

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
В ИЗЛУЧЕНИИ НОЧНОГО НЕБА****В. И. Красовский**

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Эмиссионное излучение ночного неба и в особенности наиболее мощное гидроксильное указывают на ряд весьма существенных и интересных процессов в верхней атмосфере. Несмотря на большие достижения в исследовании излучения ночного неба и сумеречных вспышек, здесь все еще сохраняется много неясностей и трудно построить окончательную теорию этих процессов. Этому вопросу уже был посвящен ряд обзоров^{1, 2}. Однако за последние годы накопился дополнительный материал, касающийся многих весьма важных вопросов физики верхней атмосферы. Настоящий обзор посвящается изложению современного состояния наших представлений об излучении ночного неба, в особенности гидроксильного.

Вариации интенсивности излучения ночного неба и сумеречных вспышек позволяют высказать интересные суждения о природе таких явлений^{3, 4}. Последние могут быть объяснены изменениями плотности и температуры верхней атмосферы, которые более всего связаны с приливно-термическими колебаниями, обуславливающими их суточный ход. Перемешивание верхней атмосферы между различными широтами, а также общеизвестное изменение в течение года среднесуточной ультрафиолетовой радиации на различных широтах объясняют сезонные вариации. Лишь ночные перерывы в освещении земной атмосферы остаются незаметными из-за большой постоянной времени рекомбинационных процессов. Колебания плотности и температуры верхней атмосферы вызывают одновременно изменения интенсивности эмиссий ночного неба и скорости рекомбинации атмосферных ионов, от которой зависит электронная плотность. Приливные и ветровые движения изменяют также силу индуцированных в ионосфере токов. Все эти обстоятельства открывают широкие возможности для объяснения положительных или отрицательных корреляций между эмиссиями верхней атмосферы, с одной стороны, и ионизацией верхней атмосферы, вариациями земного магнитного поля и земных токов, с другой стороны.

Однако в настоящее время более существенным является вопрос о вариациях интенсивности эмиссий верхней атмосферы в зависимости от солнечной активности. По-видимому, с весьма большой определенностью можно утверждать, что по крайней мере в низких и средних широтах не наблюдается ясной или, во всяком случае, сколь-либо существенной корреляции между интенсивностью отдельных эмиссий излучения ночного неба и солнечной активностью.

Такое заключение относительно эмиссий 5577 и 5893 Å можно сделать на основании работы Роча⁵. Аналогичное заключение об эмиссиях

гидроксила и 6300 Å следует из старых работ Рэя и Джонса ⁶, в которых использовались широкополосные светофильтры, пропускающие красное излучение, где, как теперь установлено, эмиссия гидроксила и 6300 Å соизмеримы. Дальнейшее рассмотрение сводится, в основном, к выявлению следствий, которые имели бы место, если бы такое обстоятельство существовало в действительности. Само собой разумеется, что необходимо соблюдать большую осторожность при перенесении аналогичного заключения на полярные области. Вполне возможно, что верхняя атмосфера над ними подвергается существенным химическим превращениям вследствие интенсивного воздействия корпускулярного излучения Солнца, быть может, более эффективного, чем ультрафиолет. Но для решения этого вопроса необходим пока отсутствующий наблюдательный материал.

Независимость эмиссий в низких и средних широтах от солнечной активности свидетельствует о том, что ультрафиолетовая радиация Солнца, ответственная за эти эмиссии, в отличие от ионизирующей радиации, не изменяется вовсе или, во всяком случае, значительно с солнечной активностью. При поисках истинных механизмов излучения ночного неба это обстоятельство позволяет отбросить механизм возбуждения, в той или иной степени связанный с ионизацией верхней атмосферы. Пока нельзя указать на какие-либо процессы, которые могли компенсировать воздействие вариаций ионизирующей радиации в течение цикла солнечной активности.

В настоящее время предложено две гипотезы для объяснения гидроксильного излучения ночного неба. Обе гипотезы исходят из того предположения, что это излучение возникает в одной из элементарных реакций в процессе рекомбинации атомарного кислорода верхней атмосферы, диссоциируемого сравнительно мягким ультрафиолетом ($\lambda\lambda > 1200 \text{ \AA}$). По Бейтсу, Николе и Герцбергу ею является озонородная реакция ⁷. Красовский предполагает, что гидроксильное излучение возникает в реакции вновь образующихся колебательно-возбужденных молекул кислорода с атомами водорода ^{8,9}. В обеих гипотезах предполагается, что атомарный водород вновь регенерируется в реакциях дезактивировавшегося гидроксила с атомарным кислородом. Выбор между гипотезами мог бы быть сделан, если бы была известна точно высота слоев, излучающих гидроксильную эмиссию. Однако определения этой высоты по соотношению интенсивности на различных зенитных расстояниях крайне противоречивы и ненадежны ¹⁰. Если бы эта эмиссия возникала на высотах порядка 70—80 км, то это однозначно указывало на озонородную реакцию. С другой стороны, если бы это излучение возникало на высоте 90—100 км, то это однозначно указывало на кислородно-водородную реакцию. В настоящее время известно, что область практически полной диссоциации атомарного кислорода расположена определено выше 100 км ¹¹. Но в результате перемешивания верхней атмосферы рекомбинация атомарного кислорода в молекулярный наиболее интенсивно протекает в более низких слоях, где число тройных соударений много больше, чем в области выше 100 км, и куда атомарный кислород попадает вследствие интенсивного перемешивания. Если было бы установлено, что гидроксильное излучение возникает во всей области высот между 70 и 110 км, то это свидетельствовало бы, что действуют оба предполагаемых механизма его возбуждения.

Вращательная температура гидроксильных полос, а также данные о температуре в верхней атмосфере в пределах имеющих погрешностей и разбросов более или менее удовлетворительно допускают обе точки зрения. В настоящее время еще весьма затруднительно использовать

довод о большой мощности гидроксильного излучения для выбора той или иной гипотезы по сопоставлению этого излучения с жесткой ультрафиолетовой радиацией, поглощаемой в той или иной области верхней атмосферы и превращающейся в конечном счете в гидроксильное излучение. Дело заключается в том, что еще нельзя по наблюдаемой интенсивности инфракрасного излучения гидроксила в ближней инфракрасной области спектра вычислить точно полную мощность гидроксильного излучения. По-видимому, пока можно лишь утверждать, что число вновь образующихся гидроксильных молекул не превосходит $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, но и не меньше $10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Для схематических расчетов обычно используют величину $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, однако это значение представляется несколько произвольным. Причиной этому являются как неточные сведения о мощности гидроксильного излучения в ближней инфракрасной области спектра, так и отсутствие полной уверенности, что формула Шольца позволяет рассчитать по этим данным полную интенсивность гидроксильного излучения с точностью, значительно большей, чем указание порядка величины^{12, 13, 14}. Необходимо лишний раз отметить, что довод о предельном возбуждении гидроксила до 9-го колебательного уровня также не может служить средством окончательного выбора между той или иной точкой зрения. С точки зрения кислородно-водородной гипотезы вполне возможно объяснить такое же предельное возбуждение^{8, 9, 15}. Однако и такая трактовка не является теперь единственной. Не безынтересно напомнить исследование Норриша, который показал, что реакция молекул двуокиси хлора с атомарным кислородом приводит к образованию возбужденной молекулы не с предельным возбуждением до максимальной энергии, выделяющейся в этой реакции, а лишь до значительно меньшего значения¹⁶. Исследование Норриша показывает, что в реакции между трехатомной молекулой и атомом выделяющаяся энергия вовсе не сосредоточивается в каком-то определенном конечном продукте, а распределяется по еще неизвестному нам закону между обеими образующимися частицами. С учетом этого обстоятельства нельзя утверждать, что и в случае озono-водородной реакции вся энергия сосредоточится в гидроксиде, равно как и нельзя утверждать, что энергия возбуждения в реакции озона с атомарным кислородом локализуется в какой-либо одной из образующихся молекул кислорода. Исследования Норриша весьма благоприятствуют предположению о большой сохранности колебательного возбуждения кислородной молекулы в основном состоянии. Окончательное решение вопроса затрудняется также из-за отсутствия точных сведений о дезактивации колебательно возбужденных молекул, в том числе и гидроксила, при соударениях. Озоно-водородной гипотезе не благоприятствует то обстоятельство, что она применена к более низким слоям атмосферы, где роль дезактивирующих соударений несравненно больше, чем в верхних менее плотных областях.

