

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ОБ ИНФРАКРАСНОМ ИЗЛУЧЕНИИ НОЧНОГО НЕБА \*)*****В. И. Красовский***

За последние годы исследованию и интерпретации спектров инфракрасного излучения ночного неба стало уделяться большое внимание. Проведены дополнительные наблюдения, большие лабораторные и теоретические исследования и более тщательно изучен и использован старый материал. Инфракрасный спектр ночного неба от 7000 до 20 000 Å оказался не только интенсивным, но и богатым весьма интересными деталями. Хотя природа некоторых излучений остаётся неясной, тем не менее даже одно достоверное обнаружение полос молекулярного кислорода и гидроксила столь существенно, что трудно переоценить его большое научное и практическое значение.

Инфракрасное излучение ночного неба интересно не только с обстрактно научной точки зрения, но и, как ни странно может показаться на первый взгляд, его изучение способно пролить свет на неясные вопросы большого практического значения. Содержание в верхней атмосфере водорода весьма интересно с точки зрения космогонической задачи, касающейся обмена земного и межпланетного вещества. Верхняя атмосфера стала теперь играть существенную роль и в повседневной деятельности человека. В ней расположены создаваемые солнечным жёстким электромагнитным излучением ионосферные слои, обеспечивающие жизненно необходимую радиосвязь, а в ряде случаев препятствующие ей. Физика и химия верхней атмосферы, оптика солнечного ультрафиолета поэтому весьма существенны с точки зрения практики. Взять хотя бы тот же вопрос о водороде — главной составной части водяного пара. Как известно, в настоящее время предполагается, что основная ионизация на высоте от 50 до 100 км

---

\*) Работы, связанные с первым этапом исследования инфракрасного излучения ночного неба на основе новых методики приводятся под номерами в 1, 23—34. Ссылки на них и критические замечания см. в 2—22.

в слое  $D$  создаётся монохроматическим излучением солнечного водорода в линии  $L_\alpha$  (1217 Å). Несмотря на незначительную относительную концентрацию, в поглощении  $L_\alpha$  земной атмосферой большую роль играет водяной пар. Если ионизация действительно обязана излучению  $L_\alpha$ , то нижняя граница весьма существенного для практики и пока мало изученного слоя  $D$  будет, естественно, зависеть и от концентрации водяного пара.

Таблица I

$I = I_0 \cdot e^{-\alpha l}$ , где  $I_0$  — интенсивность падающего излучения,  $I$  — интенсивность прошедшего через среду излучения и  $l$  — пройденный путь в см

Среда	$\alpha$ в $\text{см}^{-1}$ при $0^\circ \text{C}$ и 760 мм рт. ст.	Литературный источник
Сухой воздух . . . . .	0,046	61
$\text{O}_2$ . . . . .	0,28	59
$\text{N}_2$ . . . . .	$\leq 0,005$	59
$\text{CO}_2$ . . . . .	2,01	59
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	390	59
$\text{NO}$ . . . . .	67	61

В таблице I приводятся коэффициенты поглощения излучения  $L_\alpha$  отдельными элементами земной атмосферы<sup>59, 61</sup>. Из этих данных нетрудно заключить, что даже при относительной концентрации водяного пара около  $10^{-4}$  поглощение в нём будет эквивалентно поглощению в остальной сухой атмосфере. В течение последних 20—30 лет неоднократно высказывалось предположение, что если земная атмосфера перемешана, то максимальный предел относительной концентрации водяного пара определяется давлением насыщенного водяного пара в области температурного минимума на высоте около 20 км, где действительно появляются иногда перламутровые облака, свидетельствующие о насыщенном водяном паре. На высоте 20 км обычно имеет место общее давление 42 мм рт. ст. и температура  $213^\circ \text{K}$ , при которой давление насыщенного водяного пара равно  $7 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.<sup>7, 56</sup>. Таким образом, относительная концентрация водяного пара может быть оценена как 1/6000. Так, например,<sup>57</sup> Гемфрис ещё в 1933 г. допускал, что относительная концентрация водяного пара в верхней атмосфере в среднем равна 1/4000. Именно такое допущение в ходе объяснения серебристых облаков конденсацией насыщенного водяного пара в кристаллики льда позволило ему предпола-

гать, что на высоте около 80 км, где атмосферное давление равно  $10^{-2}$  мм рт. ст., температура близка к  $160^{\circ}$  К. Из исследований Барнета, Герндона и Кастера<sup>58</sup>, проводимых с помощью шаров-зондов, следует, что относительная концентрация водяного пара на высоте 32 км иногда достигает значения  $1,5 \cdot 10^{-4}$ .

Однако Байрем, Шубб, Фридман и Гейляр<sup>61</sup>, исследовавшие поглощение излучения  $L_{\alpha}$  с помощью аппаратуры, поднимаемой на ракете, установили, что уже на высоте 75 км избыточное поглощение атмосферы, если всё его приписать только водяному пару, указывает, что относительная концентрация его не больше  $1,6 \cdot 10^{-5}$ . Скорее же она значительно меньше, если в верхней атмосфере имеются значительные концентрации окиси азота, предполагаемые для объяснения ионизации слоя  $D$ . Результат первых немногочисленных исследований Байрема, Шубба, Фридмана и Гейлара ещё не может служить указанием на регулярность малой влажности. Возможно или большое непостоянство концентрации водяного пара, или полное химическое разрушение его на высоте выше 75 км. В настоящее время на этот вопрос ещё нельзя дать какой-либо определённый ответ. Если ниже 75 км концентрация водяного пара велика, то ионизация нижней части слоя  $D$  излучением  $L_{\alpha}$  будет затруднена. В этом случае в качестве ионизирующего агента можно будет подозревать, например, рентгеновское излучение. С другой стороны, изменение концентрации водяного пара может существенно изменять интенсивность ионизации и в верхней части слоя  $D$ . Наконец, небезинтересно также заметить, что ионизацию слоя  $D$  трудно отнести за счёт молекул NO, если избыточное поглощение на высоте 75 км окажется в основном связанным с водяным паром.

Как будет показано ниже, инфракрасное излучение ночного неба связано с водородом верхней атмосферы. Однако для полноценного использования материала об этом излучении необходимо прежде всего установить высоту его возникновения. В таблице II сопоставлены различные данные этой величины для гидроксильного излучения. Высота излучающего слоя определена по изменению яркости излучения ночного неба на различных зенитных расстояниях. Большой разброс объясняется не только принципиальным несовершенством этого метода, но и использованием широких участков спектра с излучением различной природы (в том числе и диффузного), неравномерной поверхностной яркостью неба, обычно с характерным максимумом или гребнем яркости, изменяющимся и перемещающимся по небесному своду в течение ночи, и, наконец, увеличивающимся по направлению к горизонту поглощением паров воды. Если не пользоваться узкими спектральными областями, то неучитываемый инфракрасный фон от космических объектов и рассеянного солнечного света будет приводить к кажущемуся существенному изменению высо-

ты светящегося слоя. Бертье <sup>44</sup>, которому принадлежит наиболее новое исследование, утверждает, что гидроксильное излучение зарождается на высоте, превышающей 100 км. Однако едва ли возможно считать, что работа Бертье окончательно решила вопрос о высоте слоя, хотя в ней и использовались впервые узкие участки спектра. Осторожный подход к оценке результата Бертье более целесообразен. В настоящее время можно уверенно возражать лишь против крайних значений высоты излучающих слоёв, указанных в таблице II.

Таблица II

Автор, год исследования и литературный источник	Ширина спектрального участка	Высота излучающего слоя в км
Эльви (1942) <sup>44</sup> . . . . .	—	~125
Родионов (1950) <sup>37, 38</sup> . . . . .	7000—11000 Å	900
Роч и др. (1950) <sup>46</sup> . . . . .	9500—11000 Å	70
Хурухата (1950) <sup>65</sup> . . . . .	9000—11000 Å	300
Бертье (1953) <sup>44</sup> . . . . .	Отдельные полосы в ближней инфракрасной области спектра	~130

Прежде всего о высоте 70 км, полученной Рочем, Пети и Уилльямсом <sup>46</sup>. Исследование этих авторов обычно считалось безупречным, так как предполагалось, что ими очень точно учтено поглощение водяного пара при больших зенитных расстояниях. Однако Роч, Пети и Уилльямс, использовавшие фотоэлемент с чувствительностью, резко падающей в сторону длинных волн, измеряли только суммарный фототок от излучения ночного неба на участке от 9500 до 11000 Å, а расшифровывали распределение интенсивностей полос гидроксила 9—4, 4—1 и 5—2, исходя из гипотезы, что истинные интенсивности этих полос относятся друг к другу как 1:1/3:2 соответственно. Согласно нашим наблюдательным данным <sup>32, 33</sup> это отношение, однако, в лучшем случае скорее характеризуется как 1:1:2. Таким образом, Роч, Пети и Уилльямс преувеличили относительную роль полосы 5—2 около 10800 Å в области интенсивного поглощения водяного пара и преуменьшили вклад от полосы 4—1 у 10300 Å вне этой области. Американские авторы не учитывали также ни облачной структуры, ни диффузного излучения на исследуемом участке спектра, ни интенсивных полос пока неизвестного происхождения у 10000 Å. Учёт более значительной относительной

интенсивности полосы 4—1, несомненно, привёл бы к увеличению высоты светящегося слоя. Однако мы были лишены возможности сделать исправления, так как Роч, Пети и Уилльямс в своей внешне обстоятельной статье не сообщили конкретных использованных ими данных о поглощении водяного пара на различных зенитных расстояниях. Таким образом, крайне категорические указания многих авторов на достоверность результата Роча, Пети и Уилльямса не особенно состоятельны. Едва ли можно следовать по пути, по которому пошёл несколько лет назад Барбье<sup>45</sup>, предложивший считать правильной лишь одну высоту 70 км потому, что она лучше всего гармонирует с озono-водородной гипотезой возбуждения гидроксильного излучения, а не по какому-либо другому более убедительному признаку.

