

Научная статья
УДК 551.510.535
doi:10.37614/2949-1185.2023.2.2.007

МЕТОДИКА РАСЧЕТА СИНТЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ПОЛЯРНЫХ СИЯНИЯХ

Жанна Владимировна Дашкевич¹, Владимир Евгеньевич Иванов²

^{1, 2}Полярный геофизический институт, Апатиты, Россия

¹zhanna@pgia.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7142-6517>

Аннотация

Представлена методика расчета синтетических спектров излучения систем полос триплетных уровней молекулярного азота: Вегарда – Каплана $VK\ N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$, первой положительной системы $1PG\ N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$, второй положительной системы $2PG\ N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$. При расчетах синтетических спектров учтены индивидуальные строения соответствующих молекул. Заселенности колебательных уровней триплетных состояний молекулярного азота рассчитаны с учетом передачи энергии между триплетными уровнями в столкновительных реакциях и внутримолекулярного перераспределения энергии. Представлены примеры расчета синтетических спектров.

Ключевые слова:

эмиссии полярных сияний, триплетные уровни молекулярного азота, заселенность колебательных уровней, синтетический спектр излучения

Original article

METHOD OF CALCULATION OF SYNTHETIC EMISSION SPECTRA OF TRIPLET STATES OF MOLECULAR NITROGEN IN APOLARS

Zhanna V. Dashkevich, Vladimir E. Ivanov

^{1, 2}Polar Geophysical Institute, Apatity, Russia

¹zhanna@pgia.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7142-6517>

Abstract

A method for calculating synthetic emission spectra of systems of triplet levels of molecular nitrogen is presented: Vegard- $VK\ N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$, the first positive system $1PG\ N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$, the second positive system $2PG\ N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$. The individual structures of the corresponding molecules are taken into account. The populations of the vibrational levels of the triplet states are calculated taking into account the energy transfer between triplet levels in collisional reactions and the intramolecular redistribution of energy. Examples of calculation of synthetic spectra are presented.

Keywords:

auroral emissions, triplet term of molecular nitrogen, population of vibrational levels, synthetic spectra

Введение

При высыпании энергичных частиц в атмосферу их энергия посредством неупругих соударений передается атмосферным газам. Поскольку молекулярный азот является основным газом, входящим в состав атмосферы, образуется большое количество электронно-возбужденных молекул азота. Потеря молекулой азота полученной энергии в спонтанном излучении является причиной свечения полярного сияния в широком оптическом диапазоне. Триплетные электронные состояния молекулярного азота порождают ряд интенсивных систем полос. Наиболее интенсивные из них — система полос Вегарда – Каплана $VK\ N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$, первая положительная система полос $1PG\ N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$, вторая положительная система полос $2PG\ N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$. В работе описана методика расчета синтетических спектров аврального излучения систем полос триплетных уровней молекулярного азота $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $C^3\Pi_u$, представлены примеры рассчитанных синтетических спектров указанных систем полос.

Интенсивность вращательных переходов

Алгоритм расчета синтетического спектра системы полос состоит в определении для каждой полосы набора интенсивностей всех ее вращательных переходов. Полоса системы образуется при переходе в рассматриваемой молекуле M с колебательного уровня v' верхнего терма Z на колебательный уровень v'' нижнего терма Y перехода $M(Z, v' \rightarrow Y, v'')$. При этом каждый колебательный уровень содержит определенное количество вращательных уровней, с которых и происходят излучательные переходы. Все вращательные переходы образуют ветви полос системы. Количество ветвей индивидуально для каждой молекулы и зависит от спектрометрических свойств молекулы.

Интенсивность линии перехода с уровня Z, v', J' на уровень Y, v'', J'' может быть получена из формулы:

$$E_{J'J''} = A_{J'J''} N_{v'} (2J' + 1) \frac{(1+\delta_S)}{2} \cdot \frac{hcB_{v'}}{kT_v} \exp \left[-\frac{hc}{kT_v} F(J') \right], \quad (1)$$

где T_v — вращательная температура; $F(J')$ — положение уровней вращательной энергии; $N_{v'}$ — заселенность колебательного уровня; $B_{v'}$ — вращательная постоянная; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; c — скорость света; δ_S — дельта функция, равная 1 для симметричных вращательных подуровней и 0 для несимметричных. Здесь и далее в формулах v — колебательное квантовое число; J — вращательное квантовое число, один штрих соответствует верхнему электронному состоянию, два штриха — нижнему.

Положение уровней вращательной энергии определяется исходя из типа связи Гунда и мультиплетности молекулы. Для триплетных электронных состояний молекулы:

– в случае связи Гунда “a” каждое электронное состояние расщепляется на три ($\Lambda > 0$):

$$F_{K=J-1}(J) = v_0 + B_v \left[-\Lambda^2 + \frac{2}{3} + J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2(y_2 - 2J(J+1))}{3(y_1 + 4J(J+1))} + \dots \right]$$

$$F_{K=J}(J) = v_0 + B_v \left[-\Lambda^2 + \frac{2}{3} + J(J+1) + \frac{4(y_2 - 2J(J+1))}{3(y_1 + 4J(J+1))} + \dots \right] \quad (2)$$

$$F_{K=J+1}(J) = v_0 + B_v \left[-\Lambda^2 + \frac{2}{3} + J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2(y_2 - 2J(J+1))}{3(y_1 + 4J(J+1))} + \dots \right]$$

$$y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3}, y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9}, Y = \frac{A_e}{B_v};$$

– в случае связи Гунда “b” каждый вращательный уровень расщепляется на три подуровня ($\Lambda = 0$):

$$F_{K=J-1}(J) = v_0 + B_v K(K+1) - \frac{K}{2K+3} + \gamma K$$

$$F_{K=J}(J) = v_0 + B_v K(K+1) - \gamma + \varepsilon \quad (3)$$

$$F_{K=J+1}(J) = v_0 + B_v K(K+1) - \frac{K}{2K+3} - \gamma(K+1).$$

Для синглетного состояния $X^1\Sigma_g^+$ положение вращательных уровня J определяется формулой:

$$F(J) = v_0 + B_v(J(J+1) - \Lambda^2). \quad (4)$$

В формулах (2–4) и далее: v_0 — положение нулевого колебательного уровня соответствующего электронного состояния; Λ — квантовое число полного орбитального момента количества движения относительно оси молекулы; A_e — молекулярная константа соответствующего термина рассматриваемой молекулы; ε — константа спин-спинового взаимодействия; γ — константа взаимодействия моментов, обусловленных спином и вращением.