Определение высоты некоторых эмиссионных излучений верхней атмосферы с помощью ракет, по-видимому, указывает на возможность того, что гидроксильное излучение верхней атмосферы может возникать и в области около 100 км^{17, 18, 19}. На участке около 5200—5300 Å, где велись исследования, имеются полосы гидроксила 6—0 и 9—2. Кроме того, и регистрируемая в этих опытах натриевая эмиссия сильно блендируется с полосой гидроксила 8—2. С учетом большой ширины применявшихся светофильтров едва ли может быть полная уверенность, что гидроксильная эмиссия, по интенсивности приближающаяся к измеряемому, отсутствовала около 5200—5300 и 5589 Å. Ракетные эксперименты во всяком случае свидетельствуют, что в этой области спектра ниже 80 км существенная эмиссия отсутствует. Окончательное заключение

приходится отложить до дальнейшего эксперимента с определением высоты возникновения чисто гидроксильной эмиссии.

Независимо от того, каким будет это заключение, в настоящее время имеет смысл разобраться в другом, возможно не менее существенном обстоятельстве, могущем послужить дополнительным основанием для уточнения деталей химических превращений в верхней атмосфере. В таблице приводится список всех элементарных реакций диссоциации

Т а б л и ц а

$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^*$	(1)
$O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$	(2)
$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	(3)
$O + O_2 + M \rightarrow O_3^* + M$	(4)
$O_3^* + M + M + \dots \rightarrow O_3 + M^* + M^* + \dots$	(5)
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$	(6)
$O_3^* + h\nu \rightarrow O_2 + O$	(7)
$O_3 + O \rightarrow O_2^* + O_2^*$	(8)
$O_3 + O_3 \rightarrow O_2^* + O_2^* + O_2^*$	(9)
$O_3^* + O \rightarrow O_2^* + O_2^*$	(10)
$O_3^* + O_3 \rightarrow O_2^* + O_2^* + O_2^*$	(11)
$O + O + M \rightarrow O_2^* + M$	(12)
$O_2^* + M + M + \dots \rightarrow O_2 + M^* + M^* + \dots$	(13)

и рекомбинации кислорода на всех уровнях, начиная от 30 км и выше. До самого последнего времени при исследовании озонообразования в лабораторных условиях и в верхней атмосфере полностью игнорировались реакции 10 и 11. Однако такое пренебрежение представляется недостаточно обоснованным. Действительно, если колебательное возбуждение озонной молекулы может сохраняться в течение 10^4 — 10^5 соударений, то пренебрежение реакциями 10 и 11 как в лабораторном эксперименте, так и в верхней атмосфере, недопустимо. Не вызывает никакого сомнения, что неучет этих реакций в лабораторных условиях приводит к недооценке реакции 4 и переоценке роли реакции 12 по сравнению с реакцией 4, так как озон, образующийся в результате последней, будет быстро превращаться в молекулярный кислород. Таким образом, упрощенная оценка постоянных скорости различных элементарных реакций, указанных в таблице, основанная на пренебрежении процессами 10 и 11, может рассматриваться лишь как дающая некоторые эффективные значения. Использование их приведет к какому-то качественно правильному результату при определении распределения озона в верхней атмосфере в дневное время, когда имеют место реакции 1, 3, 6 и 7. Однако ночью, когда отсутствует жесткое ультрафиолетовое излучение Солнца, приводящее к процессу озонообразования, и, следовательно, когда из цикла выпадают процессы 1, 3, 6 и 7, указанные выше эффективные значения коэффициентов реакций 4 и 12 использоваться не могут. В этом случае от эффективных значений необходимо перейти к истинным и истинная скорость процесса 4 будет выше, чем истинная скорость процесса 12. Ночью с прекращением жесткого ультрафиолетового освещения в нижней части верхней атмосферы начнется

быстрое преобразование атомарного кислорода в озон и молекулярный кислород благодаря реакциям 4, 10 и 11.

Красовский использовал значение постоянной скорости реакции 4, основанное на определении ее из сопоставления скорости реакции 4 со скоростью образования углекислоты при тройных соударениях с участием молекулы окиси углерода и атомарного кислорода¹⁵. Это сделано в работе Епиколюпиана и Налбандяна²⁰, из которой следует, что постоянная скорости реакции 4 определяется величиной около $10^{-33} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$, а не $5 \cdot 10^{-36} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$, которой пользовались Бейтс и Николе⁷. Совершенно очевидно, что в настоящее время необходимо провести новые лабораторные определения постоянных скоростей реакций 4 и 12 с учетом реакций 4, 5, 10 и 11. Это будет иметь большое значение не только для окончательного выбора механизма возбуждения гидроксильного излучения ночного неба, но и вообще для более точной теории процесса озонообразования в верхней атмосфере.

Внимательное рассмотрение процессов возникновения всех известных эмиссий ночного неба показывает, что наиболее приемлемым оказывается общий единовременный механизм их возбуждения. Как будет показано ниже, все наблюдаемые эмиссии в той или иной мере связаны с наиболее мощным гидроксильным излучением. Рассмотрение процессов возбуждения этих эмиссий может служить дополнительным средством для выбора наиболее удовлетворительной гипотезы возбуждения гидроксила.

2. ДИСКУССИЯ О ПРИРОДЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ЭМИССИИ

В последнее время в литературе высказан ряд критических замечаний по поводу существующих гипотез о гидроксильной эмиссии ночного неба. Ниже дается краткое изложение деталей развернувшейся по этому поводу дискуссии. Как уже было указано выше, по Бейтсу и Николе⁷ и Герцбергу²¹ колебательно возбужденный гидроксил OH^* появляется в реакции *)



Красовский^{8,9} указывает на реакцию



где колебательно-возбужденные молекулы O_2^* образуются в зоне эффективной рекомбинации кислорода. Бейтс и Масевич²² возражают против соображений Красовского по поводу механизма возбуждения OH^* . Вначале рассмотрим эти возражения и в заключение коснемся некоторых других обстоятельств, пренебрегаемых Бейтсом и Масевич.

O_3 -гипотеза

Точное значение энергии возбуждения 10-го колебательного уровня OH в основном состоянии равно $80,6 \text{ ккал/моль}$. С другой стороны, по Гейдону²³ теплота образования O_2 , O_3 и OH равна $117,2$, $140,6$ и 101 ккал/моль соответственно, откуда следует, что тепловой эффект реакции (1) равен $77,6 \text{ ккал/моль}$, т. е. на 3 ккал/моль меньше энергии возбуждения 10-го колебательного уровня OH . Если энергия активации реакции (1) равна 3 ккал/моль , то неизбежно возбуждение этого уровня. В последней работе Бейтс и Масевич приводят новые данные, взятые у Брикса и Герцберга²⁴: $118,0$, $142,4$ и 104 ккал/моль для O_2 , O_3 и OH

*) Знаком * справа вверху символа молекулы обозначается, что эта молекула находится в возбужденном состоянии.

соответственно. В этом случае тепловой эффект реакции (1) будет составлять 76,4 ккал/моль, что на 4,2 ккал/моль меньше, чем энергия возбуждения 10-го колебательного уровня ОН. Если даже энергия активации (1) равна 3 ккал/моль, то 10-й уровень неизбежно возбудится и его населенность будет существенной, так как при температуре 260 °К (вращательная температура гидроксильных полос в излучении ночного неба) число молекул с энергией, превышающей 4,2 ккал/моль, будет относиться к числу молекул с энергией, превышающей 3 ккал/моль, как 1:8,5. Нельзя также упускать из внимания, что экспериментальные данные не позволяют получить точное значение и только свидетельствуют, что энергия активации (1), вероятно, меньше 5 ккал/моль (см., например, ²⁵). Энергия активации реакции (1) едва ли может быть существенно меньше энергии активации реакции

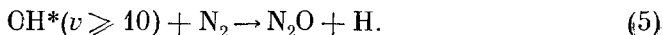


которая (см. дальше), по Шумахеру ²⁶, заключается в пределах от 4 до 6 ккал/моль. Поэтому значение 3 ккал/моль, принятое Бейтсом и Николе ⁷, несколько произвольно.

