1966 г. Октябрь Том 90, вып. 2

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

551. 594. 5

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

СВЕЧЕНИЕ АТМОСФЕРЫ *)

Р. Янг

Ночное небо освещается различными источниками, расположенными как в атмосфере, так и вне ее. Основной вклад в это общее освещение вносят Луна, звезды и огни городов. Однако если бы даже можно было как-то устранить весь свет от этих источников, небо все же не стало бы совершенно черным. В средних широтах осталось бы слабое свечение, почти однородное по яркости по всему небу. (В высоких широтах это свечение часто подавлялось бы светом полярных сияний.)

Это явление называется излучением атмосферы. В зависимости от времени наблюдения оно называется также свечением ночного неба, сумеречным свечением или свечением дневного неба. Поскольку днем излучение атмосферы наблюдать очень трудно, оно изучается в основном ночью и в сумерки, причем предполагается, что свечение ночного неба вызывается теми же процессами, что дневное и сумеречное свечение (оба они интенсивно изучаются в настоящее время). Однако следует ожидать заметной разницы между свечением ночного и дневного неба, так как при непосредственном воздействии солнечного излучения на атмосферу Земли могут возникнуть совсем другие процессы.

Уже давно было известно, что описываемое излучение возникает внутри атмосферы. Первая спектрограмма излучения атмосферы, полученная в начале этого столетия, явно отличалась от спектрограмм звезд и полярных сияний. Однако до 1927 г. ни одна деталь спектра излучения атмосферы не была сопоставлена с конкретными атомными или молекулярными эмиссиями. Затем четкая зеленая линия с длиной волны 5577 Å была отождествлена с излучением возбужденных атомов кислорода. Позднее было обнаружено, что основная часть излучения атмосферы в синей области спектра обусловлена молекулярным кислородом (O_2), а излучение в инфракрасной области связано с гидроксилом (OH). На спектрограммах излучения атмосферы видно также, что в верхней атмосфере присутствует натрий. Однако до сих пор на этих спектрограммах не было надежно найдено ни одной линии азота, самого распространенного в атмосфере газа.

Последние несколько лет мои коллеги и я в Стэнфордском институте занимались изучением процессов, которые приводят к излучению атмосферы. Мы занимались, в частности, зеленой линией атомарного кислорода $\lambda = 5577$ Å. Значительная часть наших усилий была направлена на

*) Robert A. Young, The Airglow, Scientific American 214 (3), 103 (1966). Перевод Т. М. Мулярчик. В оригинале имеется резюме: «Слабый, но постоянный свет излучается слоем возбужденных атомов и молекул в верхней атмосфере Земли. Условия, которые приводят к этому излучению, были воспроизведены в лаборатории».

воспроизведение этой и других линий излучения верхней атмосферы в лабораторных условиях (рис. 1).

Прежде чем продолжить описание наших экспериментов, полезно кратко напомнить, как возбужденные атомы и молекулы излучают свет. Как часто говорят, электроны, окружающие ядро в атомах и молекулах, в общем сходны с планетами, вращающимися вокруг Солнца. Когда электрон находится от своего «солнца» дальше, чем обычно, атом или молекула возбуждены. Когда электрон возвращается на свой самый