В результате работ Шкловского<sup>17, 18</sup> и Хипса и Герцберга<sup>54</sup> можно считать, что в колонне атмосферы с основанием  $1 \text{ см}^2$  возникает не менее  $10^{11} \div 10^{12}$  возбуждённых молекул гидроксила в секунду. На высоте, превышающей 110—120 км, где кислород полностью диссоциирован, нет путей для возникновения столь интенсивного излучения. Приходится категорически отказаться от какой-либо связи этого излучения с проникновением в атмосферу корпускулярных потоков внеземного происхождения. Наблюдаемый в инфракрасном излучении ночного неба уровень возбуждения гидроксила невелик. Если бы его источником были корпускулы, их энергия не должна быть очень высокой, иначе бы в излучении ночного неба наблюдались состояния с большим порогом возбуждения. Даже предполагая самую лёгкую корпускулу (атом водорода) и оптимальную вероятность возбуждения (одну излучающую молекулу гидроксила на корпускулу), нельзя допустить, что на  $1 \text{ см}^2$  земной поверхности падает больше  $10^{-12}$  г внеземного вещества в секунду. На высотах, превышающих 110—120 км, возбуждённые молекулы могут появляться лишь в результате рекомбинации в молекулу атомов при тройных соударениях. Таких соударений в колонне атмосферы с основанием  $1 \text{ см}^2$  над высотой 120 км меньше  $10^{11}$  в секунду. К тому же далеко не все тройные соударения могут приводить к появлению возбуждённых молекул гидроксила.

Таким образом, высота слоя, в котором возникает гидроксильное излучение, не может превышать 110—120 км. Даже значение 130 км, указываемое Бертье, повидимому, завышено. Нужно считать правильным замечание Бейтса<sup>9</sup>, что гидроксильное излучение не может зарождаться на высоте в несколько сот километров. Вначале, когда не обращалось большого внимания на полное число вновь образующихся возбуждённых молекул гидроксила, мы пытались искать механизм, допускающий указанную в своё время Родионовым высоту в несколько сот километров<sup>37, 38</sup>. При этом и тогда было возможно строить только объяснение каче-

ственного характера. Но теперь от этого нужно полностью отказаться, так как несостоятельность этих данных очевидна.

Большая неопределённость существует и в вопросе о высоте слоя, излучающего полосу молекулярного кислорода  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) у  $8600 \text{ \AA}$ . Так, Мейнел<sup>42</sup> указывает  $80 \text{ км}$ , а Бертье<sup>44</sup> — около  $140 - 150 \text{ км}$ .

Молекулярные полосы  $O_2$  и  $OH$  имеют простую структуру, хорошо обнаруживаемую даже при небольшой разрешающей способности. Поэтому можно легко и точно определять вращательную температуру излучающих молекул. Такое обстоятельство весьма существенно прежде всего для определения температуры верхней атмосферы в различных излучающих слоях. Пользуясь стандартным распределением температуры, возможно оценить по вращательной температуре приблизительную высоту излучающего слоя, что и делали, например, Шкловский<sup>18</sup> и Мейнел<sup>5</sup>.

Для этой цели, однако, нужно иметь полную уверенность, что вращательная температура излучающих молекул отображает температуру окружающей среды. Случай с молекулой  $O_2$  ( $^1\Sigma$ ) не вызывает сомнения. Среднее время жизни молекулы  $O_2$  ( $^1\Sigma$ ) около  $7 \text{ сек}$ <sup>42</sup>. Если такая молекула и может разрушаться в результате химической реакции с какими-либо атомами земной атмосферы, то даже на высотах до  $150 - 200 \text{ км}$  она неизбежно испытывает до исчезновения несколько соударений с нереагирующими с нею молекулами среды. Стольких соударений будет вполне достаточно, чтобы вращательная температура молекулы соответствовала окружающей температуре. Более неопределён вопрос с гидроксидом. Шкловский считает, что среднее время жизни  $OH$  в колебательно-возбуждённом состоянии при дезактивации излучением значительно меньше  $10^{-3} \text{ сек}$ <sup>17,18</sup>. Однако Хипс и Герцберг склоняются к значению  $10^{-2} \text{ сек}$ <sup>54</sup>. Сейчас невозможно указать, каково точное значение среднего времени существования гидроксила в колебательно-возбуждённом состоянии при дезактивации излучением. Если данные Хипса и Герцберга правильны, то вращательная температура гидроксила будет соответствовать температуре окружающей среды до высот, достигающих до  $110 - 120 \text{ км}$ , так как молекула за время её существования в возбуждённом состоянии испытывает по крайней мере несколько соударений. На этих высотах каждая молекула испытывает от  $3000$  до  $1000$  двойных соударений в секунду. Если же правильны данные Шкловского, то вращательная температура излучающих молекул гидроксила будет соответствовать температуре окружающей среды только на высотах ниже  $100 \text{ км}$ . На этой высоте и ниже каждая молекула испытывает около  $5000$  и более двойных соударений в секунду<sup>7</sup>.

Наблюдаемая вращательная температура полос  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) изменяется в весьма широких пределах<sup>5</sup> от  $130^\circ$  до  $200^\circ \text{ К}$ . Меж-

ду тем в верхней атмосфере температура ниже  $160^{\circ}\text{K}$  (Гемфрис<sup>57</sup>) даже и не предполагалась. Столь низкая температура, как  $130^{\circ}\text{K}$ , может быть связана только с областью температурного минимума на высоте где-либо около 80 км. Трудно предположить такую температуру в каком-либо другом месте. С другой стороны, не только температура  $130^{\circ}\text{K}$ , но даже и  $200^{\circ}\text{K}$  с трудом согласуются с другими известными данными в верхней атмосфере. Так, по NASA<sup>7</sup> минимальная температура  $240^{\circ}\text{K}$  имеет место на высоте 80 км, но это значение слишком велико. Средние данные, полученные с помощью приборов, поднимаемых на ракетах<sup>66</sup>, также указывают на температурный минимум на высоте около 80 км. Но среднее значение температуры на этом уровне по указанным данным —  $205^{\circ}\text{K}$ . Во время некоторых полетов на высоте 80 км была температура  $200^{\circ}\text{K}$ . Самая низкая температура —  $185^{\circ}\text{K}$  была получена на высоте около 80 км только при немногих ракетных экспериментах. Такие противоречия в полученных различными методами данных требуют дальнейшего изучения. Возможно, это объясняется тем, что температура в области температурного минимума подвержена существенным колебаниям, а сравниваемые здесь данные не являются единовременными. Характерной особенностью полосы  $\text{O}_2$  ( ${}^1\Sigma - {}^3\Sigma$ ) является чрезвычайно непостоянная интенсивность. Довольно часто она настолько слаба, что даже не выделяется на фоне остального излучения ночного неба<sup>34</sup>; её интенсивность изменяется в сотни и даже тысячи раз<sup>1</sup>. Мейнел сообщает, что чем выше вращательная температура полосы, тем она интенсивней<sup>5,42</sup>. Всё это однозначно указывает, что реакция, приводящая к появлению возбужденных молекул  $\text{O}_2$  ( ${}^1\Sigma$ ), сильно зависит от температуры среды. Имеется также очень краткое сообщение Мейнела об усилении излучения  $\text{O}_2$  ( ${}^1\Sigma - {}^3\Sigma$ ) в спектре ранней зори<sup>5</sup>.