Таким образом, пока нет безупречных доводов, что реакция (1) гарантирует от возбуждения 10-го колебательного уровня ОН*. В действительности, в излучении ночного неба не наблюдается полос ОН* при переходах с 10-го и более высоких колебательных уровней. Согласно Красовскому ^{8, 9, 15} это происходит из-за реакций (если гидроксильное излучение зарождается в более плотных слоях на высоте около 75 км):



и



Бейтс и Масевич соглашаются с тем, что это обстоятельство не позволяет судить о природе первичного возбуждения ОН. Отсюда неизбежно следует, что и спектр свечения смеси O_3 и H в присутствии O_2 или N_2 не будет содержать полос ОН с возбуждением на 10-м и более высоких уровнях. Поэтому эксперимент Мак-Кинли, Гарвина и Бодарта ²⁷, из описания которого нельзя сделать вывод, что в реакционной среде отсутствовали молекулы O_2 , не может служить основанием для выбора между реакциями (1), с одной стороны, и (4) и (5), с другой. Довод о 9-м колебательном уровне не достаточен, чтобы доказать, что источником возбуждения ОН* служит реакция (1). Для этого необходимы другие, более убедительные аргументы.

Бейтс и Масевич не соглашаются с предположением Красовского, что $n(\text{O}^*)$ уменьшается наполовину за 50 сек. и 10 мин. на высотах 70 и 80 км соответственно. По их оценкам, постоянная скорости K реакции



равна $5 \cdot 10^{-36} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$. Это значение K_6 (индекс внизу указывает номер реакции) взято Бейтсом и Николе ⁷ со ссылкой на Эйкена и Патата ²⁸. Однако, как уже было сказано, Красовский использовал другое значение $K_6 = 10^{-33} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$, рекомендованное недавно Ениколопяном и Налбандяном ²⁰. Эти авторы исходят из того, что постоянная скорости реакции



) $n(x)$ означает концентрацию молекул или атомов вида x , а $F(x^)$ — число вновь образующихся колебательно возбужденных молекул x^* в 1 см^3 в 1 сек .

в 40 раз меньше, чем K_6 , и что $K_7 = 2,5 \cdot 10^{-35} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$. В старой работе Эйкена и Патата²⁸ определено отношение K_6/K_3 . Абсолютное значение K_6 зависит от абсолютного значения K_3 . При указанных Шумахером²⁶ крайних значениях энергии активации ϵ_3 от 4 до 6 ккал/моль величина K_6 может лежать между

$$5 \cdot 10^{-34} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1} \text{ и } 10^{-35} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1} *).$$

Использованное Красовским значение K_6 немного больше такого максимального предела. Значение K_6 по Бейтсу и Николе⁷, взятое у Эйкена и Патата, хотя и является весьма благоприятным для O_3 -гипотезы, все же едва ли установлено окончательно.

Большинство известных сведений лучше соответствует значению $K_6 = 10^{-33} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$, чем с $K_6 = 5 \cdot 10^{-36} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$. Для иллюстрации приводим некоторые выдержки из книги В. Н. Кондратьева «Элементарные химические процессы»²⁹.

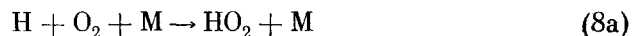
«Согласно измерениям Фаркаса и Заксе³⁰, процесс $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ имеет скорость, приблизительно в 500 раз меньшую скорости процесса рекомбинации атомов H, т. е. процесса $H + H + M \rightarrow H_2 + M$. Так как рекомбинация атомов H имеет место практически при каждом тройном ударе, то мы должны заключить, что вероятность процесса $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ составляет около 1/500. Добавим, что эта величина при $M = H_2, O_2, N_2, Ar$ практически остается неизменной.» (Стр. 87)

«Обращаясь к экспериментальным данным, мы укажем прежде всего на работу Шумахера²⁶, который показал, что в этом случае (смесь $O + O_2$) образование озона связано с тройным ударом: $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, эффективность которого равна единице. Уничтожение же озона обусловлено процессом $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$, идущим при комнатной температуре с вероятностью $5 \cdot 10^{-4}$.» (Стр. 90—91)

Таким образом, постоянные скоростей реакций (6), а также



и



связаны между собой соотношением $K_6 \sim K_8 \sim 500 K_{8a}$. Значения, принимаемые Бейтсом и Николе⁷, таковы: $K_6 = 5 \cdot 10^{-36}$, $K_8 = 6 \cdot 10^{-34}$ и $K_{8a} = 6 \cdot 10^{-37} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$. Если $\exp(-\epsilon_3/RT) = 5 \cdot 10^{-4}$, то $\epsilon_3 \sim 4,5 \text{ ккал/моль}$, что по Эйкену и Патату²⁸ соответствовало бы $K_6 \sim 2 \cdot 10^{-34} T^{1/2} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$. Значение K_6 , рекомендованное Ениколопяном и Налбандяном²⁰, позволяет считать реакцию (6) более эффективной, чем реакцию



которая по Бейтсу и Николе⁷ имеет $K_9 \sim 5 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$.

Таким образом становится ясным, что необходимо обосновать более точное значение K_6 . Если $K_6 = 5 \cdot 10^{-36} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$, то O_3 -гипотеза не будет в затруднении из-за быстрого истощения запасов атомарного кислорода. Однако еще нет уверенности в том, что именно такое значение K_6 безупречно.

Шкловский¹², оценивая верхний предел содержания радикала OH в земной атмосфере, принимал силу его осциллятора равной единице**).

*) Так как $K_6/K_3 = aT^{1/2}/bT^{1/2} \exp(-\epsilon_3/RT)$, $T = 260^\circ \text{K}$ и $b \sim 1,5 \cdot 10^{-11}$. Значение K_3/K_3 взято у Джонсона, Паркелла, Тоусея и Ватанабе³¹.

**) Это разъяснение сделал мне И. С. Шкловский.

При силе осциллятора 10^{-3} максимально возможное содержание ОН будет больше 10^{12} молекул ОН см^{-2} . В этом случае ненаблюдаемость полос ОН в поглощении земной атмосферы не может использоваться как довод против O_3 -гипотезы.

Бейтс и Масевич считают, что результаты ракетных исследований Джонсона, Паркелла, Тоусея и Ватанабе³¹ указывают, что на высоте около 75 км, где Бейтс и Николе⁷ предполагают наиболее интенсивное возбуждение ОН, совершается 10^6 фотодиссоциаций в 1 см^3 в сек., которых достаточно для поддержания примерно стольких же элементарных процессов в 1 см^3 в сек. Если $K_6 = 5 \cdot 10^{-36} \cdot T^{1/2} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$, то, как указывают Бейтс и Николе⁷, на высоте около 75 км $n(\text{O})$ будет на порядок больше $n(\text{H})$. При этих условиях процесс (3) будет более интенсивным, чем (1), так как K_1 и K_3 имеют малоразличающиеся значения. Таким образом, число молекул O_3 , расходуемых в процессе (1), будет меньше полного числа вновь образующихся молекул и одиночных актов фотодиссоциаций O_3 , а следовательно, и $F(\text{OH}^*)$ не сможет достигать $10^6 \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Чем ниже, тем более существенной становится дезактивация колебательно возбужденных молекул при соударениях. Однако Бейтс и Масевич совершенно игнорируют этот процесс в случае соударений OH^* с другими молекулами на высоте около 75 км, хотя сами же придают ему исключительное значение при обосновании будто бы полной неэффективности процесса (2) в более высоких слоях атмосферы, где число соударений меньше. Бейтс и Масевич, следуя Хису и Герцбергу¹³, полагают, что среднее время жизни OH^* при дезактивации излучением имеет значение 10^{-2} сек. В этом случае частота соударений ОН на высоте 75 км достигает значения $5 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$. Фотодиссоциирующая радиация, которая принималась в расчет в работе Джонсона, Паркелла, Тоусея и Ватанабе³¹, соответствует более высокой эффективной температуре Солнца, чем 4500°K , т. е. той температуры, которую Бейтс и Масевич используют при оценке эффективности процесса (2). Более целесообразно сравнивать (1) и (2) при одинаковой температуре. Таким образом, $F(\text{OH}^*)$ должна быть значительно меньше $10^6 \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$, чего, по-видимому, не будет достаточно для гидроксильного излучения наблюдаемой интенсивности.