Положение нулевого колебательного уровня v_0 :

$$v_0 = T_e + G(v), \quad (5)$$

где T_e — положение уровней электронной энергии; $G(v)$ — положение уровней колебательной энергии, которое определяется выражением:

$$G(v) = \omega_e(v + 0,5) + \omega_e x_e(v + 0,5)^2. \quad (6)$$

Вращательная постоянная B_v является функцией колебательного квантового числа v :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 0,5) + \gamma_e(v + 0,5)^2. \quad (7)$$

Молекулярные константы B_e , α_e , γ_e , T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ даны в большинстве справочников по молекулярной спектроскопии и для рассматриваемых термов молекулярного азота приведены в табл.

Молекулярные константы для некоторых термов молекулярного азота
(Хьюбер, Герцберг, 1984; Герцберг, 1949; Vanderslise et al., 1965)

Константы	$A^3\Sigma_u^+$	$B^3\Pi_g$	$C^3\Pi_u$	$X^1\Sigma_g^+$
Λ	0	1	1	0
$T_e, \text{см}^{-1}$	50203,6	59619,3	89136,88	0
ω_e	1460,64	1733,39	2047,17	2359,57
$\omega_e x_e$	13,87	14,122	28,445	14,324
B_e	1,4546	1,6374	1,8247	1,9982
α_e	0,018	0,0179	0,01868	0,01731
γ_e	–0,00008	–0,00007	–0,002228	–
A_e	–	42,24	39,2	–
γ	–0,003	–	–	–
ε	–1,33	–	–	–

Вероятность спонтанных переходов $A_{J',J''}$ для дипольного излучения:

$$A_{J',J''} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_{J',J''}^3 q_{v',v''} (R_e^D)^2 \frac{S_{J',J''}^D}{2J'+1}, \quad (8)$$

где $q_{v',v''}$ — фактор Франка – Кондона соответствующего перехода; $\nu_{J',J''}$ — волновое число электронно-колебательно-вращательного перехода; R_e^D — дипольный момент молекулы; R_e^Q — квадрупольный момент молекулы; $S_{J',J''}^D$ и $S_{J',J''}^Q$ — факторы Хенля – Лондона, определяющие распределение интенсивностей во вращательной структуре полосы для дипольного квадрупольного перехода соответственно.

Волновое число электронно-колебательно-вращательного перехода $\nu_{J',J''}$ может быть вычислено по формуле:

$$\nu_{J',J''} = F(J') - F(J''). \quad (9)$$

Таким образом, для всех ветвей каждой из полос заданной системы рассчитывается набор интенсивностей $E_{J',J''}(\lambda_{J',J''})$ электронно-колебательно-вращательных переходов с длиной волны:

$$\lambda_{J',J''} = 1/\nu_{J',J''}. \quad (10)$$

Для получения синтетического спектра с заданным спектральным разрешением делается свертка предполагаемой аппаратной функции прибора $\phi(\lambda, \Delta\lambda)$ с интенсивностью $E(\lambda)$:

$$I(\lambda) = \int_{\lambda} E(\lambda) \phi(\lambda, \Delta\lambda) d\lambda. \quad (11)$$

Входными параметрами расчета синтетического спектра в полярных сияниях являются начальные параметры потоков авроральных электронов, модель нейтральной атмосферы и характеристики регистрирующего прибора.

Заселенности колебательных уровней триплетных состояний молекулярного азота

В формуле (1) величина $N_{v'}$ — заселенность колебательного уровня, определяемая факторами Франка – Кондона в общем случае образования возбужденных составляющих атмосферы посредством электронного удара. Однако возбуждение триплетных термов молекулярного азота в полярных сияниях происходит вследствие нескольких процессов: прямой электронный удар, межсистемные каскадные переходы с триплетных состояний (Cartwright, 1978; Solomon, 1989; Strickland et al., 1993), передача энергии между триплетными состояниями посредством столкновительных реакций возбужденных молекул азота (Morrill, Benesch, 1996; Kirillov, 2008). В области полярных сияний активно возбуждаются триплетные состояния молекулярного азота N_2 : $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $B'^3\Sigma_u^-$, $w^3\Delta_u$, $C^3\Pi_u$, $C^3\Sigma_g^+$, $C'^3\Pi_u$, $F^3\Pi_u$, $D^3\Sigma_u^+$ с порогами возбуждения от 6,17 до 12,85 эВ. На рисунке 1 приведена схема расположения триплетных термов N_2 , на которой стрелками обозначены оптически разрешенные переходы. Гашение триплетных состояний происходит за счет спонтанного излучения и неупругих столкновений с основными атмосферными газами: атомарным и молекулярным кислородом.

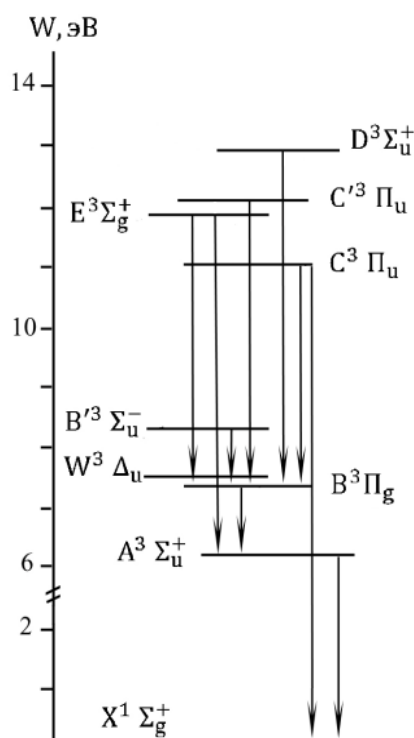
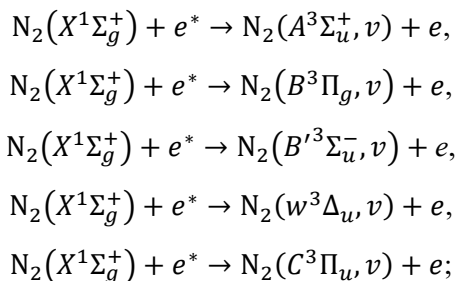


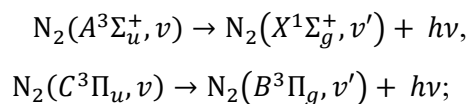
Рис. 1. Схема расположения триплетных термов молекулы N_2