По наблюдениям Мейнела, вращательная температура гидроксиды была равна  $260^{\circ}\text{K}$ <sup>40,41</sup>. Она некоторое время считалась постоянной, что даже, как уже отмечалось выше, использовалось для приблизительного определения высоты излучающего слоя. Однако в последнее время Чемберлен, Норман и Оливер<sup>47</sup>, проводившие исследования в более северных районах и располагавшие спектрографом с большей дисперсией, чем Мейнел, установили, что вращательная температура гидроксиды находится в пределах  $300-350^{\circ}\text{K}$ . Эти исследователи предполагают, что верхняя атмосфера над полярными районами теплее, чем над низкими широтами. Но, нам кажется, возможно и другое. В полярных районах из-за отсутствия в зимнее время ультрафиолета, диссоциирующего кислород, зона наиболее эффективной диссоциации и рекомбинации кислорода может располагаться несколько выше, чем над низкими широтами. Так как на больших высотах число двойных соударений невелико, то вращательная температура

гидроксила в этих условиях может не соответствовать температуре окружающей среды и будет определяться в основном только условиями возбуждения при образовании новых молекул. Приходится также предполагать, что раз зона эффективной диссоциации и рекомбинации молекул будет перемещаться выше, т. е. в среду с меньшей плотностью, то и число вновь образующихся возбуждённых молекул при тройных соударениях и связанная с этим процессом интенсивность излучения станут меньше, чем в более низких слоях. Багаряцкий<sup>35,36</sup> наблюдал в полярных районах как некоторое усиление, так и некоторое ослабление гидроксильного излучения. К сожалению, его материалы не позволяют судить о вращательной температуре гидроксила. В настоящее время мы ещё не располагаем достаточным наблюдательным материалом для указанных заключений. Наблюдённая Мейнелом вращательная температура гидроксила  $260^\circ\text{K}$  соответствует стандартной температуре НАСА<sup>7</sup> на высотах 40, 75 и 90 км, а температура  $300\text{--}350^\circ\text{K}$ , наблюдаемая Чемберленом, Норманом и Оливером, — приблизительно на 45, 65 и 105 км. Далее, температура  $260^\circ\text{K}$  по средним ракетным данным<sup>56</sup> имеет место на высотах 40, 60 и 105 км, а  $300\text{--}350^\circ\text{K}$  — приблизительно на 120 км. Интенсивность излучения гидроксила над средними широтами не подвержена таким большим изменениям, как интенсивность излучения  $\text{O}_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$ , хотя изменения в несколько раз представляются реальными. Такая стабильность излучения, возможно, свидетельствует, что реакция, в результате которой образуется возбуждённый гидроксил, не находится в сильной зависимости от температуры окружающей среды.

Интенсивность гидроксильного излучения не коррелируется с интенсивностью излучения  $\text{O}_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$ . Как на один из многих примеров в этом направлении, можно указать хотя бы на недавнюю работу Бертье<sup>43</sup>. Следует отметить также случай, когда имело место интенсивное гидроксильное излучение, но не было никаких признаков излучения  $\text{O}_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$ <sup>34</sup>. Всё это, повидимому, позволяет сделать заключение, что конечные химические реакции, приводящие к появлению возбуждённых молекул  $\text{OH}$  и  $\text{O}_2$ , различны.

За последние годы было указано несколько реакций, подозреваемых в ответственности за появление возбуждённых молекул кислорода в состоянии  $^1\Sigma$ . Прежде всего укажем на реакцию возбуждённых атомов кислорода в состоянии  $^1D$  с невозбуждёнными молекулами кислорода<sup>1</sup>. Эта реакция приводит к образованию невозбуждённого атома кислорода и возбуждённой молекулы кислорода  $^1\Sigma$ . Здесь может иметь место как простая передача возбуждения при соударении, так и, в равной мере, замена в молекуле одного из атомов посторонним. В зоне наиболее эффективной диссоциации и рекомбинации кислорода на



высоте около 100 км в дневное время образуется огромное число атомов  $O(^1D)$ . Действительно, любая фотодиссоциирующая молекула кислорода распадается на невозбуждённый и возбуждённый до такого состояния атом. Эта реакция, однако, способна обеспечить интенсивные полосы  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  только в освещённой зоне, например в спектре зори. Возможно, что именно этим и объясняется усиление такой полосы в спектре ранней зори, о котором мы знаем из беглого указания Мейнела<sup>5</sup>. Между тем интенсивная полоса  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  у 8600 Å наблюдалась и в ночное время<sup>34</sup>. Поэтому нам кажется, что анализируемая реакция не может быть ответственной за излучение  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  в ночное время. При дезактивации излучением среднее время жизни  $O(^1D)$  слишком мало (96 сек.) и не может обеспечить сохранение до ночи образовавшихся днём атомов  $O(^1D)$ . Возбуждение полос  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  за счёт атомов  $O(^1D)$ , появляющихся в ночное время помимо процесса диссоциации, нужно также исключить, так как излучение 6300 Å наблюдается всегда, в то время как полоса  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  довольно часто отсутствует. Не в пользу рассматриваемой реакции и низкая вращательная температура полос  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$ . В зоне интенсивного ночного излучения красной линии  $\lambda$  6300 Å, зарождающегося, по видимому, выше 100 км, всё же имеет место более высокая температура, чем, например, 130° К.

Можно было бы предполагать, что молекулы  $O_2(^1\Sigma)$  появляются в результате реакции озона с кислородом. Озон интенсивно образуется везде, где присутствуют одновременно молекулы и атомы кислорода. Реакция образования озона при тройных соударениях — наиболее вероятная и эффективная реакция в земной атмосфере и, в особенности, в зоне максимальной интенсивности процессов диссоциации и рекомбинации кислорода. Однако длительное существование молекул озона возможно только при малом содержании атомного кислорода. В этих условиях вновь образующиеся колебательно-возбуждённые молекулы озона, прежде чем столкнуться с атомами кислорода, дезактивируются при двойных соударениях с невозбуждёнными молекулами  $O_2$  и  $N_2$ , т. е. теряют энергию, необходимую для активации, и становятся химически менее активными с точки зрения реакции с атомарным кислородом. На высотах, больших 90—100 км, где очень много атомов кислорода, возбуждённый озон, обладая запасом энергии для активации, при первых же столкновениях с атомами кислорода вступает с ними в реакцию. В результате каждой такой элементарной реакции образуются две возбуждённые молекулы кислорода \*). Этот процесс, однако, более или менее

\*) Напоминаем, что возбуждённые молекулы кислорода и азота в основном состоянии не могут излучать и способны дезактивироваться только при неупругих столкновениях с другими атомами или молекулами.

равномерен как днём, так и ночью. На него не может оказывать существенное влияние температура окружающей среды, так как, повторяем ещё раз, сами вновь образующиеся молекулы озона возбуждены и, следовательно, обладают запасом энергии активации, необходимой для реакции с атомами кислорода. Если бы излучение полос  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  было связано с такой реакцией с внутренней энергией активации, обеспечивающей независимость от температуры внешней среды, то трудно было бы ожидать корреляции интенсивности излучения  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  с вращательной температурой излучающих молекул. Всё это побуждает нас воздержаться от приписывания этой реакции какой-либо существенной роли в возбуждении излучения  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$ . Несколько дальше будет показано, что излучение гидроксила скорее всего создаётся именно за счёт энергии, выделяющейся в этой реакции. Следовательно, если бы она была одновременной причиной и гидроксильного и кислородного излучений, то интенсивности этих излучений должны были бы коррелироваться между собой, чего, однако, в действительности не наблюдается.

Наконец, остаётся реакция озона с атомарным водородом<sup>17, 18, 53</sup>. Первоначально предполагалось, что в результате такой реакции появляются молекулы гидроксила в основном состоянии с максимальным колебательным возбуждением, а сопутствующие им молекулы кислорода не возбуждены. Позднее, однако, Шкловский стал допускать, что молекулы кислорода могут возбуждаться до электронных состояний  $^1\Delta$  и  $^3\Sigma$ . Каплан, исследуя в лабораторных условиях спектр излучения смеси озона с водородом, подтверждает именно такой характер возбуждения конечных продуктов<sup>52</sup>. Таким образом, появление молекул  $O_2(^1\Sigma)$  и, следовательно, полос  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  будет сопровождаться появлением гидроксильных молекул, возбуждённых до второго колебательного уровня. Однако излучение при переходах из этого состояния приходится на более длинноволновую инфракрасную область спектра, пока остававшуюся недоступной средствам современного исследования. С другой стороны, появление молекул  $O_2(^1\Delta)$  будет сопровождаться появлением гидроксильных молекул, возбуждённых до четвёртого колебательного уровня. При переходах с этого уровня образуется легко наблюдаемая полоса гидроксила 4—1 у 10 300 Å. Интенсивная полоса  $O_2(^1\Delta - ^3\Sigma)$  предполагается у 12 500 Å. Однако её реальность ещё не доказана. Если среди вновь образующихся молекул кислорода будет появляться большое число состояний  $^1\Delta$ , то можно ожидать некоторой корреляции между интенсивностями полос гидроксила 4—1 и  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$ , если только будет иметь место постоянное соотношение между числом вновь образующихся  $^1\Delta$  и  $^1\Sigma$  состояний  $O_2$ . Мы уже сообщали в печати, что интенсивность полосы гидроксила 4—1 аномально высока по сравнению с интенсивностью

полосы гидроксила 5—2 с более высокого пятого уровня<sup>32, 33</sup>. Однако наш материал не позволяет делать какие-либо заключения о корреляции с полосой молекулярного кислорода ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ), за которой не велось одновременных наблюдений. Кроме того, мы не уверены в точности оценок интенсивности полос гидроксила.