Все сделанные замечания относятся к спокойной неперемешивающейся атмосфере и к тому варианту O_3 -гипотезы, в котором используются принятые Бейтсом и Николе⁷ постоянные элементарных процессов. В действительности и то и другое может и не иметь места. Необходимо отметить, что O_3 -гипотезе будет благоприятствовать вертикальное перемешивание атмосферы, которое может приводить в соприкосновение большие массы O_3 , Н, O_2 и О и тем самым увеличивать $F(\text{OH}^*)$. Однако количественные оценки этого процесса пока отсутствуют.

O_2^* -гипотеза

Бейтс и Масевич считают, что каждое соударение O_2^* с О ведет обязательно к уменьшению колебательного квантового числа O_2^* или к обменной реакции с образованием новой молекулы O_2^* с меньшим колебательным квантовым числом. С этим нельзя согласиться. В противовес приводим оценку результатов изучения дезактивации колебательно возбужденных молекул в основном состоянии из книги В. Н. Кондратьева «Элементарные химические процессы»²⁰ (стр. 44):

Всю совокупность экспериментальных и теоретических данных, относящихся к процессам обмена колебательной и поступательной энергии, мы можем суммировать в виде следующих положений:

1. При одном столкновении передается практически только один колебательный квант.

2. Вероятность передачи кванта (γ_v^{v-1}), рассчитанная на одно столкновение, мало зависит от величины кванта и имеет порядок величины, колеблющийся, в зависимости от природы соударяющихся молекул, в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} (при комнатной температуре).

3. Вероятность γ является функцией температуры и, как правило, быстро растет с повышением последней.

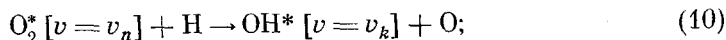
4. При не очень больших v (номер колебательного уровня) вероятность передачи кванта (γ_v^{v-1}) пропорциональна v или $\gamma_v^{v-1} = v \cdot \gamma_1^0$.

Указанная выше работа Норриша¹⁶ также свидетельствует о хорошей сохранности колебательного возбуждения у молекул кислорода в основном состоянии. В свете этого данные Кондратьева скорее завышены, чем занижены.

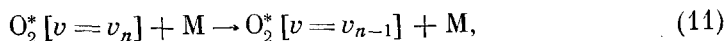
Необходимо также отметить, что каждая обменная реакция $O_2^* [v = v_n]$ с O не обязательно должна сопровождаться уменьшением колебательного квантового числа. Но такая реакция без изменения квантового числа может не приниматься в расчет, так как $n(O_2^* [v = v_n])$ при таком пре-
вращении не изменяется.

В дезактивации O_2^* конкурируют три процесса:

а)

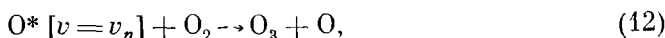


б) при малых v_n

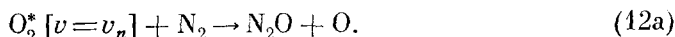


причем под этим процессом подразумеваются дезактивации как при соударениях, так и при обменных реакциях O_2^* с O; и

в) при больших v_n



или



У молекул O_2^* расстояние между колебательными уровнями в α раз меньше, чем у OH^* , а $\alpha \sim 2 \div 3$. Поэтому выход OH с $v = v_k$ будет иметь место приблизительно при α -уровнях O_2^* . Таким образом

$$F(OH^* [v = v_k]) = n(O_2^* [v = v_n]) n(H) K_{10} \cdot \alpha, \quad (13)$$

но

$$n(O_2^* [v = v_n]) = \frac{F(O_2^* [v = v_n])}{n(H) K_{10} + n(M) K_{11} + n(O_2; N_2) K_{12}}. \quad (14)$$

С учетом этого (13) можно переписать как

$$F(OH^* [v = v_k]) = F(O_2^* [v = v_n]) \frac{\alpha}{1 + \frac{n(M)}{n(H)} \cdot \frac{K_{12}}{K_{10}} + \frac{n(O_2; N_2)}{n(H)} \cdot \frac{K_{12}}{K_{10}}}. \quad (15)$$

Общий выход возбужденных молекул в столбе атмосферы с основанием 1 см^2 будет $\sum F(OH^* [v = v_k])$ и $\sum F(O_2^* [v = v_n])$. Если в зоне эффективной рекомбинации кислорода α , K_{10} , K_{11} , K_{12} , $n(H)$, $n(M)$, $n(O_2)$ и $n(N_2)$

остаются приблизительно постоянными по высоте, то

$$\sum F(\text{OH}^* [v = v_k]) \sim \sum F(\text{O}_2^* [v = v_n]) \frac{\alpha}{1 + \frac{n(\text{M})}{n(\text{H})} \cdot \frac{K_{11}}{K_{10}} + \frac{n(\text{O}_2; \text{N}_2)}{n(\text{H})} \cdot \frac{K_{12}}{K_{10}}}. \quad (16)$$

Если реакции (10) и (12) совершаются при каждом газокинетическом соударении, а вероятность (11), рассчитанная на одно газокинетическое соударение, равна γ , то при малых v $K_{11}/K_{10} \sim \gamma$ и $K_{12}/K_{10} \sim 0$, а при больших v $K_{12}/K_{10} \sim 1$.

В качестве примера рассмотрим случай при относительно небольших v , когда $K_{12}/K_{10} \sim 0$, т. е. когда процессом (12) можно пренебречь. В этом случае

$$\sum F(\text{OH}^* [v = v_k]) \sim \sum F(\text{O}_2^* [v = v_n]) \cdot \frac{\alpha}{1 + \frac{n(\text{M})}{n(\text{H})} \cdot \frac{K_{11}}{K_{10}}}. \quad (17)$$

При $F(\text{O}_2^* [v = v_n]) \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$ (т. е. при эффективной температуре Солиха 4500°K *) $n(\text{M})/n(\text{H}) \sim 10^4$, $K_{11}/K_{10} \sim 3 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha \sim 3$, $\sum F(\text{OH}^* \times [v = v_k]) \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$. При еще меньших v_n , когда γ уменьшается, стремясь к 10^{-4} , или при меньшем значении $n(\text{M})/n(\text{H})$ возможно

$$\sum F(\text{OH}^* [v = v_k]) \sim \sum F(\text{O}_2^* [v = v_n]),$$

т. е. практически полное преобразование энергии, выделяющейся при рекомбинации кислорода в молекулы, в энергию гидроксильного излучения верхней атмосферы.