Общая схема физико-химических процессов, в которые вовлечены триплетные состояния в области электронных высыпаний выглядит следующим образом:

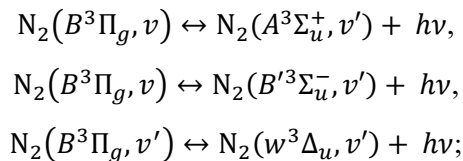
а) возбуждение триплетных состояний молекулярного азота электронами:



б) излучательные спонтанные переходы:



в) межсистемные спонтанные переходы:



г) межсистемные столкновительные переносы энергии:

$$\begin{aligned} N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) &\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(B^3\Pi_g, v'), \\ N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) &\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v'), \\ N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) &\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(w^3\Delta_u, v'), \\ N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) &\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(B'^3\Sigma_u^-, v'), \\ N_2(W^3\Delta_u, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) &\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(B^3\Pi_g, v'), \\ N_2(B'^3\Sigma_u^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) &\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(B^3\Pi_g, v'); \end{aligned}$$

д) перераспределение энергии внутри молекулы азота:

$$N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' \geq 0) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v');$$

е) гашение триплетных состояний в столкновительных реакциях с основными атмосферными газами:

$$\begin{aligned} N_2(A^3\Sigma_u^+, v) + M &\rightarrow \\ N_2(B^3\Pi_g, v) + M &\rightarrow \\ N_2(w^3\Delta_u, v) + M &\rightarrow \\ N_2(B'^3\Sigma_u^-, v) + M &\rightarrow, \end{aligned}$$

где M и M^* — компоненты нейтральной атмосферы N_2 , O_2 и O .

В столкновительных реакциях под буквой «г» происходит активное перераспределение энергии между колебательными уровнями триплетных состояний молекулы N_2 . Однако, как было показано в работе (Bachmann et al., 1992, 1993), в процессах перераспределения энергии превалируют переходы между колебательными уровнем $B^3\Pi_g$ и $A^3\Sigma_u^+$, $B'^3\Sigma_u^-$, $w^3\Delta_u$ состояниями. Поэтому в уравнениях баланса процессы перераспределения энергии непосредственно между уровнями $A^3\Sigma_u^+$, $B'^3\Sigma_u^-$, $w^3\Delta_u$ учитываться не будут. В общую схему электронно-колебательной кинетики не включены также вклады переходов с $C^3\Sigma_g^+$, $C'^3\Pi_u$, $F^3\Pi_u$, $D^3\Sigma_u^+$ термов на нижележащие уровни в силу того, что сечения их возбуждения более чем на порядок меньше сечений возбуждения нижележащих уровней (Юрова, Иванов, 1989).

Другим процессом передачи энергии является реакция под буквой «д», где внутри возбужденной молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ происходит перераспределение энергии между колебательными уровнями данного терма. В работах (Dreyer, Perner, 1973; Dreyer et al, 1974) показано, что столкновение между $N_2(A^3\Sigma_u^+, v > 2)$ и $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0)$ приводит к уменьшению колебательного квантового числа на 2.

Для того, чтобы получить колебательные заселенности триплетных состояний необходимо решить систему балансных уравнений. С учетом вышеописанных реакций балансные уравнения для триплетов следующие:

для $A^3\Sigma_u^+$:

$$\begin{aligned} \frac{dN_v^A}{dt} = & Q^A \cdot q_v^A + \sum_{v'} N_{v'}^B \cdot A_{v'v}^{BA} + \sum_{v'} N_{v'}^B \cdot [N_2] \cdot k_{v'}^{BA} + \sum_{v'} N_{v'}^A \cdot [N_2] \cdot k_{v'v}^{AA} - \sum_{v'} N_v^A \cdot A_{vv'}^{AX} - \sum_{v'} N_v^A \cdot A_{vv'}^{AB} - \\ & \sum_{v'} N_v^A \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{AA} - \sum_{v'} N_v^A \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{AB} - N_v^A \cdot [N_2] \cdot k_{vv}^{AN_2} - N_v^A \cdot [O_2] \cdot k_{vv}^{AO_2} - N_v^A \cdot [O] \cdot k_{vv}^{AO} ; \end{aligned} \quad (12)$$

для $B^3\Pi_g$:

$$\begin{aligned} \frac{dN_v^B}{dt} = & Q^B \cdot q_v^B + \sum_{v'} N_{v'}^C \cdot A_{v'v}^{CB} + \sum_{v'} N_{v'}^A \cdot A_{v'v}^{AB} + \sum_{v'} N_{v'}^w \cdot A_{v'v}^{WB} + \sum_{v'} N_{v'}^{B'} \cdot A_{v'v}^{B'B} + \\ & \sum_{v'} N_{v'}^A \cdot [N_2] \cdot k_{v'v}^{AB} + \sum_{v'} N_{v'}^w \cdot [N_2] \cdot k_{v'v}^{WB} + \sum_{v'} N_{v'}^{B'} \cdot [N_2] \cdot k_{v'v}^{B'B} - \sum_{v'} N_v^B \cdot A_{vv'}^{BA} - \sum_{v'} N_v^B \cdot A_{vv'}^{BW} - \\ & \sum_{v'} N_v^B \cdot A_{vv'}^{BB'} - \sum_{v'} N_v^B \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{BA} - \sum_{v'} N_v^B \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{BW} - \sum_{v'} N_v^B \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{BB'} - N_v^B \cdot [N_2] \cdot k_{vv}^{BN_2} - \\ & N_v^B \cdot [O_2] \cdot k_{vv}^{BO_2} - N_v^B \cdot [O] \cdot k_{vv}^{BO} ; \end{aligned} \quad (13)$$

для $W^3\Delta_u$:

$$\frac{dN_v^W}{dt} = Q^W \cdot q_v^W + \sum_{v'} N_{v'}^B \cdot A_{vv'}^{BW} + \sum_{v'} N_{v'}^B \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{BW} - \sum_{v'} N_v^W \cdot A_{vv'}^{WB} - \sum_{v'} N_v^W \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{WB} - N_v^W \cdot [N_2] \cdot k_v^{WN_2} - N_v^W \cdot [O_2] \cdot k_v^{WO_2} - N_v^W \cdot [O] \cdot k_v^{WO}; \quad (14)$$