Скорость озono-водородной реакции определяется выражением

$$[\text{O}_3] \cdot [\text{H}] \cdot k_1 = n_1, \quad (1)$$

где  $[\text{O}_3]$  — число молекул  $\text{O}_3$  в  $1 \text{ см}^3$ ,  $[\text{H}]$  — число атомов H в  $1 \text{ см}^3$  и  $n_1$  — число пар конечных продуктов, образующихся в секунду в  $1 \text{ см}^3$ , причём

$$k_1 = 1,5 \cdot 10^{-11} \cdot T^{1/2} \cdot \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура среды и  $E$  — энергия активации. Бейтс и Николе<sup>53</sup> принимают  $E = 3 \text{ ккал}$  на моль. В этом случае при  $T = 130 \text{ К}$   $k_1 = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ , а при  $T = 200^\circ \text{ К}$   $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ . Таким образом, только одно изменение температуры со 130 до  $200^\circ \text{ К}$  может вызвать изменение интенсивности излучения в семьдесят раз. Следовательно, эта реакция способна хорошо объяснить зависимость интенсивности полос от их вращательной температуры. Однако дополнительное изменение их интенсивности может вызываться и изменением концентраций  $\text{O}_3$  и H.

Попробуем установить приблизительную производительность озono-водородной реакции. Как уже указывалось<sup>1</sup>, максимальная интенсивность полос  $\text{O}_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) может превышать в тысячу раз интенсивность красной линии излучения ночного неба, оцениваемую как  $\sim 10^8$  квантов в секунду в столбе атмосферы с основанием  $1 \text{ см}^2$ . Следовательно, в колонне атмосферы с основанием  $1 \text{ см}^2$  должно появляться в секунду не менее  $10^{11}$  молекул кислорода в состоянии  $^1\Sigma$ . Учитывая возможность дезактивации без излучения и возбуждения других состояний  $\text{O}_2$ , кроме  $^1\Sigma$ , это значение необходимо увеличить. Для примера ограничимся величиной, большей на один порядок. Далее, предположим, что излучает слой толщиной в  $1 \text{ км}$ . Тогда в  $1 \text{ см}^3$  будет появляться около  $10^7$  новых молекул  $\text{O}_2$ . Так как в среднем вращательная температура полосы  $\text{O}_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) у  $8600 \text{ \AA}$  равна  $150^\circ \text{ К}$  ( $k_1 = 8,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ ), выражение (1) позволяет определить произведение концентраций  $[\text{O}_3] \cdot [\text{H}]$ . Оно оказывается равным  $1,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-6}$ . Положим, что концентрации  $[\text{O}_3]$  и  $[\text{H}]$  одинаковы. Тогда в зоне излучения кислородных полос будет содержаться в  $1 \text{ см}^3$  по  $3,5 \cdot 10^{10}$  молекул кислорода и атомов водорода. Так как расход исходных продуктов очень велик ( $10^7 \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-3}$ ), указанные концентрации будут достаточны для поддержания излучения на постоянном уровне не более, чем в течение одного часа. Это — наиболее благоприятный случай.

Если же концентрация одного из исходных продуктов будет меньше, то и постоянная времени реакции сократится по сравнению с тем, что было при одинаковых концентрациях  $O_3$  и  $H$ . Таким образом, озono-водородная реакция принципиально в состоянии объяснять вспышечный характер излучения  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) изменением концентраций  $O_3$  и  $H$ . Приведённые в качестве примера концентрации  $[O_3]$  и  $[H] \sim 3,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  не представляются невозможными. Так как на высоте 80 км содержится<sup>7</sup> около  $5 \cdot 10^{14}$  молекул  $\cdot \text{см}^{-3}$ , то концентрация  $[H] \sim 3,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  соответствует относительной концентрации около  $10^{-4}$ . Если атомарный водород образуется в верхней атмосфере за счёт разрушения водяного пара, относительная концентрация которого на основании факта существования серебристых облаков оценивается величиной порядка  $10^{-4}$ , то можно предполагать, что имеет место полное разрушение водяного пара уже на высоте 80 км. Такой вывод сам по себе базируется пока на весьма произвольных оценках и, повидимому, представляет некоторый интерес только в свете результата работ Байрема, Шубба, Фридмана и Гейляра<sup>61</sup>, которые обнаружили, что на высоте 75 км относительная концентрация водяного пара не превосходит  $10^{-5}$ .

Озоно-водородная реакция, предложенная вначале только для объяснения возбуждения гидроксила, оказалась более приемлемой для излучения  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ). Однако отсутствие корреляции между излучением  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) и  $OH$ , как уже отмечалось, исключает эту реакцию как причину основного возбуждения  $OH$ . Излучение  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) может служить чувствительным индикатором изменения произведения  $[O_3] \cdot [H]$  в зоне температурного минимума на высоте около 80 км, если только такое излучение обязано озono-водородной реакции. Результат будет однозначным, так как известна указываемая структурой полос температура среды. Представляется вероятным, что в начале вспышки излучения  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) эффективная реакционная зона охватывает широкую область высот около температурного минимума. Поэтому в начале вспышки наблюдается более высокая вращательная температура. Затем, однако, по мере быстрого уменьшения концентраций  $[O_3]$  и  $[H]$  на более нагретых границах эффективной реакционной зоны существенное значение  $[O_3] \cdot [H]$  сохраняется лишь около температурного минимума на высоте около 80 км. В эти моменты эффективная реакционная зона охватывает только области температурного минимума, и полосы  $O_2$  ( $^1\Sigma - ^3\Sigma$ ) обнаруживают поэтому низкую вращательную температуру.

Когда озono-водородная реакция была предложена для объяснения максимального возбуждения гидроксила только до 9-го колебательного уровня, была допущена существенная ошибка,

а именно: осталась без внимания энергия активации этой реакции, учёт которой сделал бы неизбежным возбуждение 10-го колебательного уровня гидроксила<sup>31</sup>. Действительно, энергии возбуждения 9-го и 10-го колебательных уровней гидроксила в основном состоянии равны 26 187 и 28 238  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Тепловой эффект озono-водородной реакции по Бейтсу и Николе равен 27 307  $\text{см}^{-1}$ , а её энергия активации 1050  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, предельное возбуждение гидроксила составляет 28 357  $\text{см}^{-1}$  вместо 27 307  $\text{см}^{-1}$ , без учёта энергии активации. Шкловский<sup>18</sup>, повидимому, стремясь устранить такое недоразумение, произвольно принял энергию озono-водородной реакции равной 805  $\text{см}^{-1}$  (2,3 килокалории на моль или 0,1 эв) вместо 1050  $\text{см}^{-1}$  (3 килокалории на моль или 0,13 эв) у Бейтса и Николе<sup>33</sup>. Однако Шкловский не отрицает произвольность этого допущения. Он сам пишет на стр. 57 в<sup>18</sup>: «Это значение, повидимому, занижено». Стоит увеличить энергию активации всего только на 126  $\text{см}^{-1}$  против значения, принимаемого Шкловским, чтобы достигнуть возбуждения 10-го колебательного уровня.

Обнаружение в спектре излучения ночного неба вращательно-колебательных полос гидроксила стимулировало воспроизведение этого излучения в лабораторных условиях. Целью таких исследований было также получение более точных молекулярных констант гидроксила. Наиболее удачным оказался спектр оксиацетиленового пламени в кислороде, впервые описанный Дежарденом, Джанином и Пейроном<sup>50</sup>. В этом пламени маскирующее действие водяного пара оказалось незначительным и на границе видимой области удалось наблюдать тонкую структуру вращательно-колебательных полос гидроксила. Хорнбек и Герман<sup>51</sup> установили, что лабораторные спектры гидроксила содержат весьма интересные особенности. Оказалось, что в них, так же как и в излучении ночного неба, нет полос гидроксила, которые указывали бы на возбуждение, превышающее 9-й колебательный уровень. Такое возбуждение нельзя связать с озono-водородной реакцией. В оксиацетиленовом пламени в кислороде не приходится ожидать сколько-нибудь существенных концентраций озона. Необходима другая причина для объяснения такого предельного возбуждения гидроксила до 9-го колебательного уровня. Ранее мы указывали<sup>1,33</sup>, что гидроксил, возбуждённый до уровней, превышающих 9-й, становится весьма химически активным в реакции с невозбуждёнными молекулами  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ . Конечными продуктами таких реакций будут атомы водорода и молекулы  $\text{O}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Мы предполагаем, что гидроксил с возбуждением, превышающим 9-й колебательный уровень, быстро разрушается, не успевая дезактивироваться излучением, чем и объясняется отсутствие полос от переходов с более высоких уровней. Сделанная нами оценка показывает, что разрушение сильно возбуж-

дённых молекул гидроксила может быть эффективным только на высотах ниже 100 км и, безусловно, в лабораторном окси-ацетиленовом пламени. С увеличением высоты такая дезактивация будет уменьшаться из-за уменьшения общего числа столкновений с  $O_2$  и  $N_2$ .