В тех случаях, когда при $\text{O}_2^* [v = v'_n]$ становится возможным процесс (10) с образованием $\text{OH}^* [v = v'_k]$,

$$\frac{n(\text{O}_2; \text{N}_2)}{n(\text{H})} \cdot \frac{K_{12}}{K_{10}} > 1 + \frac{n(\text{M})}{n(\text{H})} \cdot \frac{K_{11}}{K_{10}}. \quad (18)$$

Поэтому

$$\sum F(\text{OH}^* [v = v'_k]) \sim \sum F(\text{O}_2^* [v = v'_k]) \alpha \frac{n(\text{H})}{n(\text{O}_2; \text{N}_2)} \cdot \frac{K_{10}}{K_{12}}. \quad (19)$$

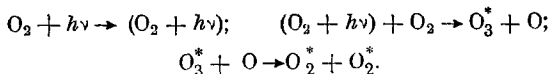
Таким образом, при

$$\sum F(\text{O}_2^* [v = v'_n]) \sim \sum F(\text{O}_2^* [v = v_n])$$

с учетом, что

$$1 + \frac{n(\text{M})}{n(\text{H})} \cdot \frac{K_{11}}{K_{10}} \sim \frac{n(\text{M})}{n(\text{H})} \cdot \frac{K_{11}}{K_{10}},$$

) Образование O и O_2^ связано не только с поглощением в континууме Рунге-Шумана. Эти продукты могут образоваться дополнительно на высоте около 100 км за счет поглощения в полосах Рунге-Шумана. Вот процессы, приводящие к дополнительному образованию O и O_2^* :



будет иметь место

$$\frac{\sum F(\text{OH}^* [v = v_k])}{\sum F(\text{OH}^* [v = v'_k])} \sim \frac{n(\text{O}_2; \text{N}_2)}{n(\text{M})} \cdot \frac{K_{12}}{K_{11}} \quad (20)$$

Так как $n(\text{O}_2; \text{N}_2)/n(\text{M}) \sim 1$, а $K_{12}/K_{11} \sim 1/\gamma$, соотношение (20) может быть написано, как

$$\frac{\sum F(\text{OH}^* [v = v_k])}{\sum F(\text{OH}^* [v = v'_k])} \sim \frac{1}{\gamma} \quad (21)$$

т. е. имеет место практически полный обрыв населенности высоких колебательных уровней OH^* , начиная с v'_k -уровня. Этот обрыв является естественным следствием сделанного выше предположения, что $\gamma \leq 10^{-2}$, в свою очередь обуславливающего эффективность процесса (2).

Процесс (18) становится возможным, когда энергия возбуждения O_2^* достигает значения U , равного сумме теплового эффекта и энергии активации реакции (10). Тепловой эффект (12) равен 93,8 и 93,6 ккал/моль по Гейдону²³ и Бриксу и Герцбергу²⁴ соответственно, а энергия активации $\sim 4,5$ ккал/моль. Следовательно, U равно $\sim 98,3$ и $98,1$ ккал/моль по Гейдону²³ и Бриксу и Герцбергу²⁴ соответственно. По данным Карри и Герцберга³² это возбуждение соответствует $v \sim 28$. Молекулы O_2^* с таким и даже с несколько меньшим *) возбуждением в реакции с Н могли бы обеспечить предельное возбуждение гидроксила до 82,1 и 81,0 ккал/моль по Гейдону²³ и Бриксу и Герцбергу²⁴ соответственно, т. е. до 10-го колебательного уровня. Однако, так как из-за процесса (18) $n(\text{O}_2^*)$ с таким возбуждением незначительна, то $\text{OH}^* [v \geq 10]$ в эмиссии верхней атмосферы практически не обнаруживаются.

Чем выше, тем меньше дезактивирующих соударений, что благоприятствует O_2^* -гипотезе по сравнению с O_3 -гипотезой, приложимой к более низким слоям, где соударений больше.

Вопреки замечаниям Бейтса и Масевич, Красовский никогда не считал, что в области эффективной рекомбинации O_2 обрыв населенности высоких уровней OH^* связан с процессами (4) и (5). Причина указанного обрыва заключается в высокой эффективности процессов (12), обуславливаемой тем, что молекулы O_2^* , в отличие от OH^* , не способны дезактивироваться излучением.

Все вышеизложенное свидетельствует, что сделанные Бейтсом и Масевич оценки O_2^* -гипотезы основаны на наиболее неблагоприятных самых предельных условиях, существование которых в действительности не обязательно.

3. АТОМАРНЫЙ ВОДОРОД В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ

Во всех предложенных механизмах возбуждения гидроксила одним из исходных продуктов является атомарный водород, конкурирующий с атомарным кислородом в разрушении возбужденных или невозбужденных молекул (кислорода или озона соответственно). Поэтому естественно ожидать вариаций интенсивности гидроксильного излучения при изменении концентрации атомарного водорода. Если относительное содержание водорода

*) Так как некоторый недостаток энергии может быть восполнен за счет тепловой энергии молекул.

в атмосфере постоянно и он при этом всегда находится в диссоциированном состоянии, то нет поводов для вариаций интенсивности гидроксильного излучения. Однако на высоте около 75 км, где согласно озono-водородной гипотезе предполагается возникновение гидроксильного излучения, водород определенно не находится в состоянии полной диссоциации и поэтому следует ожидать вариаций его концентрации в зависимости от вариаций интенсивности излучения HL_α , которое согласно предположениям Бейтса и Николе приводит к диссоциации паров воды. Если не существует какого-либо иного способа полной диссоциации паров воды и молекулярного водорода вблизи этой высоты по обстоятельствам, не зависящим от солнечной активности, за исключением воздействия излучения- L_α , то неизбежны вариации интенсивности гидроксильного излучения в зависимости от солнечной активности. Если бы гидроксильное излучение увеличивало свою интенсивность с возрастанием солнечной активности, то можно было бы с большой степенью определенности утверждать, что оно связано с озono-водородной реакцией.

На больших высотах водород несомненно диссоциирован полностью. Вариации интенсивности излучения — L_α будут сказываться в этом случае на колебаниях нижней границы зоны полной диссоциации молекулярных соединений водорода. Поэтому, если гидроксильное излучение зарождается выше этого порога, то оно не будет зависеть от L_α -излучения, если даже диссоциация молекулярных соединений водорода создается этой радиацией. Следует, однако, отметить, что диссоциация молекулярных соединений водорода возможна не только в результате воздействия радиации L_α , но и вследствие реакций с возбужденными атомами кислорода в состояниях 1D и 1S , которые несомненно имеются на высотах около 100 км и ниже³³. Независимость гидроксильного излучения от солнечной активности более гармонирует с кислородно-водородной гипотезой, чем с озono-водородной.

4. РОЛЬ ГИДРОКСИЛА В ЭМИССИЯХ НОЧНОГО НЕБА

Эмиссия [OI] 5577 Å.

Обычно считают, что эмиссия атомарного кислорода [OI] 5577 Å легко объясняется образованием возбужденных атомов кислорода при тройных соударениях с участием трех атомов кислорода¹⁹. Если действительно действует такой процесс, то зона максимальной интенсивности излучения [OI] 5577 Å должна совпадать с максимальной концентрацией атомарного кислорода или находиться несколько выше нее, коль скоро будет иметь место некоторая дезактивация при соударениях возбужденных состояний O(1S). В настоящее время с помощью ракетных экспериментов установлено, что зона максимальной концентрации атомарного кислорода находится выше 100 км¹¹. Однако с помощью тех же ракетных экспериментов показано, что зона наиболее интересной генерации излучения [OI] 5577 Å расположена на высоте 96 км^{17, 18, 19}, что определенно ниже зоны максимальной концентрации атомарного кислорода. Это существенный довод против того, что такая эмиссия атомарного кислорода обязана тройным соударениям с участием трех атомов кислорода.

Нам представляется, что более вероятной реакцией возбуждения кислородной эмиссии [OI] 5577 Å является реакция колебательно-возбужденных молекул кислорода или гидроксила с какими-либо другими атомами или молекулами, в результате которых высвобождается атомарный кислород. Такими атомами или молекулами могут, например, быть атомы ки-

слорода или водорода. Однако, поскольку наиболее вероятное предельное колебательное возбуждение во вновь образующихся молекулах кислорода и гидроксила заведомо меньше порога диссоциации, что предполагается, чтобы объяснить возбуждения гидроксила только до 9-го колебательного уровня, то в результате указанного выше процесса нельзя ожидать появления атомов кислорода с возбуждением, превосходящим состоящие $O(^1D)^*$.