для $B'^3\Sigma_u^-$:

$$\frac{dN_v^{B'}}{dt} = Q^{B'} \cdot q_v^{B'} + \sum_{v'} N_{v'}^B \cdot A_{vv'}^{BB'} + \sum_{v'} N_{v'}^B \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{BB'} - \sum_{v'} N_v^{B'} \cdot A_{vv'}^{B'B} - \sum_{v'} N_v^{B'} \cdot [N_2] \cdot k_{vv'}^{B'B} - N_v^{B'} \cdot [N_2] \cdot k_v^{B'N_2} - N_v^{B'} \cdot [O_2] \cdot k_v^{B'O_2} - N_v^{B'} \cdot [O] \cdot k_v^{B'O}; \quad (15)$$

для $C^3\Pi_u$:

$$\frac{dN_v^C}{dt} = Q^C \cdot q_v^C - \sum_{v'} N_v^C \cdot A_{vv'}^{CB}. \quad (16)$$

В формулах (12–16) N_v^X — заселенность колебательного уровня v терма X ; Q^X — скорость образования триплетного терма X ; q_v^X — факторы Франка – Кондона; $A_{vv'}^{XY}$ — коэффициенты Энштейна для перехода с уровня X, v на уровень Y, v' ; $k_{vv'}^{XY}$ — скорость столкновительной реакции с межмолекулярной передачей энергии с уровня X, v на уровень Y, v' ; k_v^{XZ} — скорость гашение уровня X, v атмосферным газом Z ; $[Z]$ — концентрация атмосферного газа Z .

Окончательная система уравнений баланса для расчета колебательной заселенности триплетных уровней представляет собой систему из 73 линейных уравнений: для 22-х колебательных уровней: $A^3\Sigma_u^+$ терма, 13 колебательных уровней $B^3\Pi_g$ терма (начиная с 13-го колебательного уровня этот терм преддиссоциирует), 19 колебательных уровней $w^3\Delta_u$ $W^3\Delta_u$ терма, 14 колебательных уровней $B'^3\Sigma_u^-$ терма и 5 колебательных уровней $C^3\Pi_u$ терма. Количество уровней выбиралось исходя из принципа целесообразности, учитывая расположение колебательных уровней триплетов относительно друг друга.

Скорость образования триплетного состояния X может быть найдена с помощью функционала, предложенного в работах (Sergienko, Ivanov, 1993; Иванов, Козелов, 2001), который позволяет аналитически связать высотные профили скоростей возбуждения различных компонент ионосферы $Q^X(h)$ с энергетическим спектром потока высыпавшихся авроральных электронов $f(E)$:

$$Q^X(h) = P_Y(h) \rho(h) \frac{q_{v'}}{\varepsilon_X} \int_E \frac{E \cdot f(E) [1 - T(E)]}{R(E)} \lambda(E, \chi) dE, \quad (17)$$

где $P_Y(h)$ — доля энергии, затраченной на возбуждение газа сорта Y ; $\rho(h)$ — плотность атмосферы; ε_X — дифференциальная энергетическая цена возбуждения газа сорта Y в k -ое состояние; E — энергия высыпавшихся электронов на высоте высыпаний; $f(E)$ — энергетический спектр потока высыпавшихся электронов; $T_E(E)$ — величина альбедопотока; $R(E)$ — интегральная длина пробега, $\lambda(E, \chi)$ — безразмерная функция диссипации энергии; χ — безразмерный параметр, равный отношению массы вещества, пройденной от источника до высоты h , к величине интегрального пробега $R(E)$.

Заселенности колебательных уровней триплетных состояний молекулярного азота, рассчитанные с помощью описанной выше системы уравнений (12–16), представлены на рис. 2. При расчетах для величин ε_X , $T_E(E)$, $R(E)$ и $\lambda(E, \chi)$ использованы результаты, полученные в работах (Иванов, Козелов, 2001).

На рисунке 3 в правой панели представлены результаты расчетов относительной заселенности терма $A^3\Sigma_u^+$ для высоты 110 км вместе с экспериментальными данными, полученными в полярных сияниях. Заселенности нормированы к колебательному уровню $v = 1$. Наблюдается хорошее согласие теоретических и экспериментальных величин.

Сравнение рассчитанных относительных заселенностей колебательных уровней терма $B^3\Pi_g$ с экспериментальными данными показано на рис. 3 в левой панели. Заселенности нормированы к колебательному уровню $v = 4$. Видно, что рассчитанные для нижних колебательных уровней, ниже экспериментально полученных в авроральных условиях (Rees et al., 1976). Однако для корректной оценки необходимо большее количество экспериментальных данных.

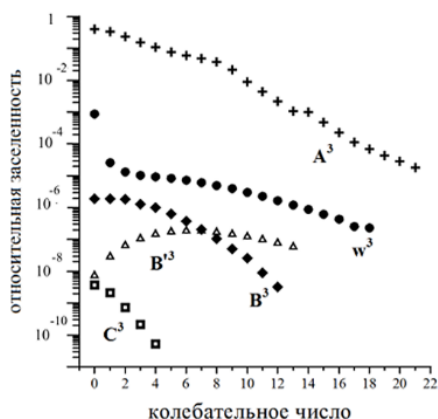


Рис. 2. Рассчитанные заселенности колебательных уровней триплетных состояний молекулярного азота

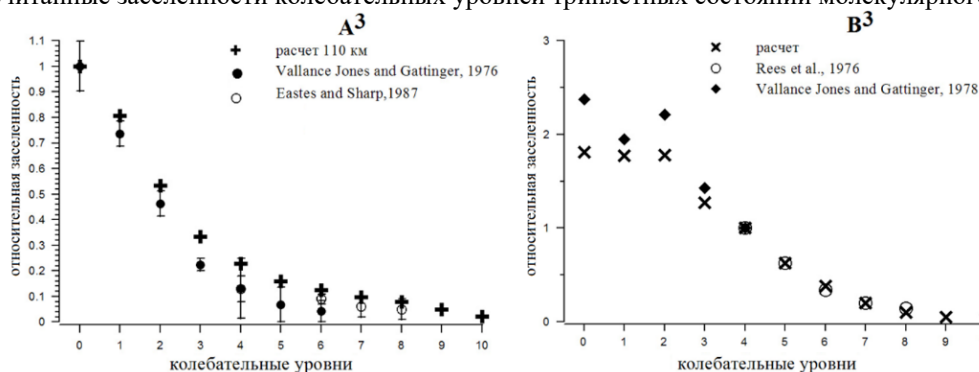


Рис. 3. Сравнение рассчитанных заселенностей колебательных уровней $A^3\Sigma_u^+$ и $B^3\Pi_g$ термов молекулярного азота с экспериментальными данными