Для объяснения гидроксильного излучения, помимо озонородной реакции, нами была предложена также реакция колебательно-возбуждённых молекул кислорода в основном состоянии с атомами водорода<sup>1, 29, 33</sup>. Как уже сообщалось выше, колебательно-возбуждённые молекулы кислорода непрерывно образуются в зоне наиболее эффективной диссоциации и рекомбинации кислорода. Этот процесс должен быть более или менее постоянным и регулярным. Молекулы  $O_2$  в основном состоянии, колебательное возбуждение которых приходится на 28-й колебательный уровень или превышает его (энергия возбуждения этого уровня около 95 килокалорий на моль), становятся химически активными по отношению к  $O_2$  и  $N_2$  \*). Вследствие этого такие молекулы  $O_2$  не могут существовать длительное время, в то время как те же молекулы с возбуждением на 27-ом колебательном уровне и ниже химически стабильны по отношению к невозбуждённым  $O_2$  и  $N_2$ . В результате время существования и концентрация таких возбуждённых молекул  $O_2$  увеличивается, причём тем больше, чем меньше колебательное возбуждение. Молекула  $O_2$  в основном состоянии на 27-ом колебательном уровне при столкновении с атомом водорода вступает с ним в реакцию. В результате образуется возбуждённый гидроксил в основном состоянии на 9-ом колебательном уровне и невозбуждённый атом кислорода. Менее возбуждённые молекулы кислорода порождают возбуждённые молекулы гидроксила на колебательных уровнях ниже девятого. Тем самым хорошо объясняется наблюдаемое в действительности<sup>17, 18, 29</sup> увеличение населённости колебательных уровней гидроксила с уменьшением их квантового числа. Таким образом, предельное возбуждение гидроксила до 9-го колебательного уровня, использованное первоначально как весьма эффективный довод в пользу озонородной гипотезы возбуждения гидроксила, не является теперь убедительным или однозначным доказательством данного процесса.

Отсутствие точных значений констант элементарных химических процессов и дезактивации возбуждённых состояний вносит

---

\*) Раньше мы несколько преуменьшали энергию активации в случае  $N_2$  и делали различие между  $O_2$  и  $N_2$ . Более точное значение энергии активации для реакции с  $N_2$  (14—28 килокалорий на моль<sup>34</sup>) не даёт оснований для различия между  $O_2$  и  $N_2$ , на которое указывалось в<sup>1, 29, 33</sup>. Такое предположение о двух предельных порогах возбуждения гидроксила было основано на заимствованных у Мейнела, повидимому, неточных значениях интенсивностей отдельных полос.

некоторую неопределённость и затрудняет исчерпывающую количественную интерпретацию инфракрасного излучения верхней атмосферы. Всё же некоторые качественные оценки представляются вполне возможными.

Для упрощения будем предполагать, что колебательно-возбуждённые молекулы кислорода в основном состоянии практически дезактивируются только в результате обычных неупругих соударений, при которых колебательная энергия превращается главным образом в тепло. Как известно, колебательно-возбуждённые молекулы в основном состоянии при каждом единичном эффективном столкновении теряют практически только такую энергию, которая соответствует переходу на следующий нижележащий колебательный уровень. Вероятность такой дезактивации может быть представлена (см., например, <sup>39</sup>) как

$$\gamma_{v \rightarrow v-1} \sim \gamma_{1 \rightarrow 0} \cdot v, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — вероятность перехода, указываемого индексом, в котором  $v$  — квантовое число колебательного уровня. Эта зависимость проверена экспериментально лишь для небольших  $v$ . Применение её для больших  $v$  является приближением, требующим в дальнейшем тщательной теоретической и экспериментальной проверки. Общее число соударений  $\nu$ , необходимое для перехода колебательно-возбуждённой молекулы с более высокого уровня  $v'$  на более низкий уровень  $v''$ , определяется выражением

$$\begin{aligned} \nu &\sim \frac{1}{\gamma_{1 \rightarrow 0} \cdot v'} + \frac{1}{\gamma_{1 \rightarrow 0} \cdot (v' - 1)} + \dots + \frac{1}{\gamma_{1 \rightarrow 0} \cdot (v'' + 2)} + \frac{1}{\gamma_{1 \rightarrow 0} \cdot (v'' + 1)} = \\ &= \frac{1}{\gamma_{1 \rightarrow 0}} \cdot \left( \frac{1}{v'} + \frac{1}{v' - 1} + \dots + \frac{1}{v'' + 2} + \frac{1}{v'' + 1} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Время  $\tau$ , необходимое для перехода молекулы с уровня  $v'$  на уровень  $v''$ , будет равно

$$\tau = \frac{\nu}{\nu_2}, \quad (5)$$

где  $\nu_2$  — общее число двойных соударений в секунду, испытываемых каждой молекулой в зоне рассматриваемого процесса. Полная концентрация возбуждённых молекул  $[O_2']$  на уровнях с  $v'$  по  $v'' + 1$  включительно может быть представлена, следовательно, в этом случае как

$$\begin{aligned} [O_2'] &= n \cdot \tau = \\ &= \frac{n}{\nu_2 \cdot \gamma_{1 \rightarrow 0}} \cdot \left( \frac{1}{v'} + \frac{1}{v'' - 1} + \dots + \frac{1}{v'' + 2} + \frac{1}{v'' + 1} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $n$  — число вновь образующихся возбуждённых молекул  $O_2$  на уровне  $\nu'$  в секунду в  $1 \text{ см}^3$ .

Только что описанная дезактивация колебательно-возбуждённых молекул, однако, становится второстепенной для сильно колебательно-возбуждённых молекул  $O_2'$ , так как они, как уже указывалось выше, легко вступают в реакцию с невозбуждёнными молекулами  $O_2$  и  $N_2$ . Повидимому, вероятность подобных реакций такова, что эффективным оказывается приблизительно не менее чем каждое десятое соударение с  $O_2$  или  $N_2$ . Поэтому можно считать, что порядок среднего времени жизни колебательно-возбуждённой молекулы кислорода на каком-либо уровне, начиная с 28-го и выше, будет равен

$$\tau_{\nu} \geq 2.6 \sim \frac{10}{\nu_2}. \quad (7)$$

Если предположить, что вновь образующиеся молекулы кислорода зарождаются в одинаковом количестве на всех колебательных уровнях, то отношение концентрации молекул на 27-ом уровне к концентрации молекул на 28-ом уровне будет равно

$$\frac{[O_2'(\nu = 27)]}{[O_2'(\nu = 28)]} = \frac{\tau_{\nu = 27}}{\tau_{\nu = 28}} \sim \frac{1}{270 \cdot \gamma_{1 \rightarrow 0}}. \quad (8)$$

Это означает, что в случае  $\gamma_{1 \rightarrow 0} \sim 10^{-4}$  населённость 27-го уровня превышает населённость 28-го уровня в несколько десятков раз. Возможно,  $\gamma_{1 \rightarrow 0} \sim 10^{-4}$  не столь уж сильно отличается от истинного значения этой величины для молекулярного кислорода в основном состоянии. Нам неизвестны экспериментальные данные, относящиеся к этой величине для  $O_2$ . Но Кондратьев и Ельяшевич<sup>39, 70</sup> находят для  $N_2$   $\gamma_{1 \rightarrow 0} \sim 10^{-4}$ . Более рискованно применение зависимости (3) для колебательных уровней с большим  $\nu$ .

В настоящее время мы ещё не в состоянии указать распределение начальных колебательных возбуждений по различным уровням вновь образующихся молекул кислорода в верхней атмосфере. Для возможности некоторых оценок допустим, что практически все возбуждённые молекулы кислорода зарождаются на 27-ом колебательном уровне основного состояния, а более низкие уровни заселяются в результате дезактивации соударениями\*). Таким образом, на основании выражения (6) можно попытаться

\*) Такое же допущение делали Шкловский, Хипс и Герцберг, когда анализировали распределение возбуждений в результате озono-водородной реакции<sup>13, 54</sup>. Если новые молекулы будут появляться с меньшим колебательным возбуждением, то населённость более низких уровней окажется больше, чем в разбираемом здесь случае.