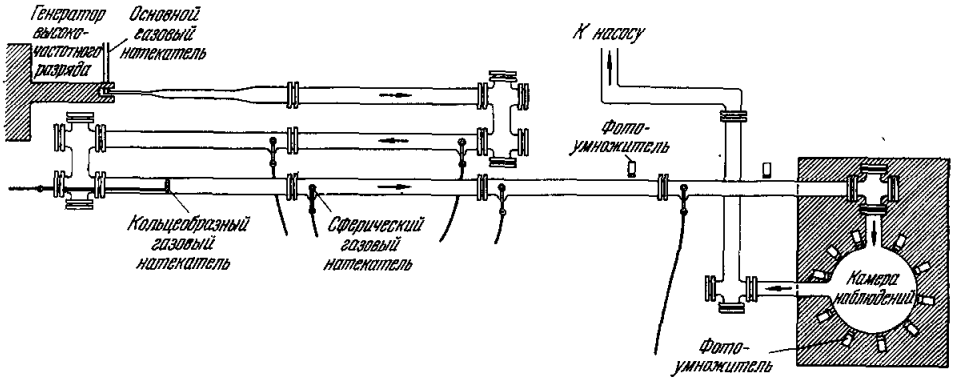

Рис. 1. Здесь приведена схема аппаратуры, на которой автор и его коллеги изучали возбуждение атомарного кислорода. Молекулярный азот поступает в систему вверху, где высокочастотный разряд приводит к диссоциации части газа на атомарный азот. После того как газ пройдет через две верхние секции стеклянных труб, в систему через входное отверстие добавляется окись азота NO (в нижней секции труб). Окись азота реагирует с атомами азота, и образуются кислородные атомы и молекулярный азот. В свою очередь атомы кислорода реагируют и образуют возбужденные атомы, которые теряют возбуждение, испуская свет и сталкиваясь с другими, невозбужденными атомами. Эти процессы изучаются в большой сферической камере (справа на рисунке), в которой производятся измерения интенсивности свечения. Для разделения этих двух эффектов в систему вводится другой газ (называемый гасящим газом), который не реагирует с невозбужденными атомами, но отбирает избыток энергии у возбужденных атомов. Количество добавляемого гасящего газа измеряется; он добавляется до тех пор, пока не начинает гасить возбужденные атомы с той же скоростью, с которой они гасятся излучением и соударениями с невозбужденными атомами кислорода. Количество гасящего газа, необходимое для уменьшения интенсивности свечения наполовину, подтверждает выводы автора о том, что основные потери возбужденных атомов в лабораторных условиях обусловлены взаимодействием с невозбужденными атомами кислорода.

низкий энергетический уровень (т. е. на ближайшую к ядру орбиту), его избыток энергии излучается в виде электромагнитной волны. В случае атомов это излучение имеет определенную длину волны и приводит к появлению одной яркой линии на спектрограмме. С другой стороны, атомные ядра в молекулах колеблются и вращаются около общего центра масс. Для каждого перехода электрона на орбиту с меньшим радиусом излучение разделяется на полосы в результате вращения ядер, а колебания ядер приводят к смещению этих полос. Большинство атомных линий и молекулярных полос, присущих спектру излучения атмосферы, в лабораторных условиях наблюдается редко. Одной из причин этого является то обстоятельство, что эти линии и полосы возникают при редко происходящих изменениях внутренней структуры атомов и молекул. На языке квантовой механики такие изменения называются «запрещенными». Важным фактором при решении вопроса, произойдет ли запрещенное изменение, является время. В атомных масштабах есть очень много явлений, которые могут опередить запрещенное изменение, и происходят они