Синтетические спектры излучения триплетных уровней

1. Система полос Вегарда – Каплана есть результат электродипольного перехода $A^3\Sigma_u^+, v' \rightarrow X^1\Sigma_g^+, v''$ в молекуле азота. Каждая полоса имеет четыре ветви: $P_{Q1}, R_{Q2}, R_{R2}, P_{P2}$. Орбитальный момент Λ молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ равен 0, взаимодействие происходит по типу связи Гунда “b”, когда вращение молекулы преобладает над спин-орбитальным взаимодействием. Каждая вращательная линия терма $A^3\Sigma_u^+$ расщепляется на три подуровня вследствие взаимодействия вращательного и орбитального моментов. Интенсивности свечения полос Вегарда – Каплана рассчитывались в соответствии с формулой (1). Заселенности колебательных уровней рассчитаны в соответствии с системой (12–16).

Положение вращательных уровней $A^3\Sigma_u^+$ определяется формулами (3), вращательных уровней $X^1\Sigma_g^+$ — формулой (4). Вероятность спонтанных переходов $A_{J'J''}$ для системы Вегарда – Каплана рассчитывается по формуле (8). Факторы Хенля – Лондона для переходов $A^3\Sigma_u^+, v' \rightarrow X^1\Sigma_g^+, v''$ взяты из книги (Kovacs, 1969). Константы $B_e, \alpha_e, \gamma_e, T_e, \omega_e, \omega_e x_e, \gamma, \varepsilon$ для терма $A^3\Sigma_u^+$ даны в табл. 1.

На рисунке 4 представлен рассчитанный синтетический спектр систем полос Вегарда – Каплана со спектрального разрешения 4 Å. Аппаратная функция прибора $\varphi(\lambda, \Delta\lambda)$ в формуле (11) была выбрана в форме гауссовского распределения, вращательная температура $T_v = 300$ К. На рисунке 5 приведено сравнение рассчитанных синтетических спектров системы полос Вегарда – Каплана с полученным в лабораторном эксперименте (Piper, 1993). Как видим, результаты расчетов хорошо совпадают с экспериментальными данными. Увеличенные экспериментальные спектры объясняются наличием в области длин волн полос (0,9) и (0,10) излучением второй положительной системы молекулярного азота $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$.

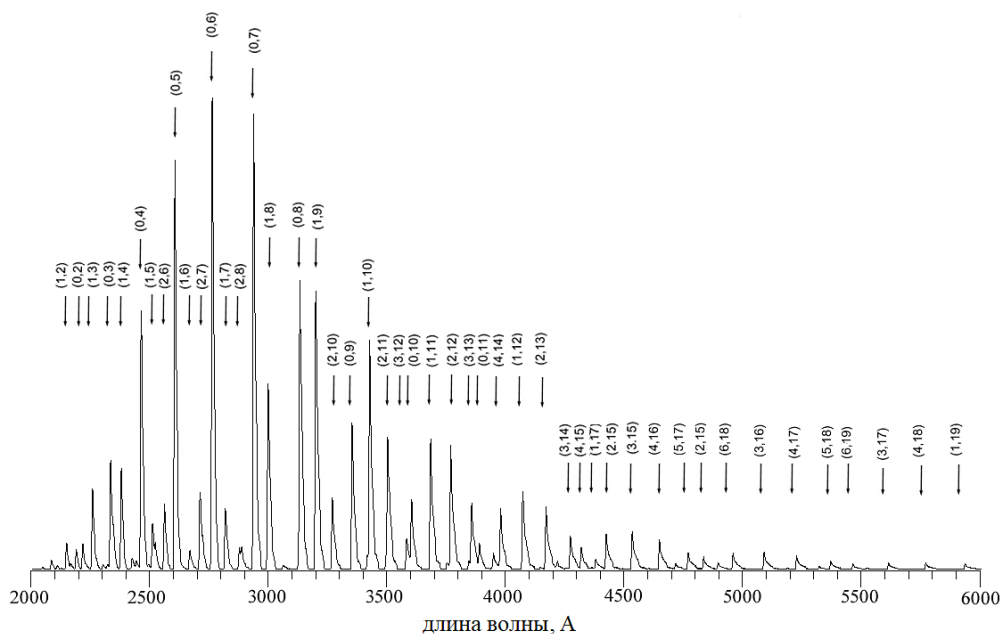


Рис. 4. Синтетический спектр системы полос Вегарда – Каплана молекулярного азота $1/K\text{N}_2$

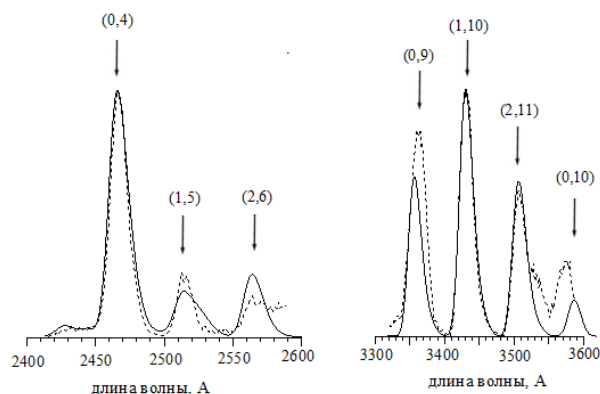


Рис. 5. Сравнение рассчитанных (сплошная линия) и экспериментальных (пунктирная линия) спектров системы полос Вегарда – Каплана, экспериментальный спектр взят из работы (Piper, 1993)

2. Первая положительная система полос молекулярного азота $1PG\text{N}_2$ есть результат электродипольного перехода $B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v''$. Каждая полоса $v' \rightarrow v''$ из-за вращательной структуры имеет 27 ветвей. Орбитальный момент Λ молекулы $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ равен 0, взаимодействие происходит по типу связи Гунда “b”, и каждый вращательный уровень терма $A^3\Sigma_u^+$ расщепляется на три подуровня. Взаимодействие в молекуле $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ происходит по типу связи Гунда “a”, терм $B^3\Pi_g$ расщепляется на три подуровня. Кроме того, орбитальный момент молекулы $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ равен $\Lambda = 1$, поэтому для этого терма имеет место λ -удвоение, которое выражается в расщеплении вращательных уровней еще на два подуровня, причем один из вырожденных уровней становится отрицательным, другой — положительным. Отметим также, что молекулы $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ с колебательно-вращательными уровнями $c\ v > 12, n > 33$ преддиссоциируют и не участвуют в образовании этой системы полос. Из-за многократного расщепления уровней структура колебательного перехода $B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v''$ очень сложна.

