального распределения концентрации атомарного кислорода в области мезопаузы и нижней термосферы // Геомагнетизм и аэронавигация. Т. 45. № 6. С. 844–855. 2005.
- Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 587 с. 1965.
- Шефов Н.Н., Семенов А.И., Хомич В.Ю. Излучение верхней атмосферы—индикатор ее структуры и динамики. М.: ГЕОС, 740 с. 2006.
- Amaral G.A., Kalogerakis K.S., Copeland R.A. Temperature dependence of the collisional removal of $O_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, \text{ and } c^1\Sigma_u^-)$ molecules in highly vibrationally excited levels // EOS Trans. AGU. V. 83. P. S. 236. 2002.
- Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimtsev N.I. Experimental and theoretical study of distribution of O_2 molecules

- over vibrational levels in $O_2(a^1\Delta_g)$ -I mixture // J. Chem. Phys. V. 119. № 20. P. 10638–10646. 2003.
- *Bates D.R.* Excitation and quenching of the oxygen bands in the nightglow // Planet. Space Sci. V. 36. № 9. P. 875–881. 1988.
- *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. № 11. P. 4237–4245. 1998.
- *Gattinger R.L., Vallance Jones A.* The vibrational development of the $O_2(b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-)$ system in auroras // J. Geophys. Res. V. 81. № 25. P. 4789–4792. 1976.
- *Greer R.G.H., Llewellyn E.J., Solheim B.H., Witt G.* The excitation of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ in the nightglow // Planet. Space Sci. V. 29. № 4. P. 383–389. 1981.
- *Henriksen K., Sivjee G.G.* Auroral vibrational population of the $O_2(b^1\Sigma_g^+, v')$ levels // Planet. Space Sci. V. 38. № 7. P. 835–840. 1990.
- *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. № 12. P. 4877–4885. 2002.
- *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. 2004a.
- *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. 2004b.
- *Kirillov A.S.* The study of intermolecular energy transfers in electronic energy quenching for molecular collisions N_2-N_2 , N_2-O_2 , O_2-O_2 // Ann. Geophysicae. V. 26. № 5. P. 1149–1157. 2008.
- *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.
- *McDade I.C., Murtagh D.P., Greer R.G.H., Dickinson P.H.G., Witt G., Stegman J., Llewellyn E.J., Thomas L., Jenkins D.B.* ETON 2: quenching parameters for the proposed precursors of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ and $O(^1S)$ in the terrestrial nightglow // Planet. Space Sci. V. 34. № 9. P. 789–800. 1986.
- *Ogawa T., Iwagami N., Nakamura M., Takano M., Tanabe H., Takechi A., Miyashita A., Suzuki K.* A simultaneous observation of the height profiles of the night airglow OI 5577 Å, O_2 Herzberg and Atmospheric bands // J. Geomag. Geoelectr. V. 39. № 4. P. 211–228. 1987.
- *Slanger T.G., Copeland R.A.* Energetic oxygen in the upper atmosphere and the laboratory // Chem. Rev. V. 103. № 12. 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. № D16. P. 20557–20564. 2000.
- *Smith I.W.M.* The role of electronically excited states in recombination reactions // Int. J. Chem. Kinet. V. 16. № 4. P. 423–443. 1984.
- *Tarasova T.M.* Night sky emission line intensity distribution with respect to height / Space Research / Ed. W. Priestler. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. V. 3. P. 162–172. 1963.
- *Vallance Jones A.* Aurora. Geophysics and Astrophysics Monographs, V. 9. Dordrecht. Netherlands: D.Reidel Pub. Co. 301 p. 1974.
- *Vallance Jones A., Gattinger R.L.* The $O_2(b^1\Sigma_g^+) - O_2(X^3\Sigma_g^-)$ system in aurora // J. Geophys. Res. V. 79. № 31. P. 4821–4822. 1974.
- *Witt G., Stegman J., Solheim B.H., Llewellyn E.J.* A measurement of the $O_2(b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-)$ atmospheric band and the $O(^1S)$ green line in the nightglow // Planet. Space Sci. V. 27. № 4. P. 341–350. 1979.
- *Wraight P.C.* Association of atomic oxygen and airglow excitation mechanisms // Planet. Space Sci. V. 30. № 3. P. 251–259. 1982.
- *Zhu C., Lin S.H.* Unified semiclassical theory for the two-state system: an analytical solution for general nonadiabatic tunneling // J. Chem. Phys. V. 125. 044104. DOI: 10.1063/1.2227399. 2006.