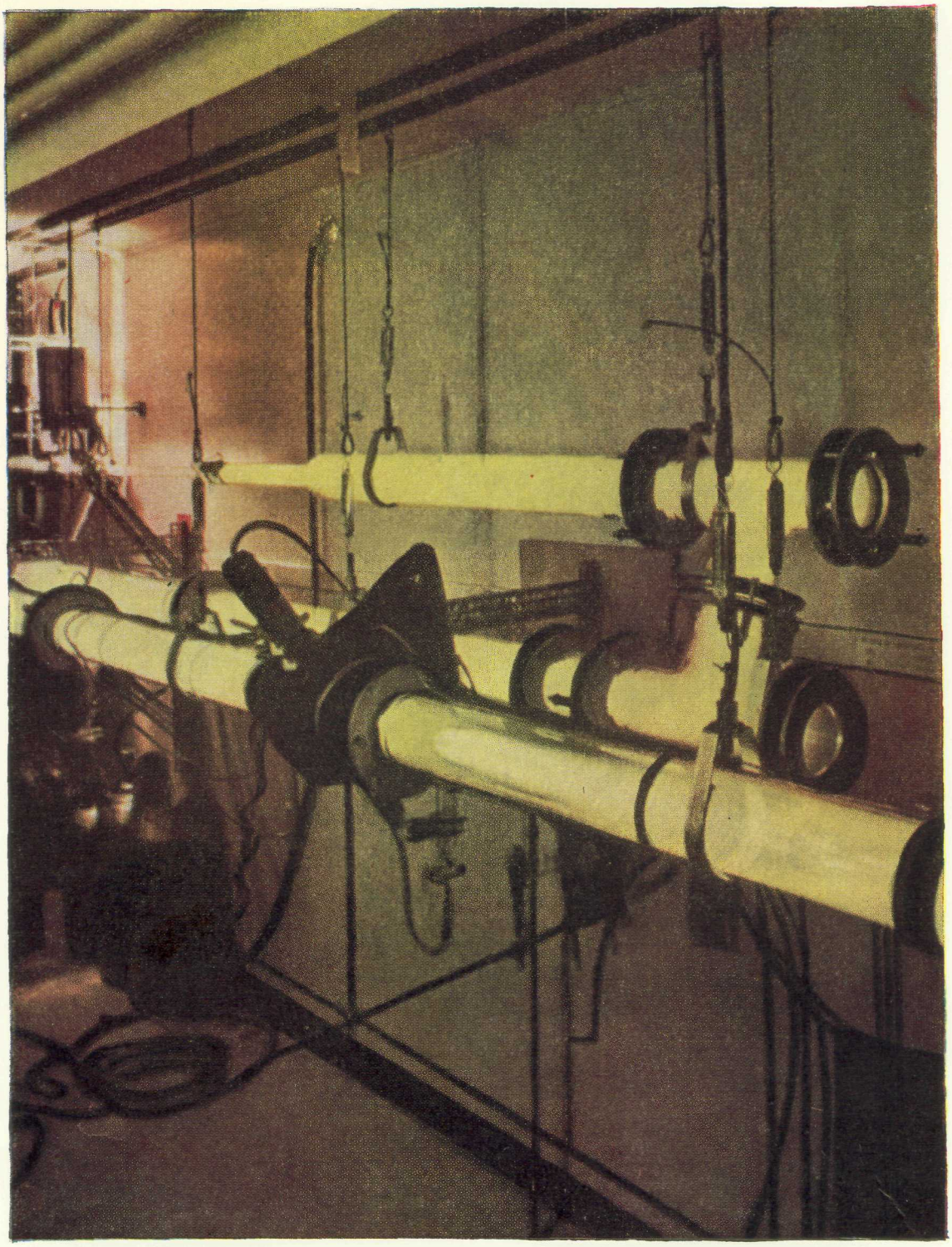

Рис. 2. Искусственное излучение атмосферы было воспроизведено в лаборатории автора в Стэнфордском институте. Преобладающий зеленый цвет внутри нижней трубки возникает вследствие гашения текущих вдоль трубки молекул двуокиси азота (NO_2). В начале зеленоватой струи видно крупным планом сферическое входное отверстие газа. Схематический чертеж всей аппаратуры приведен на рис. 1.

с большой скоростью. Например, возбужденные атомы и молекулы обычно излучают избыток энергии приблизительно через стомиллионную долю секунды после возбуждения. Молекулы совершают 10 триллионов колебаний в секунду, а столкновения между атомами и молекулами совершаются за триллионную долю секунды. Поэтому получается, что когда наблюдаются запрещенные линии, требующие для своего появления целой секунды (как в случае зеленой линии атомарного кислорода) или 10 и 100 секунд (как в случае других запрещенных линий и полос атомарного и молекулярного кислорода), излучение должно происходить при очень медленных движениях в атомном мире. В спектре излучения атмосферы

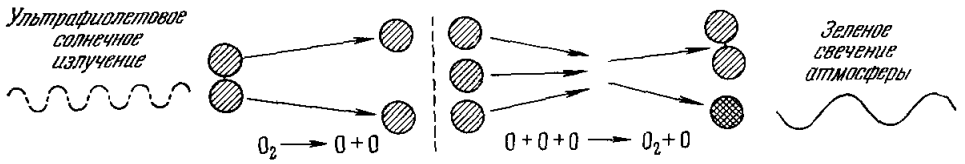

Рис. 3. Механизм излучения зеленой линии с длиной волны 5577 Å был предложен английским физиком Сиднеем Чепменом в 1931 г. Согласно гипотезе Чепмена, часть молекулярного кислорода O_2 под действием ультрафиолетового излучения Солнца над уровнем 90 *км* будет диссоциировать на отдельные атомы O. Часть атомов, образовавшихся таким путем в течение дня, ночью будет взаимодействовать в тройных соударениях с образованием молекулярного кислорода и возбужденного атомарного кислорода. Приблизительно через секунду возбужденный атом кислорода излучит избыток своей энергии в виде электромагнитной радиации с длиной волны 5577 Å.

зарегистрировано несколько запрещенных эмиссий кислорода. Если попытаться воспроизвести это излучение в лаборатории при давлении, скажем, в одну сотую атмосферного давления на уровне моря, каждый возбужденный атом и молекула будут сталкиваться с другими атомами и молекулами по крайней мере миллион раз в секунду. Таким образом, возбужденный атом будет иметь много возможностей истратить при столкновениях свой избыток энергии до того, как тот будет излучен. Говорят, что при этих обстоятельствах излучение гасится. Ясно, что, по крайней мере отчасти, причина особенностей в спектре излучения атмосферы заключается в низкой частоте столкновений атомов и молекул в верхней атмосфере, где давление составляет всего около миллионной доли от давления на уровне моря.

Лучшие измерения высоты, с которой приходит излучение атмосферы, сделаны с помощью ракет. Согласно этим исследованиям, зеленое излучение атомарного кислорода и синее излучение молекулярного кислорода возникают в довольно узком слое толщиной около 10 *км*, расположенном на высоте около 95 *км* над поверхностью Земли. Инфракрасное излучение гидроксила возникает на несколько более низком уровне, а красное излучение атомарного кислорода приходит с много больших высот (см. рис. 6). Можно ожидать, что в окрестностях этих слоев имеются какие-то изменения в атмосферных условиях.