Интенсивности свечения полос первой положительной системы молекулярного азота рассчитывалась в соответствии с формулой (1). Заселенности соответствующей каждой полосе колебательных уровней термов $B^3\Pi_g$ и $A^3\Sigma_u^+$ рассчитаны в соответствии с системой (12–16).

Положение вращательных уровней $B^3\Pi_g$ определяется формулами (2), для вращательных уровней $A^3\Sigma_u^+$ терма — формулами (3). Вероятность спонтанных переходов $A_{J'J''}$ для первой положительной системы молекулярного азота рассчитывается по формуле (8). Факторы Хенля – Лондона для переходов $B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v''$ взяты из книги (Kovacs, 1969). Константы B_e , α_e , γ_e , T_e , A_e , ω_e , $\omega_e x_e$, γ , ε для термов $A^3\Sigma_u^+$ и $B^3\Pi_g$ даны в табл. 1. При расчетах учтена преддиссоциация $B^3\Pi_g$ уровня.

На рисунке 6 представлен рассчитанный синтетический спектр первой положительной системы молекулярного азота $1PG\ N_2$ для спектрального разрешения 4 Å. Аппаратная функция прибора $\varphi(\lambda, \Delta\lambda)$ в формуле (11) была выбрана в форме гауссовского распределения, вращательная температура $T_v = 300$ К. На рисунке 7 дано сравнение синтетических спектров первой положительной системы с экспериментальными лабораторными данными из работы (Morrill, Benesch, 1990). Спектры получены для вращательной температуры $T_v = 3150$ К. Наблюдается хорошее соответствие между расчетом и экспериментом.

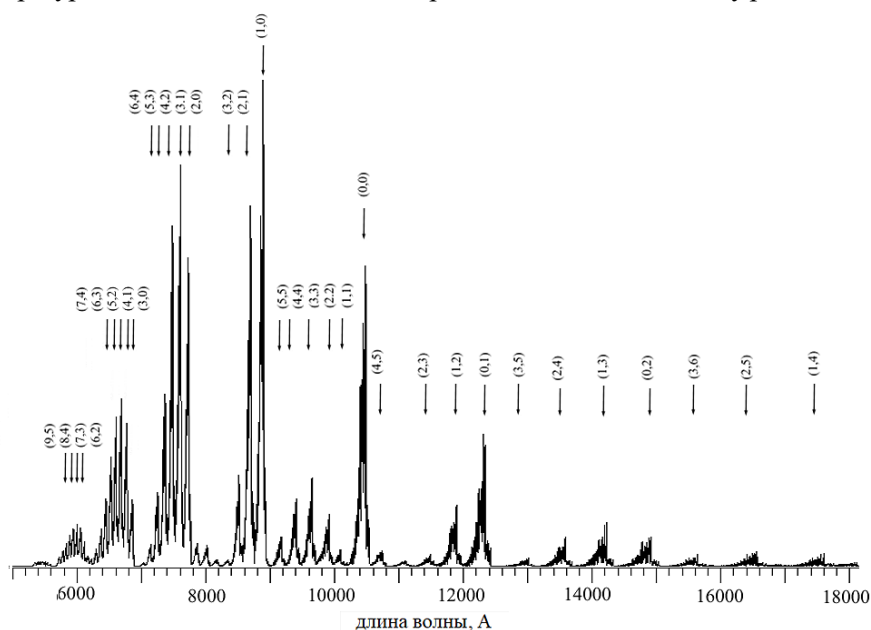


Рис. 6. Синтетический спектр первой положительной системы молекулярного азота $1PG\ N_2$. Спектральное разрешение 4 Å

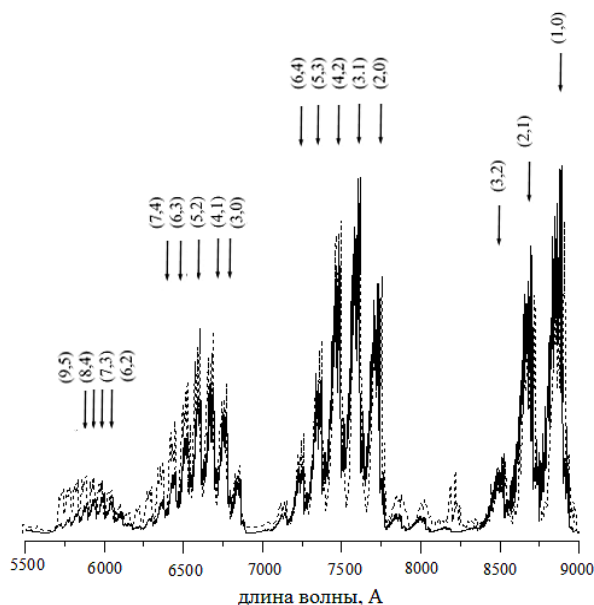


Рис. 7. Сравнение рассчитанных (сплошная линия) и экспериментальных (пунктирная линия) спектров полос первой положительной системы молекулярного азота, экспериментальный спектр взят из работы (Morrill, Benesch, 1990)

3. Вторая положительная система полос молекулярного азота $2PG\ N_2$ есть результат разрешенного электродипольного перехода между его триплетными уровнями $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$. Поскольку термы $C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ имеют мультиплетность три и тип связи Гунда “a”, то каждый из этих уровней расщепляется на три подуровня. Квантовое число Λ — абсолютная величина полного орбитального момента на ось молекулы для обоих термов равна 1, поэтому все вращательные уровни еще и дважды вырождены, причем один из вырожденных уровней становится отрицательным, другой — положительным. Последовательные вращательные уровни имеют противоположную симметрию, то есть положительные и отрицательные уровни чередуются. Каждая полоса, образующаяся при переходе $v' \rightarrow v''$, из-за вращательной структуры имеет 27 ветвей.

Интенсивности свечения полос второй положительной системы молекулярного азота рассчитывались в соответствии с формулой (1). Заселенности соответствующей каждой полосе колебательных уровней термов $C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ были найдены в соответствии с системой (12–16).