оценить приблизительную концентрацию возбужденных молекул  $O_2'$ , начиная с 27-го и кончая четвертым колебательным уровнем включительно. Из-за недостатка энергии молекулы кислорода с возбуждением на третьем и более низких уровнях не могут вступать в реакцию с атомами водорода\*). Возьмем, например, высоту 102 км<sup>55</sup>, на которой солнечное ультрафиолетовое излучение диссоциирует более  $10^7$  молекул  $O_2$  в секунду в 1 см<sup>3</sup>. В равновесных условиях там же должно в среднем образоваться не менее  $10^7$  новых молекул  $O_2$  в секунду в 1 см<sup>3</sup>. Тогда концентрация молекул  $O_2'$  колебательно-возбужденных с 27-го по четвертый уровень включительно, окажется равной  $5 \cdot 10^7$  см<sup>-3</sup>\*\*). Это указывает, что их относительная концентрация на высоте 102 км близка к  $4 \cdot 10^{-6}$ .

Скорость реакции возбужденных молекул кислорода с атомами водорода определяется выражением

$$[O_2'] \cdot [H] \cdot k_2 = n_2, \quad (9)$$

где  $[O_2']$  и  $[H]$  — концентрации возбужденных молекул  $O_2'$  и атомов водорода соответственно. Вследствие отсутствия необходимости в посторонней энергии активации<sup>48</sup>

$$k_2 = 4,25 \cdot 10^{-12} \cdot T^{1/2}, \quad (10)$$

где  $T$  — температура среды, в которой протекает реакция; так как молекулы  $O_2'$  сильно возбуждены, экспоненциальный множитель отсутствует (он равен единице). Наконец,  $n_2$  — число молекул  $O_2'$  в возбужденном состоянии, вновь образующихся в секунду в 1 см<sup>3</sup>.

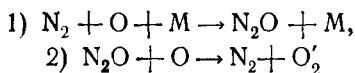
Предположим для примера, что на высоте 102 км  $T = 260^\circ$  К (как у Мейнела), а  $[H] = 3 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup>, что соответствует приблизительно относительной концентрации H, равной  $2 \cdot 10^{-5}$ . Нам кажется, что такая относительная концентрация атомарного водорода на высоте 102 км не является абсурдной. Если считать, что атомарный водород является продуктом полной диссоциации водяного пара, проникающего вверх из нижних слоёв, то сходная относительная концентрация водяного пара имела бы место в момент образования серебристых облаков из насыщенного водяного пара в зоне температурного минимума на высоте около 80 км при температуре около  $150^\circ$  К. Действительно, давление насыщенного водяного пара, равное  $10^{-7}$  мм рт. ст., соответствует

\*) Тепловой эффект эндотермической реакции  $O_2 + H \rightarrow O + OH$  равен — 17 килокалориям на моль.

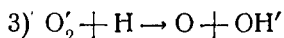
\*\*\*) Предполагаем, что на высоте 102 км  $v_2 \sim 4 \cdot 10^8$  сек<sup>-1</sup>, а общая концентрация молекул  $\sim 1,3 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>;  $\gamma_1 \rightarrow 0$  принимаем равной  $10^{-4}$ .

температуре 153° К. Следовательно, на высоте около 80 км, где атмосферное давление равно  $10^{-2}$  мм рт. ст., относительная концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  равна  $10^{-5}$ . Таким образом, находим для  $n_2$  значение  $10^6 \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-3}$ . Даже при наименее благоприятном случае, когда толщина реакционной зоны не превышает 1 км, в столбе атмосферы с основанием в  $1 \text{ см}^2$  будет появляться около  $10^{11}$  возбуждённых молекул гидроксила в секунду. Такая оценка в хорошем согласии с наблюдаемым в действительности и, следовательно, не исключает предложенной нами гипотезы происхождения гидроксильного излучения.

В одной из своих работ Бейтс<sup>9</sup>, совершенно справедливо указывая на невозможность появления гидроксильного излучения на указанной Родиновым высоте в несколько сот километров, обходит полным молчанием наше замечание, что озono-водородная реакция, с учётом сообщаемой Бейтсом и Николе энергии активации, обеспечивает предельное возбуждение гидроксила до 10-го, а не 9-го колебательного уровня. Продолжая рассматривать предельное возбуждение гидроксила до 9-го колебательного уровня как безусловное доказательство озono-водородной реакции, Бейтс в то же время существенно искажает предложенную нами новую гипотезу возбуждения гидроксила. Так, Бейтс утверждает, что нами для объяснения гидроксильного излучения предложен следующий ряд реакций:

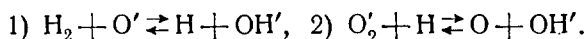


и



(штрих обозначает возбуждённое состояние). Однако в нашей работе<sup>29</sup> на стр. 396 написано: «По общепринятым до сего времени представлениям, атомарный кислород мог воссоединяться в молекулы только в результате тройных соударений при участии пары атомов или атома и молекулы кислорода. В результате последней комбинации образовывается озон, который в бимолекулярной реакции с озоном или атмосферным кислородом порождает молекулярный кислород. Можно указать ещё один путь воссоединения атомарного кислорода в молекулы. Вначале при тройных соударениях образуется закись азота. Затем она вступает в бимолекулярную реакцию с закисью же азота или атомарным кислородом, продуктами которой являются нейтральные молекулы азота и возбуждённые молекулы кислорода. В конечном счёте неважно, каким путём появляются молекулы кислорода. Существенно только, что они возбуждаются в возбуждённых состояниях...». «Мы объяснили возбуждение гидроксила гашением метастабильных состояний молекулярного и атомарного кислорода.

Вот возможные реакции гашения, значительно более эффективные, чем озono-водородная:



Энергия активации этих реакций незначительна, так как в них участвуют возбуждённые молекулы и атомы, химическая активность которых является элементарным общеизвестным фактом». Акцентируя только на закиси азота и игнорируя возбуждённые состояния, Бейтс по существу предлагает совершенно новую последовательность реакций, произвольно приписывая её мне. На этом можно было бы полностью прекратить замечания о работе Бейтса, если бы в примечании к ней не упоминалось ещё об одном обстоятельстве, имеющем существенное значение для всей нашей гипотезы. Само собой разумеется, что дезактивация соударениями колебательных возбуждений молекул в основном состоянии не может быть в настоящее время охарактеризована точными данными. Так, например, Хипс и Герцберг предполагают, что колебательно-возбуждённая молекула  $\text{OH} (^1\Pi)$  способна выдерживать до  $10^6$  соударений и не дезактивироваться<sup>34</sup>. Мы пользуемся для молекулы  $\text{O}_2 (^3\Sigma)$  меньшими, но всё же несколько произвольными значениями чисел дезактивирующих соударений (от  $10^3$  до  $10^4$ ); в этом, несомненно, пока самое слабое место нашей гипотезы. Бейтс, однако, считает дезактивацию соударениями настолько быстрой, что не придаёт ей никакого практического значения. Своё мнение он подтверждает ссылкой на работу Мэсси<sup>62</sup> (стр. 248). Но ссылка на эту работу является недоразумением, так как в ней идёт речь о дезактивации колебательного возбуждения при более высоких электронных состояниях молекулы, а не в их основном состоянии. Эффективность такой дезактивации общеизвестна (она, например, принимается во внимание в<sup>39</sup>), и её невозможно перенести на основные состояния молекул, где дезактивация соударениями обычно считается менее эффективной.

Последовательность реакций, приписываемая мне Бейтсом, упоминается, между прочим, с указанием моего авторства, и у Митра в<sup>7</sup> на стр. 540. Однако в качестве категорического выражения против этих реакций Митра выдвигает несоответствие этих реакций высоте 70 км, на которой, якобы, находится слой излучающего гидроксила. Как сообщалось выше, такая высота, указанная Рочем, Пети и Уилльямсом, вызывает теперь большие сомнения. Несколько ранее та же последовательность реакций приписана мне в искажающем нашу работу реферате в<sup>63</sup>.

Небольшое (в несколько раз) наблюдаемое колебание интенсивности излучения гидроксила<sup>1, 40, 41</sup> трудно объяснить изменением температуры среды. Скорость реакции (9) пропорциональна только корню квадратному из этой температуры, существенного

изменения которой пока не было замечено. Наблюдаемые в действительности процессы диссоциации, рекомбинации кислорода и возбуждения гидроксила не позволяют предполагать существенных изменений концентраций исходных продуктов. Так, например, на высоте 102 км содержится<sup>7</sup> около  $10^{12}$  атомов кислорода в  $1 \text{ см}^3$ , а их расход был оценён выше величиной, близкой к  $10^7 \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-3}$ . Существенное изменение концентрации исходных продуктов, например в ночных условиях при отсутствии фотодиссоциации кислорода, могло бы произойти только за  $10^5 \text{ сек}$ , что гораздо больше времени пребывания верхней атмосферы в неосвещённом состоянии. Колебания интенсивности гидроксильного излучения можно объяснить или изменением плотности атмосферы в результате изменения давления, или колебанием концентрации атомарного водорода, или каких-либо других примесей, эффективно гасящих возбуждённые состояния молекулярного кислорода.