Для объяснения появления атомов кислорода в состоянии 1S необходимо, чтобы атомы или молекулы, реагирующие с колебательно-возбужденными молекулами кислорода и гидроксила, приводили к образованию новой молекулы со связью, энергия которой превышает энергию диссоциации исходного продукта. В случае колебательно-возбужденных молекул кислорода этому требованию могут удовлетворять атомы азота или молекулы окиси углерода, а в случае колебательно-возбужденной молекулы гидроксила — невозбужденные молекулы гидроксила **).

Атомарный азот необходимо исключить из таких возможных исходных продуктов, так как образование атомарного азота в верхней атмосфере может быть связано только с ионизирующим излучением, которое варьирует с изменением солнечной активности^{3, 4}, а это несомненно приведет к соответствующей вариации интенсивности эмиссии атомарного кислорода, если она возникает в реакции колебательно-возбужденных молекул кислорода с атомами азота. В верхней атмосфере в области возникновения кислородного излучения нельзя допустить концентрацию атомарного азота, сколь-либо соизмеримую с концентрацией атомарного кислорода, так как в противном случае значительная часть вновь образующихся колебательно-возбужденных молекул кислорода пойдет на образование окиси азота за счет израсходования потенциальных запасов энергии диссоциации кислорода, по-видимому, едва достаточных для поддержания гидроксильного излучения на наблюдаемом уровне. Кроме того, появление окиси азота, что самое главное, сопровождалось бы появлением в видимой области спектра интенсивного континуума, который не наблюдается в действительности (см. ниже). Небезынтересно отметить, что допустимые в верхней атмосфере концентрации колебательно-возбужденных молекул кислорода ($10^6 \div 10^7 O_2^* \text{ см}^{-3}$) и гидроксила ($10^4 \div 10^6 \text{ OH} \text{ см}^{-3}$), а также возможные концентрации окиси углерода ($10^6 \div 10^7 \text{ CO} \text{ см}^{-3}$) и невозбужденного гидроксила (до $10^8 \text{ OH} \text{ см}^{-3}$) ***) вполне достаточны для объяснения интенсивности эмиссии кислорода на наблюдаемом уровне ($\sim 2 \cdot 10^8 \text{ h}\nu \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$) с учетом, что постоянная скорости реакции с участием возбужденного исходного продукта имеет порядок $10^{-10} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$, а высота однородной атмосферы приблизительно равна 10^6 см .

Эмиссии кислорода [OI] 6300 Å

Все реакции, о которых только что было сказано, достаточны для возбуждения в ночное время эмиссии кислорода [OI] 6300 Å. При этом, как уже отмечалось, атомарный кислород в состоянии 1D может образовываться даже в реакциях колебательно-возбужденных молекул кислорода

) Это реакции: $O_2^ + O \rightarrow O_2^* + O(^1D)$, $O_2^* + H \rightarrow OH^* + O(^1D)$, $OH^* + O \rightarrow OH^* + O(^1D)$ и $OH^* + H \rightarrow H_2^* + O(^1D)$.

**) Имеются в виду реакции: $O_2^* + N \rightarrow NO + O^*$, $O_2^* + CO \rightarrow CO_2 + O^*$ и $OH^* + OH \rightarrow H_2O + O^*$.

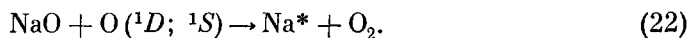
***) Как было указано в разделе 2, ненаблюдаемость гидроксильных полос в поглощении земной атмосферы указывает, что верхний предел содержания OH равен $10^{11} \text{ OH} \text{ см}^{-1}$ при высоте однородной атмосферы порядка 10^6 см ^{15, 22}.

и гидроксила с атомарным кислородом или водородом соответственно. Сумеречная вспышка кислородной эмиссии 6300 Å без особых затруднений объясняется или резонансной флуоресценцией атомарного кислорода, или фотодиссоциацией молекулярного кислорода ультрафиолетом, при которой образуется один атом кислорода в возбужденном состоянии 1D . С этой точки зрения, однако, остается непонятным постоянно наблюдаемое в течение 2—3 вечерних часов усиление этой эмиссии, не наблюдаемое утром. О возможном объяснении этого явления сказано несколько ниже.

Эмиссия NaI

Эмиссия NaI как в сумеречной вспышке, так и в ночное время испытывает в течение года существенные изменения, причем минимум интенсивности приходится на летнее время. Такие вариации интенсивности весьма трудно объяснить изменением выпадения микрометеоритов, всегда содержащих натрий, так как известно, что на летние месяцы приходится не минимум, а максимум дневных метеорных потоков³⁵. Было высказано предположение, что летом, когда солнечная радиация воздействует на земную атмосферу более продолжительное время, создаются условия для повышенной ионизации атомарного натрия, и поэтому вариация интенсивности натриевой эмиссии обуславливается изменением в течение года концентрации атомарного нейтрального натрия³⁶. Так как потенциал его ионизации не велик и соответствующая радиация не подвергается существенным вариациям в течение цикла солнечной активности, то действительно возможно предполагать о действительности такого механизма регулирования эмиссии.

Если предположить, что в области ниже 100 км натрий находится, в основном, например, в виде одноокиси, то атомарный натрий может образовываться в реакции:



С другой стороны, атомарный натрий в реакциях с колебательно-возбужденными молекулами кислорода или гидроксила может опять преобразовываться в одноокись



В этом случае атомарный натрий может существовать в значительных концентрациях только в областях, где присутствуют возбужденные атомы кислорода в состояниях 1D и 1S . Так как реакции с участием достаточно возбужденных продуктов практически совершаются при каждом соударении исходных продуктов, то равновесная концентрация атомарного натрия при действительности реакции (22), (23) и (24) представится как

$$\frac{n(\text{Na})}{n(\text{NaO})} \sim \frac{n(\text{O}^*)}{n(\text{O}_2^*, \text{OH}^*)}. \quad (25)$$

Относительное изменение концентрации возбужденных молекул и атомов кислорода или возбужденных молекул гидроксила будет также вызывать вариацию концентрации атомарного натрия, а следовательно, и его эмиссии.

К о н т и н у у м

В настоящее время еще не имеется вполне исчерпывающих сведений о континууме. В некоторых старых материалах, основанных на наблюдениях излучения неба с помощью фильтров с широким пропусканием, по-

видимому, имеются указания на корреляцию излучения в синей и зеленой областях видимого спектра с солнечной активностью⁶. Однако к этим предположениям нужно относиться с некоторой осторожностью, так как нет уверенности, что на излучение ночного неба не накладывались яркие эмиссии низкоширотных полярных сияний, принадлежащие [OI] и $N\frac{1}{2}$.

Для объяснения континуума Красовский еще в начале 1951 г. предположил, что он возникает при радиационном соединении молекул окиси азота и атомов кислорода в двуокись азота³³. Значительно позднее на такой механизм указывали и другие авторы^{37, 38}.

Окись азота может появляться в верхней атмосфере в результате разнообразных процессов. Принципиально она может возникать даже в реакциях вновь образующихся при реакции сильно возбужденных молекул кислорода с невозбужденными молекулами азота. Окись азота может появляться и во время проникновения в верхнюю атмосферу метеоритов. В этом случае она образуется вследствие высокой температуры в метеорном следе, а также из-за реакции отразившихся от метеора молекул атмосферы с молекулами неподвижной среды. Нет никаких сомнений в действительности этих процессов, так как при имеющихся у метеоритов скоростях полностью обеспечивается энергия активации, необходимая для «подгорания воздуха». Вполне возможно, что образование спорадического слоя *E* связано не с непосредственной ионизацией при выпадении метеоров, а с появлением в зоне выпадения микрометеоритов больших концентраций окиси азота, ионизируемой впоследствии солнечным ультрафиолетом. Далее, окись азота может возникнуть при фотодиссоциации молекул закиси азота жестким ультрафиолетом. И, наконец, она может образоваться при тройных соударениях с участием атомов азота и кислорода. По-видимому, наиболее эффективным способом диссоциации атмосферного молекулярного азота является диссоциативная рекомбинация ионосферных ионов, содержащих атомы азота³⁴. В области слоев *F*, где плотность слишком низка, рекомбинация с помощью тройных соударений практически невозможна. Поэтому процесс, приводящий к восстановлению молекул азота, может совершаться только в более низких слоях, куда атомарный азот может проникать в результате перемешивания атмосферы. Однако при тройных соударениях, благодаря очень большой концентрации атомарного кислорода, наиболее эффективно будут образовываться только молекулы окиси азота, но не молекулы азота.