Положение вращательных уровней $C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ определяется формулами (3). Вероятности спонтанных переходов $A_{J'J''}$ для второй положительной системы молекулярного азота рассчитывается по формуле (8). Факторы Хенля – Лондона для переходов $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ взяты из книги (Kovacs, 1969). Константы B_e , α_e , γ_e , T_e , A_e , ω_e , $\omega_e x_e$ для термов $C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ даны в табл. 1.

На рисунке 8 представлен рассчитанный синтетический спектр второй положительной системы молекулярного азота $2PG\ N_2$ для спектрального разрешения 4 Å. Аппаратная функция прибора $\varphi(\lambda, \Delta\lambda)$ в формуле (11) была выбрана в форме гауссовского распределения, вращательная температура $T_v = 300\ K$.

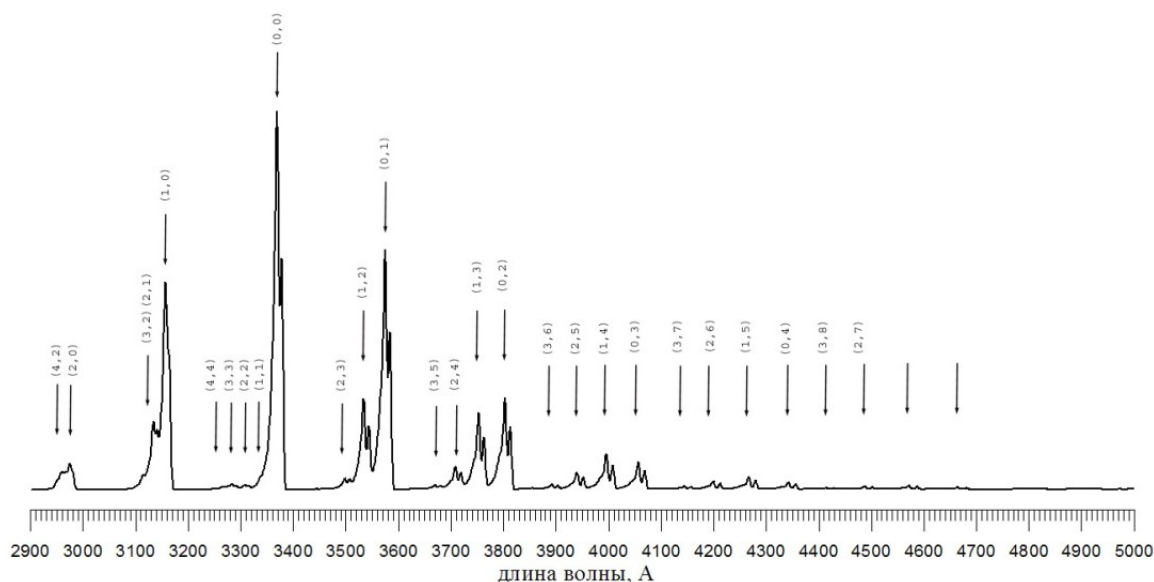


Рис. 8. Рассчитанный синтетический спектр второй положительной системы полос $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$

Заключение

Представлены методика расчета синтетических спектров излучения систем полос триплетных уровней молекулярного азота: Вегарда – Каплана $VK\ N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$, первой положительной системы полос $1PG\ N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$, второй положительной системы полос $2PG\ N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$.

При расчетах синтетических спектров учтены индивидуальные спектрометрические молекулярные константы и строения соответствующих молекул. Заселенности колебательных уровней триплетных состояний молекулярного азота рассчитаны с учетом передачи энергии между триплетными уровнями в столкновительных реакциях и внутримолекулярного перераспределения энергии. Входными параметрами расчета синтетического спектра в полярных сияниях являются начальные параметры потоков авроральных электронов, модель нейтральной атмосферы и характеристики регистрирующего прибора.

Представлены примеры расчета синтетических спектров. Сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными данными показывает хорошее согласие.

Список источников

1. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., 1949. 404 с.
2. Иванов В. Е., Козелов Б. В. Прохождение электронных и протонно-водородных пучков в атмосфере Земли. Апатиты: КНЦ РАН, 2001. 260 с.
3. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Т. 2. М.: Мир, 1984. 365 с.
4. Юрова И. Ю., Иванов В. Е. Сечение рассеяния электронов атмосферными газами. Л.: Наука, 1989. 144 с.
5. Bachmann R., Ottinger Ch., Vilesov A. F. Molecular-beam study of the collisional intramolecular coupling of $N_2(B^3\Pi_g)$ with $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(w^3\Delta_u)$ states // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96 (7). P. 5151–5164.
6. Bachmann R., Ottinger Ch., Vilesov A. F., Wulfmeier V. Vibrational-state-to-state collision-induced intramolecular energy transfer $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' \rightarrow B^3\Pi_g, v')$ // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98 (11). P. 8606–8625.
7. Cartwright D. C. Vibrational populations of the excited states of N_2 under auroral conditions // J. Geophys. Res. 1978. Vol. 83 (A2). P. 517–531.
8. Dreyer J. W., Perner D. Deactivation of $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0 - 7)$ by ground state nitrogen, ethane and ethylene measured by kinetic absorption spectroscopy // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58 (3). P. 1195–1201.
9. Dreyer J. W., Perner D., Roy C. R. Rate constants for quenching of $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0 - 8)$ by CO , CO_2 , NH_3 , NO and O_2 // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61 (8). P. 3164–3169.
10. Eastes R. W., Sharp W. E. Rocket-borne spectroscopic measurements in the ultraviolet aurora: the Lyman-Birge-Hopfield bands // J. Geophys. Res. 1987. Vol. 92 (A9). P. 10095–10100.
11. 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. Geophys. 2008. Vol. 26. P. 1149–1157.
12. Kovacs J. Rotational structure in the spectra of diatomic molecules.-Budapest / Academia Kiado. 1969. 320 p.
13. Morrill J., Benesch W. Plasma preconditioning and the role of elevated vibrational temperature in production on excited N_2 vibrational distributions // J. Geophys. Res. 1990. Vol. 95 (A6). P. 7711–7724.
14. Morrill J. S., Benesch W. M. Auroral N_2 emissions and effect of collisional processes on N_2 state vibrational populations // J. Geophys. Res. 1996. Vol. 101 (A1). P. 261–274.
15. Piper L.G. Reevaluation of the transition-moment function and Einstein coefficients for the $N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ transition // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99 (5). P. 3174–3181.
16. Rees M. N., Sivjee G. G., Dick K. A. Studies of molecular nitrogen bands from airborne auroral spectroscopy // J. Geophys. Res. 1976. Vol. 81 (34). P. 6046–6058.
17. Sergienko T. I., Ivanov V. E. A new approach to calculate the excitation of atmospheric gases by auroral electron impact // Ann. Geophys. 1993. Vol. 11 (8). P. 717–724.
18. Solomon S. C. Auroral excitation of $N_2 2P(0,0)$ and $VK(0,9)$ bands // J. Geophys. Res. 1989. Vol. 94 (A12). P. 17215–17222.
19. Strickland D., Daniell R. E., Jasperse J. R., Basu B. Transport-theoretic model for the electron-proton-nitrogen atom aurora, 2, Model results // J. Geophys. Res. 1993. Vol. 98 (A12). P. 21533–21532.
20. Vallance Jones A., Gattinger R. L. Quenching of the N_2 Vegard-Kaplan system in aurora // J. Geophys. Res. 1976. Vol. 81 (4). P. 497–450.
21. Vallance Jones A., Gattinger R. L. Vibrational development and quenching effects in the $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2^+(A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+)$ system in aurora // J. Geophys. Res. 1978. Vol. 83 (A7). P. 3255–3261.
22. Vandersluse J. T., Tilford S. G., Wilkinson P. G. The high-resolution absorption spectrum of nitrogen from 1060 to 1520 Å. $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ system // Astrophys. J. 1965. Vol. 141(2). P. 395–426.