Если были бы известны точно все константы элементарных процессов, то не представило бы труда по излучению гидроксила в инфракрасной области спектра оценивать предполагаемые изменения в составе и плотности верхней атмосферы.

По Бейтсу и Николе<sup>53, 67</sup> вода фотодиссоциирует на гидроксил и атомарный водород от излучения короче 1300 Å. Это излучение согласно материалам, полученным при помощи ракет, проникает вниз до высоты 95 км<sup>66</sup>. Однако для отдельных более узких участков спектра глубина проникновения значительно больше. Так, например, излучение  $L_\alpha$  ( $\lambda 1217 \text{ Å}$ ) проникает до высоты 70—75 км<sup>61, 67</sup>. Позднее мы указали<sup>31</sup>, что вода может разрушаться возбуждёнными атомами кислорода  $O(^1D)$ , всегда образующимися при непосредственной фотодиссоциации молекулярного кислорода, начиная с высоты 80 км<sup>60</sup> и выше. Если концентрация атомарного кислорода больше концентрации атомарного водорода, то гидроксил будет вступать в основном в реакцию с атомарным кислородом, конечными продуктами которой являются вновь регенерированный атомарный водород и молекулярный кислород. Таким образом, гидроксил существует как промежуточный продукт в цепи реакций, ведущих к соединению атомов кислорода в молекулы. Реакции с участием атомарного водорода являются некоторыми частными разветвлениями процесса рекомбинации кислорода верхней атмосферы. Вполне возможно, что верхняя граница серебристых облаков, расположенная на высоте около 80 км, связана не с повышением температуры кверху, начиная с этого уровня, а с полным химическим разрушением водяного пара в верхней атмосфере, о чём уже упоминалось здесь несколько раз. Диссоциация водяного пара сама по себе может создать условия для повышения температуры над уровнем около 80 км. Температура верхней атмосферы определяется балансом поглощае-

мой и излучаемой энергии. Основные компоненты атмосферы (атомы и молекулы кислорода и азота) не играют совершенно никакой роли в выносе тепла. Активными излучателями могут быть примеси многоатомных или несимметричных молекул. В процессе разрушения воды устраняется один из весьма эффективных охладителей верхней атмосферы. Зона атомарного водорода может простираться и ниже температурного минимума на высоте 80 км. В этом случае серебристые облака были бы объяснимы как результат перемешивания атмосферы вблизи температурного минимума или несколько ниже его. При таком перемешивании в область низких температур могли бы проникать большие массы водяного пара, достаточные для образования ледяных серебристых облаков. Весьма интересно, что серебристые облака всегда находятся в состоянии весьма интенсивного турбулентного движения. Вполне возможно также, что в результате перемешивания верхней атмосферы могут приходиться в соприкосновение большие массы озона и атомарного водорода, а это не может не отразиться на интенсивности вполне доступного для наблюдения излучения молекулярного кислорода в состоянии  ${}^1\Sigma$ , предполагаемого как результат озono-водородной реакции.

Для точных количественных суждений об элементарных процессах верхней атмосферы необходимо знать полную интенсивность излучения гидроксила и молекулярного кислорода во всей инфракрасной области спектра. Шкловский<sup>17, 18</sup> и позднее Хипс и Герцберг<sup>54</sup> попытались рассчитать интенсивности не поддающихся пока наблюдению инфракрасных полос гидроксила теоретически, по интенсивностям полос в ближней инфракрасной области спектра. Однако результаты Шкловского и Хипса и Герцберга не совпадают. Повидимому, сейчас возможно предсказывать только порядок интересующей нас величины.

Поэтому весьма интересно непосредственное исследование всей инфракрасной области спектра. Джонс и Гух<sup>14</sup> опубликовали сведения о спектре излучения ночного неба до  $2\mu$ . В качестве приёмника инфракрасного излучения было использовано серно-свинцовое фотосоппротивление. Показано, что интенсивное инфракрасное излучение ночного неба действительно имеется в тех местах, где предполагаются полосы гидроксила. Указывается на удовлетворительное совпадение интенсивностей как наблюдаемых, так и вычисленных Хипсом и Герцбергом. Разрешающая способность ( $300 \text{ \AA}$  на мм) не позволила распознать точно структуру и интенсивность отдельных элементов излучения и установить их чисто гидроксильную природу. Нам кажется, что опубликованная спектрграмма не исключает, например, существования около  $12\,500 \text{ \AA}$ , кроме гидроксильного излучения, излучения  $\text{O}_2$  ( ${}^1\Delta - {}^3\Sigma$ ). Джонс и Гух сообщают также о расхождении их спектра с нашим в области около  $10\,000 \text{ \AA}$  и объясняют это как низкой раз-

решающей способностью своей аппаратуры, так и будто бы наложением инфракрасного излучения полярных сияний. Однако, по данным Багаряцкого, в спектрах полярных сияний около  $10\ 000\ \text{Å}$  имеет место скорее ослабление, чем усиление интенсивности, и во всяком случае нет указаний на большие интенсивности, не связанные с излучением гидроксила. Работа Джонса и Гуха пока не вносит чего-либо нового в наши знания о гидроксильном излучении, но она весьма существенна тем, что показывает новые технические возможности для исследования длинноволнового инфракрасного излучения ночного неба. Увеличение разрешающей способности аппаратуры позволит получить все необходимые сведения об этом явлении.

Были сделаны попытки обнаружить электронный спектр гидроксила в ультрафиолетовой области излучения ночного неба. Гётц и Николе<sup>49</sup>, повидимому, нашли около  $3000\ \text{Å}$  очень слабые полосы гидроксила  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ . Электронный уровень  ${}^2\Sigma$  имеет более высокую энергию возбуждения, чем колебательные уровни основного состояния, связанные с инфракрасным излучением гидроксила. Переход  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$  не запрещён, поэтому очень слабое наблюдаемое излучение  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$  свидетельствует о ничтожной населённости уровня  ${}^2\Sigma$  и, следовательно, об энергетической несущественности процессов, приводящих к такому возбуждению гидроксила. Гуннаэрт и Николе в<sup>68</sup> пытаются обосновать присутствие слабых вращательно-колебательных полос ОН в синей и ультрафиолетовой областях излучения ночного неба; при этом указывается даже на полосы от переходов с 10-го, 11-го и 12-го колебательных уровней. Всё это, однако, требует более тщательной проверки.

Таким образом, в заключение нашего обзора можно высказать предположение, что основное излучение верхней атмосферы, именуемое инфракрасным излучением ночного неба, связано с рекомбинацией в молекулы атомов кислорода, образующихся днём в результате процесса фотодиссоциации. Новые невозбуждённые молекулы кислорода появляются в результате ряда элементарных промежуточных реакций, в которых атомам водорода принадлежит существенная роль. Некоторые возбуждённые промежуточные и конечные продукты дезактивируются излучением, легко наблюдаемым в ближней инфракрасной области спектра. Наиболее эффективно дезактивируется, таким образом, промежуточный продукт — гидроксил. В меньшей степени это относится и к конечному продукту — молекулярному кислороду в состоянии  ${}^1\Sigma$ .

Нельзя переоценить роль атомарного водорода в охлаждении верхней атмосферы в зоне эффективной диссоциации и рекомбинации кислорода. Как уже сообщалось в печати<sup>1</sup>, мощность гидроксильного излучения атмосферы может достигать  $10\ \text{эрг}$  в се-

кунду в столбе с основанием в  $1 \text{ см}^2$ , а полный запас тепловой энергии над уровнем  $100 \text{ км}$  в том же объёме составляет около  $5 \cdot 10^4 \text{ эрг}$ . Без атомарного водорода не было бы гидроксильного излучения верхней атмосферы. В этом случае не мог бы не измениться режим излучения и тепловой режим в области атмосферы, ответственной за это излучение.

Весьма интересна возможность реального совпадения этой области со слоем  $E$  ионосферы. Если дозволено в заключение несколько опередить ожидаемый, но пока отсутствующий точный фактический материал о высоте излучающего слоя, то можно мимоходом заподозрить, что ионизация в слое  $E$  обязана в какой-то степени и колебательно-возбуждённым молекулам кислорода, энергия ионизации которых меньше, чем у невозбуждённых молекул. Мы оценили выше относительную концентрацию возбуждённых молекул кислорода величиной, близкой к  $5 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, в области слоя  $E$  возможна концентрация  $[O_2'] \sim 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ .

В заключение следует отметить, что ещё многое остаётся неизвестным, а среди известного много неясностей и неточностей. Поэтому необходимо дальнейшее изучение инфракрасного излучения ночного неба. Для его исследований в настоящее время имеются весьма эффективные средства. Однако нельзя исчерпать всё только накоплением наблюдательного материала. Одновременно необходима разработка теории элементарных процессов, а также определение их констант в лабораторных условиях. Успешное развитие исследований излучения ночного неба даёт основание надеяться, что в самое ближайшее время будет получен более обширный и точный материал, который позволит устранить имеющиеся неясности и получить много дополнительных ценных сведений о верхней атмосфере.