Для того чтобы в верхней атмосфере не возникала большая концентрация молекул окиси азота, необходим механизм, который обеспечивает разрушение молекул окиси азота и превращает их азот в молекулы. Единственно возможным таким процессом является реакция вновь образующейся колебательно-возбужденной окиси азота с атомарным азотом. В этом случае равновесная концентрация возбужденной окиси азота *) определяется из соотношения

$$J = H \cdot n(\text{NO}^*) n(\text{N}) \cdot K_5, \quad (26)$$

где *J* — число молекул азота на 1 см² земной поверхности, диссоциируемых в течение 1 сек. при процессах, связанных с ионизацией верхней атмосферы [одновременно *J* является числом молекул азота, образующихся в более высоких слоях в течение 1 сек. над 1 см² земной поверхности при общем для всей верхней атмосферы равновесном процессе]; *H* — высота однородной атмосферы и *K*₅ — постоянная скорости реакции, которой соответствует эффективное сечение, близкое газокинетическому, так как предполагается, что процесс идет с участием достаточно возбужденного

*) Имеется в виду колебательное возбуждение в основном состоянии.

продукта. Для обеспечения этого необходимо, чтобы вновь образовавшаяся колебательно-возбужденная молекула окиси азота сохраняла свое возбуждение до столкновения с атомом азота. Это по-видимому, будет возможно, если отношение концентрации атомарного азота к полному числу частиц среды в зоне реакции не будет меньше $10^{-4} \rightarrow 10^{-5}$. Если $J \sim 10^8$ пар ионов $\text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$, $K_2 \sim 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ (имеется в виду, что один из исходных продуктов обладает возбуждением, достаточным для энергии активации) и $n(N) \sim 10^8 \text{ N см}^{-3}$, то $n(\text{NO}^*) \sim 10^4 \text{ NO}^* \text{ см}^{-3}$, что не представляется невозможным.

Более серьезно обстоит дело с невозбужденными молекулами окиси азота, которые могут образовываться как при дезактивации возбужденных молекул, так и сразу, как конечные продукты различных реакций. Сейчас возможно указать лишь один процесс разрушения невозбужденных молекул окиси азота посредством их реакции с возбужденными атомами кислорода, главным образом в состоянии $^1D^*$. В дневное время при диссоциации молекулярного кислорода один из двух вновь образующихся атомов кислорода появляется в возбужденном состоянии 1D . Если число диссоциаций оценивается приблизительно величиной 10^{12} пар $\text{O см}^{-2} \text{сек}^{-1}$, то при высоте однородной атмосферы порядка 10^6 см концентрация $\text{O}(^1D)$ может достигать 10^6 возбужденных атомов в 1 см^3 . В этом случае, имея в виду, что постоянная скорости реакции с каким-либо возбужденным исходным продуктом характеризуется величиной порядка $10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$, среднее время существования невозбужденной молекулы окиси можно оценить приблизительно как 10^4 сек. Таким образом, в дневное время в области наиболее интенсивной диссоциации молекулярного кислорода окись азота будет исчезать с образованием атомарного азота. Ночью этот процесс будет менее интенсивным, так как концентрация $\text{O}(^1D; ^1S)$ в это время незначительна. Можно попытаться оценить приблизительно верхний предел содержания окиси азота в самых верхних слоях атмосферы, предположив, что атомарный азот образуется при диссоциативной рекомбинации молекул, содержащих азот, интенсивность которой не превышает 10^9 актов $\text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$ и что в результате каждой рекомбинации образуется не более одной молекулы невозбужденной окиси азота, так как в равновесных условиях общее число вновь образующихся молекул определенно меньше $10^9 \text{ NO см}^{-2} \text{сек}^{-1}$, поскольку, кроме невозбужденных конечных продуктов, будут появляться и возбужденные, о которых шла речь в предыдущем абзаце. Таким образом, начиная с зоны эффективной диссоциации кислорода и выше, будет содержаться не более $10^{13} \text{ NO см}^{-2}$ или $10^{-1} \text{ NO см}^{-3}$, при высоте однородной около 10^6 см .

Теперь оценим предельно возможную концентрацию окиси азота в верхней атмосфере в ночное время по предполагаемой интенсивности континуума:

$$\nu = Hn(\text{NO})n(\text{O}) \cdot K_6, \quad (27)$$

где ν — число квантов континуума $\text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$, H — толщина слоя, которую будем принимать приблизительно равной высоте однородной атмосферы, K_6 — постоянная скорости указанного процесса, приблизительно оцениваемая, как $10^{-18} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$. Если не касаться некоторых, по-видимому, иногда наблюдающихся аномально больших значений, то величину ν можно оценить не более как $10^9 h\nu \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$. Поэтому не может быть более 10^9 NO в зоне, где имеется $10^{12} \text{ O см}^{-3}$. В области около 100 км этим условиям соответствует слишком высокая относительная концентра-

) Имеется в виду реакция $\text{NO} + \text{O}^ \rightarrow \text{N} + \text{O}_2^*$.

ция NO, что представляется маловероятным. Однако ни место возникновения континуума, ни само его существование нельзя еще считать окончательно установленными. Сделанная в предыдущих абзацах оценка содержания окиси азота в самых верхних слоях, начиная с зоны эффективной диссоциации молекулярного кислорода, скорее всего свидетельствует о том, что если указанный выше континуум и существует в действительности, то он возникает в более низком слое земной атмосферы.

Для окончательного решения вопроса о природе континуума и о механизмах диссоциации атмосферного азота и образования окиси азота, а также для установления зависимости континуума от солнечной активности необходимы дополнительные наблюдения. В заключение отметим, что исследование континуума может пролить дополнительный свет на природу ионосферного слоя *D*. Действительно, предполагается, что этот слой образуется в результате ионизации молекул окиси азота радиацией $H L_a$. Чтобы этот процесс был действенным, необходима концентрация азота порядка 10^{12} NO см⁻³. С другой стороны, в свете существующих представлений о процессе озонообразования концентрация атомарного кислорода в этой области оценивается величиной порядка 10^{11} O см⁻³. Воспользовавшись приведенною выше зависимостью для оценки интенсивности континуума, мы приходим к заключению, что в ночное время в области слоя *D* при таких концентрациях окиси азота и атомарного кислорода должен образовываться весьма интенсивный континуум, на несколько порядков превышающий наблюдаемый, и который в действительности не наблюдается. А это означает, что в области слоя *D* или отсутствует предполагаемая достаточная для образования слоя *D* концентрация окиси азота, или концентрация атомарного кислорода в ночное время существенно меньше 10^{11} O см⁻³. Вполне возможно, что справедливо последнее обстоятельство, указывающее на большую величину постоянной скорости реакции образования озона и молекулярного кислорода в реакциях (4), (10) и (11) (см. таблицу в разделе 1). Как уже отмечалось выше, это должно привести к быстрому превращению атомарного кислорода в молекулы озона и кислорода с началом вечерних сумерек.

Вполне возможно, что усиление эмиссии [OI] 6300 Å, наблюдаемое в течение первых сумеречных часов, тесно связано с процессом быстрой рекомбинации кислорода в ночных условиях в нижних слоях верхней атмосферы ниже 80—90 км. Вот цикл реакций, который может объяснить вечернюю аномалию интенсивности [OI] 6300 Å:



Само собой разумеется, что процесс (29) может давать и некоторое вечернее усиление эмиссии O₂ ($^1\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$), на которое, например, указывал Мейнел³⁹. В этом случае ненаблюдаемость вечернего усиления гидроксильной эмиссии может свидетельствовать, что в указанной реакционной зоне концентрация атомарного водорода незначительна.