References

1. Herzberg G. *Spektry i stroenie dyuhatomnykh molekul* [Spectra and structure of diatomic molecules]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1949, 404 p. (In Russ.).
2. Ivanov V. E., Kozelov B. V. *Prohojdenie elektronnykh i protonno-vodorodnykh puchkov v atmosfere Zemli* [Passage of electron and proton-hydrogen beams in the Earth's atmosphere]. Apatity, KNC RAN, 2001, 260 p. (In Russ.).
3. Huber K.-P., Herzberg G. *Konstanty dyuhatomnykh molekul* [Constants of diatomic molecules]. Moscow, vol. 2, Mir, 1984, 365 p. (In Russ.).
4. Yurova I. Yu., Ivanov V. E. *Sechenie rasseianiia elektronov atmosferynymi gazami* [Cross section of electron scattering by atmospheric gases]. Leningrad, Nauka, 1989, 144 p.
5. Bachmann R., Ottinger Ch., Vilesov A. F. Molecular-beam study of the collisional intramolecular coupling of $N_2(B^3\Pi_g)$ with $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(w^3\Delta_u)$ states. J. Chem. Phys., 1992, vol. 96, no. 7, pp. 5151–5164.
6. Bachmann R., Ottinger Ch., Vilesov A. F., Wulfmeier V. Vibrational-state-to-state collision-induced intramolecular energy transfer $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' \rightarrow B^3\Pi_g, v')$. J. Chem. Phys., 1993, vol. 98(11), pp. 8606–8625.

7. Cartwright D. C. Vibrational populations of the excited states of N_2 under auroral conditions. *J. Geophys. Res.*, 1978, vol. 83, no. A2, pp. 517–531.
8. Dreyer J. W., Perner D. Deactivation of $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0 - 7)$ by ground state nitrogen, ethane and ethylene measured by kinetic absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 58(3), pp. 1195–1201.
9. Dreyer J. W., Perner D., Roy C. R. Rate constants for quenching of $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0 - 8)$ by CO, CO₂, NH₃, NO and O₂. *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, no. 8, pp. 3164–3169.
10. Eastes R. W., Sharp W. E. Rocket-borne spectroscopic measurements in the ultraviolet aurora: the Lyman-Birge-Hopfield bands. *J. Geophys. Res.*, 1987, vol. 92, no. A9, pp. 10095–10100.
11. 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. Geophys.*, 2008, vol. 26, pp. 1149–1157.
12. Kovacs J. *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. Budapest, Academia Kiado, 1969, 320 p.
13. Morrill J., Benesch W. Plasma preconditioning and the role of elevated vibrational temperature in production on excited N_2 vibrational distributions. *J. Geophys. Res.*, 1990, vol. 95, no. A6, pp. 7711–7724.
14. Morrill J. S., Benesch W. M. Auroral N_2 emissions and effect of collisional processes on N_2 state vibrational populations. *J. Geophys. Res.*, 1996, vol. 101, no. A1, pp. 261–274.
15. Piper L. G. Reevaluation of the transition-moment function and Einstein coefficients for the $N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ transition. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 99, no. 5, pp. 3174–3181.
16. Rees M. N., Sivjee G. G., Dick K. A. Studies of molecular nitrogen bands from airborne auroral spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, no. 34, pp. 6046–6058.
17. Sergienko T. I., Ivanov V. E. A new approach to calculate the excitation of atmospheric gases by auroral electron impact. *Ann. Geophys.*, 1993, vol. 11, no. 8, pp. 717–724.
18. Solomon S. C. Auroral excitation of $N_2 2P(0,0)$ and $VK(0,9)$ bands. *J. Geophys. Res.*, 1989, vol. 94, no. A12, pp. 17215–17222.
19. Strickland D., Daniell R. E., Jasperse J. R., Basu B. Transport-theoretic model for the electron-proton-hydrogen atom aurora, 2, Model results. *J. Geophys. Res.*, 1993, vol. 98, no. A12, pp. 21533–21532.
20. Vallance Jones A., Gattinger R. L. Quenching of the N_2 Vegard-Kaplan system in aurora. *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, no. 4, pp. 497–450.
21. Vallance Jones A., Gattinger R. L. Vibrational development and quenching effects in the $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2^+(A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+)$ system in aurora. *J. Geophys. Res.*, 1978, vol. 83, no. A7, pp. 3255–3261.
22. Vanderslise J. T., Tilford S. G., Wilkinson P. G. The high-resolution absorption spectrum of nitrogen from 1060 to 1520 Å. *A¹ $\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ system*. *Astrophys. J.*, 1965, vol. 141, no. 2, pp. 395–426.

Информация об авторах

Ж. В. Дашкевич — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;
В. Е. Иванов — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

Z. V. Dashkevich — PhD (Mathematic and Physic), Senior Researcher;
V. E. Ivanov — DrSci ((Mathematic and Physic), Main Researcher.

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 17.04.2023; принята к публикации 03.05.2023.
The article was submitted 10.04.2023; approved after reviewing 17.04.2023; accepted for publication 03.05.2023.