#### ДОПОЛНЕНИЕ

В одном из последних обзоров работ по изучению ночного неба вновь дискутируется вопрос о селективном возбуждении нулевого колебательного уровня состояния  $^1\Sigma$  молекулы кислорода<sup>3а</sup>. Высокая населённость этого уровня обычно приписывается дезактивации колебательного возбуждения  $O_2(^1\Sigma)$  при столкновениях. Как известно, эта дезактивация особенно интенсивна для возбуждённых электронных состояний, на что, например, указывается в<sup>3а, 62</sup> (работа<sup>62</sup> — тот источник, на который в<sup>9</sup> указывает Бейтс). Мейнел сомневается в этом механизме, так как такая дезактивация будто бы неэффективна в случае  $N_2(4^3\Sigma)$  и  $O_2(F^3\Sigma)$ . В<sup>1</sup> такое противоречие было объяснено высокой химической активностью, приводящей к очень быстрому исчезновению  $N_2(4^3\Sigma)$  и  $O_2(F^3\Sigma)$  в реакциях с атомами  $O$  и  $N$  соответственно, которые, повидимому, очень много на больших высотах в области

возникновения полос Вегарда — Каплана и Герцберга. При этом предполагается, что возбуждённые молекулы  $O_2(^1\Sigma)$  появляются в более низких слоях, где концентрация атомов Н, N или О незначительна и где вследствие этого молекулы  $O_2(^1\Sigma)$  с высоким колебательным возбуждением могут эффективно терять это возбуждение при соударениях с молекулами кислорода и азота. Такие указания на небольшую высоту места возникновения полос  $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$  — дополнительный довод за предположение, что это излучение появляется в результате озono-водородной реакции.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Красовский, УФН 47, № 4, 493 (1952).
2. J. Dufay, Compt. Rend. 231, № 25, 1531 (1950).
3. J. Dufay, Ann. de géophys. 7, № 1, 1 (1951); Pub. Observ. Lyon 5, ser. 1 (1951).
- 3а. W. W. Kellogg, Trans. Am. Geoph. Un. 34, № 1, 115 (1953).
4. J. Cabannes et J. Dufay, Journ. phys. et rad. 12, № 3, 95 (1951).
5. A. B. Meinel, Phys. Soc. Rep. Prog. Phys. 14, 127 (1951).
6. Penndorf, Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen 3, 777 (1952).
7. S. K. Mitra, The upper Atmosphere, 2-е изд., стр. 509 и 540, 1952.
8. A. B. Meinel and P. Swings, The Atmospheres of the Earth and Planets, Revived Edition G. P. Kuiper, стр. 209, 1952.
9. D. R. Bates, Ann. de géophys. 8, № 2, 202 (1952).
10. J. Dufay, J.-H. Bigay et Berthier, Compt. Rend. 235, № 2, 120 (1952).
11. J. Texereau, L'Astronomie 66, 349 (1952).
12. J. Dufay, Sky and Telescope 12, № 2, 41 (XII, 1952); Journ. Brit. Astron. Assoc. 63, № 4, 158 (1953).
13. R. Pastiels, Ciel et Terre 59, № 1—2, 30 (1953); 69, № 11—12, 289 (1953).
14. A. V. Jones and H. Guch, Nature 172, № 4376, 496 (1953).
15. И. С. Шкловский (редактор русского перевода). Атмосферы земли и планет. Сборник статей под ред. Д. П. Койпера. ИЛ, 1951.
16. И. С. Шкловский, ДАН 75, 371 (1950).
17. И. С. Шкловский, ДАН 75, 789 (1950).
18. И. С. Шкловский, Изв. Крымск. астрофиз. obs. 7, 34 (1951).
19. Вестник Академии наук СССР, № 4, 114 (1952).
20. С. И. Исаев, Полярные сияния, Изд. Главсевморпути (1952).
21. П. Куликовский, АЖ 29, № 6, 630 и 742 (1952).
22. П. Куликовский, АЖ 30, № 4, 469 (1953).
23. В. И. Красовский, ДАН 66, № 1 (1949).
24. А. А. Калиняк, В. И. Красовский и В. Б. Никонов, ДАН 66, № 1 (1949).



25. В. И. Красовский, ДАН 70, № 6 (1950).
26. В. И. Красовский, Изв. Крымск. астрофиз. обс. 5, 100 (1950).
27. В. И. Красовский, ДАН 73, № 4 (1950).
28. А. А. Калиняк, В. И. Красовский и В. Б. Никонов, Изв. Крымск. астрофиз. обс. 6, 119 (1950).
29. В. И. Красовский, ДАН 77, № 3 (1951).
30. В. И. Красовский, ДАН 78, № 3 (1951).
31. В. И. Красовский, ДАН 78, № 4 (1951).
32. В. Г. Лукашеня и В. И. Красовский, ДАН 79, № 2 (1951).
33. В. И. Красовский и В. Г. Лукашеня, ДАН 80, № 5 (1951).
34. В. Г. Лукашеня и В. И. Красовский, ДАН 81, № 5 (1951).
35. Б. А. Багаряцкий и М. И. Мордухович, ДАН 82, № 1 (1952).
36. Б. А. Багаряцкий, В. И. Красовский и М. И. Мордухович, ДАН 82, № 4 (1952).
37. С. Ф. Родионов и др., ДАН 73, № 1 (1950).
38. С. Ф. Родионов, Изв. АН СССР 14, № 3, 247 (1950).
39. В. Н. Кондратьев, Элементарные химические процессы (1936).
40. A. V. Meinel, *Astrophys. Journ.* 111, 555 (1950).
41. A. V. Meinel, *Astrophys. Journ.* 112, 120 (1950).
42. A. V. Meinel, *Astrophys. Journ.* 112, 464 (1950).
43. P. Verthier, *Compt. Rend.* 236, № 18, 1808 (1953).
44. P. Verthier, *Compt. Rend.* 237, № 16, 928 (1953).
45. D. Barbier, *Mém. Soc. Roy. Sci. Liège* 12, I—II, 43 (1952).
46. F. E. Roach, H. Pettit and D. R. Williams, *Journ. Geophys. Res.* 55, № 2, 183 (1950).
47. J. W. Chamberlain and N. J. Oliver, *Phys. Rev.* 90, № 6, 118 (1953).
48. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР (1949).
49. P. Götz and M. Nicolet, *Journ. Geophys. Res.* 56, № 4, 557 (1951).
50. G. Déjardin et R. Falgon, *Compt. Rend.* 234, № 2, 200 (1952).
51. G. A. Hornbeck and R. C. Herman, *Journ. Chem. Phys.* 19, № 4, 512 (1951).
52. J. Kaplan, *Mém. Soc. Roy. Sci. Liège* 12, I—II, 295 (1952).
53. R. Bates and M. Nicolet, *Journ. Geophys. Res.* 55, № 3, 301 (1950).
54. H. S. Heaps and G. Herzberg, *Zeits. f. Physik* 133, № 1/2, 48 (1952).
55. R. Penndorf, *Journ. of Meteorology* 7, № 3, 243 (1950).
56. Rocket Panel, *Phys. Rev.* 88, № 5, 1027 (1952).
57. W. J. Humphreys, *Monthly Weather Review* 61, № 8, 228 (1933).
58. E. W. Barnett, L. R. Herndon and H. L. Caster, *Tellus.* 2, 302 (1950).
59. W. M. Preston, *Phys. Rev.* 57, № 10, 887 (1940).
60. H. Friedman, S. W. Lichtman and E. T. Byram, *Phys. Rev.* 83, № 5, 1025 (1951).

61. E. T. Byram, T. Chubb, H. Friedman and N. Geilar, *Phys. Rev.* **91**, № 5, 1278 (1953).
  62. H. S. W. Massey, *Phys. Soc. Rep. Progr. Phys.* **12**, 248 (1948).
  63. *Phys. Abstr.* **54A**, 6644 (1951).
  64. H. S. Jonston, *Journ. Слем. Phys.* **19**, № 6, 663 (1951).
  65. Masaaki Huruhata, *Report of Ionosphere Research in Japan* **4**, № 3, 137 (1950).
  66. H. Newell and J. Siry, *Journ. of the Amer. Rocket Soc.* **23**, № 1, 7 (1953).
  67. D. R. Bates and M. Nicolet, *PASP* **62**, № 366 (1950).
  68. J. Hunaerts et M. Nicolet, *Ciel et Terre* **66**, № 9—10, 213 (1950).
  69. В. Н. Кондратьев, *УФН* **14**, № 8, 982 (1934).
  70. М. А. Ельяшевич, *ЖЭТФ* **2**, № 1, 59 (1932).
-