С точки зрения кислородно-водородной гипотезы возбуждения гидроксильного излучения нельзя допустить, чтобы в зоне его возникновения концентрация атомарного азота превосходила концентрацию атомарного водорода. В противном случае подавляющая часть энергии диссоциации атмосферного кислорода должна была бы превращаться не в гидроксильное излучение, а в излучение молекулы окиси азота. Таким образом, для обеспечения эффективности кислородно-водородного процесса необходи-

мо, чтобы отношение концентрации атомарного водорода к полному числу частиц среды в верхней атмосфере превосходило значение $10^{-4} \div 10^{-5}$. Соблюдение этого условия необходимо и для того, чтобы гидроксильное излучение не коррелировало с солнечной активностью, во время максимума которой концентрация атомарного азота будет возрастать из-за усиления процессов ионизации верхней атмосферы.

Эмиссия O_2

В настоящее время, по-видимому, не возникает каких-либо новых вопросов в связи с эмиссиями молекулярного кислорода. Эти эмиссии могут возникать при различных рекомбинациях атомов кислорода в молекулы. Вполне возможно, что молекулярный кислород в состоянии $^1\Sigma$ возникает и при озono-водородной реакции^{1,2}. Ненаблюдаемость этого излучения $O_2(^1\Sigma - ^3\Sigma)$ в лабораторных условиях в смеси озона с атомарным водородом²⁷ еще не означает, что оно не будет возникать в верхней атмосфере. В ограниченном объеме лабораторного прибора метастабильное состояние $O_2(^1\Sigma)$ может сильно гаситься при соударениях со стенками. В верхней атмосфере имеются более благоприятные условия для длительного существования этого состояния. Для дальнейших суждений необходимы более подробные сведения об эмиссиях молекулярного кислорода, в том числе и о корреляциях интенсивностей различных эмиссий ночного неба.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор современного состояния вопроса о природе эмиссий верхней атмосферы позволяет выявить неясные обстоятельства, затрудняющие разработку окончательной теории. Ниже дается перечень, по-видимому, наиболее существенных участков исследования.

Наиболее важно определить точные значения вероятностей дезактивации при соударениях возбужденных состояний атомов и молекул и в особенности колебательно-возбужденных молекул кислорода и гидроксила в основном состоянии. Не менее существенно установить окончательно и вероятность дезактивации излучением колебательно-возбужденного гидроксила в основном состоянии. Так, например, по Шкловскому^{12, 14}, это время порядка 10^{-4} сек⁻¹, а по Хипсу и Герцбергу¹³ порядка 10^{-2} сек.

Можно отметить, что увеличение концентрации атомарного водорода будет благоприятствовать обоим гипотезам. В связи с этим можно отметить некоторую произвольность предположения о тропосферном происхождении водорода в верхней атмосфере⁷. Едва ли космическое происхождение водорода на больших высотах может быть отвергнуто полностью. Поэтому и повышенная концентрация водорода в верхней атмосфере не может считаться исключенной. Однако вопрос о степени его диссоциации на высоте около 75 км требует дальнейшего изучения.

Критические замечания Бейтса и Масевич по поводу кислородно-водородной гипотезы основаны на выборе в значительной мере произвольных значений констант элементарных процессов. Эти константы были подобраны Бейтсом и Масевич таким образом, что оказались наиболее благоприятными для O_3 -гипотезы и наименее для O_2^* -гипотезы. Однако можно подобрать значения констант, приводящие к обратным результатам. Учитывая такое положение, мы не видим пока оснований для отрицания O_2^* -гипотезы в пользу O_3 -гипотезы. Окончательное решение связано с уточнением исходных значений коэффициентов скоростей реакций и других сведений, неопределенность и некоторая произвольность кото-

рых становится ясной в результате ознакомления с вышеизложенным обзором. Определение точной высоты возникновения гидроксильного излучения надежнее всего может решить судьбу той или иной гипотезы происхождения гидроксильного излучения. По-видимому, намечается явная взаимосвязь всех эмиссий верхней атмосферы. Поэтому наиболее перспективным является совместное исследование всех этих явлений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Красовский, УФН **47**, 493 (1952).
2. В. И. Красовский, УФН **54**, 469 (1954).
3. В. И. Красовский, Изв. АН СССР, сер. геофиз., **5** (1957).
4. V. I. Krassovsky, Mém. Soc. R. Sc. Liège, 4S, **18**, 58 (1956).
5. F. E. Roach, Ann. Géophysique **11**, 222 (1955).
6. Royleigh, Jones, Proc. Roy. Soc. A **151**, 22 (1935).
7. D. R. Bates and M. Nicolet, J. Geophys. Res. **55**, 301 (1950).
8. В. И. Красовский и В. Т. Лукашья, ДАН **81**, 811 (1951).
9. V. I. Krassovsky, The Airglow and the Aurorae, Perg. Press. London (1956), стр. 193—200.
10. J. W. Chamberlain and A. B. Meinel, The earth as a planet (edd. Kuiper) (1954), стр. 561.
11. M. Nicolet, Rock. Expl. Up. Atm., Perg. Press. London (1956), стр. 357.
12. И. С. Шкловский, Изв. Крым. обл. **7**, 34 (1951).
13. H. S. Heaps and G. Herzberg, Z. Phys. **133**, 48 (1952).
14. I. S. Shklovsky, Mém. Soc. R. Sc. Liège, 4S, **18**, 100 (1956).
15. V. I. Krassovsky, J. Atm. Terr. Phys. **10**, 49 (1957).
16. F. J. Lipscomb, R. G. W. Norrish and B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A **233**, 455 (1956).
17. M. J. Koomen, R. Scolnik and R. Tonsey, Astronom. J. **61**, № 4 (1956).
18. O. E. Berg, M. Koomen, L. Meredith, R. Scolnik, J. Geophys. Res. **61**, 302 (1956).
19. M. Koomen, R. Scolnik, R. Tonsey, J. Geophys. Res. **61**, 304 (1956).
20. Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Кинетика цепных реакций окисления (ред. А. Б. Налбандян и Н. М. Эмануэль), Изд. АН СССР **38** (1950).
21. G. Herzberg, J. Roy. Astron. Soc. Canada **45**, 100 (1951).
22. D. R. Bates and B. L. Moisevitsch, J. Atm. Terr. Phys. **8**, 305 (1956).
23. A. I. Gaydon, Dissociation energies and spectra of diatomic molecules, London, 1947.
24. P. Brix and G. Herzberg, Canada, J. Phys. **32**, 110 (1954).
25. W. Jost, Explosion and combustion process in gases, New York and London, 1946.
26. H. J. Schumacher, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2377 (1930).
27. J. D. McKinley, J. D. Garvin and M. J. Bondast, J. Chem. Phys. **23**, № 5 (1955).
28. A. Eucken and F. Patat, Z. Phys. Chem. **33**, 459 (1936).
29. В. Н. Кондратьев, Элементарные химические процессы, 1936.
30. L. Farkas and H. Sachsse, L. S. Phys. Chem. **B 27**, 111 (1934).
31. F. S. Johnson, J. D. Purcell, R. Tonsey and R. Watanabe, J. Geophys. Res. **57**, 157 (1952).
32. J. Curry and G. Herzberg, Ann. d. Phys. **19**, 800 (1934).
33. В. И. Красовский, ДАН **78**, 609 (1951).
34. В. И. Красовский, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4 (1957).
35. B. Lovell and J. Clegg, Radioastronomy, London, 1952.
36. D. R. Bates, Terr. Mag. **52**, 71 (1947).
37. D. R. Bates, The Earth as a Planet, edited by G. P. Kuiper, 1954.
38. F. F. Marmo, J. Pressman, L. M. Aschenbrand, A. Jursa and M. Zelikoff, J. Chem. Phys. **25**, 187 (1956).
39. A. B. Meinel, Rep. Prog. Phys. **14**, 121 (1952).