В 1931 г. английский физик Сидней Чепмен, анализировавший влияние излучения Солнца на состав земной атмосферы, высказал предположение о том, каковы могут быть эти изменения. Теория Чепмена об образовании в атмосфере озона (O_3) привела его к предположению, что выше 90 *км* под влиянием солнечного ультрафиолета часть молекулярного кислорода должна быть диссоциирована на отдельные атомы. Молекулярный азот подвергается аналогичному воздействию только на много больших высотах. Чепмен предположил далее, что часть атомов кислорода, образовавшихся днем под действием ультрафиолетового излучения, будет

взаимодействовать ночью и вызывать свечение ночного неба. Поскольку свечение ночного неба в течение всей ночи не ослабляется, в этом процессе должна израсходоваться только небольшая часть существующих атомов кислорода, так что должен существовать более или менее постоянный слой атомарного кислорода. В то время, когда Чепмен впервые высказал свою гипотезу, в спектре излучения атмосферы только зеленая линия λ 5577 Å была надежно отождествлена с излучением кислорода. Наблюдались и другие линии и полосы, но их источник не был известен. Чепмен предположил, что зеленая линия атомарного кислорода возникает при взаимодействии трех атомов кислорода, приводящем к образованию молекулы и возбужденного атома кислорода (рис. 3). Позднее в спектре излучения

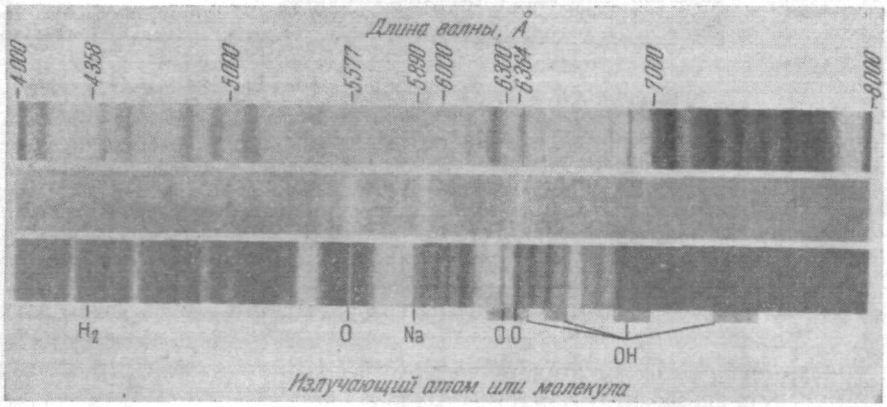

Рис. 4. Сравниваются спектрограммы полярного сияния (наверху), ночного неба (в середине) и искусственного излучения атмосферы, полученного на установке автора (внизу). Основное различие в спектрограммах полярного сияния и свечения ночного неба — отсутствие полос молекулярного азота (N_2) в правой части спектрограммы ночного неба. Лабораторная спектрограмма представляет неполное приближение к воспроизводимому излучению ночного неба, но содержит яркую зеленую линию атомарного кислорода (O) с длиной волны 5577 Å. Она содержит также полосы молекулярного азота, которых нет на полном воспроизведении излучения ночного неба. Другие атомы и молекулы, ответственные за линии и полосы на спектрограмме излучения атмосферы,— это молекулярный водород (H_2), натрий (Na) и гидроксил (OH).

атмосферы были отождествлены полосы, принадлежащие возбужденным молекулам кислорода. Сначала предполагалось, что все эти полосы возникают, когда два кислородных атома соединяются в возбужденную молекулу кислорода (в присутствии стабилизирующего столкновения с третьим атомом или молекулой). Наши лабораторные эксперименты подтвердили этот механизм лишь для ультрафиолетовых полос молекулярного кислорода. Для кислородных полос в инфракрасной области спектра, по-видимому, эффективен другой механизм, в котором участвуют молекулы озона. Отождествленные в спектре излучения атмосферы в 1950 г. интенсивные инфракрасные полосы, обусловленные колебательно-возбужденными радикалами гидроксила, также могут быть получены в лаборатории (как, по-видимому, и в атмосфере) при реакции атома водорода с молекулой озона, при которой образуется возбужденный радикал гидроксила и молекула кислорода. Процесс возбуждения атома кислорода, приводящий к излучению красных линий 6300 и 6364 Å, по-видимому, довольно сложен, и для его объяснения было предложено несколько механизмов.

Хотя по сравнению со всем излученным атмосферой светом интенсивность линии атомарного кислорода λ 5577 Å пренебрежимо мала, эта линия дает столько же сведений об условиях излучающего слоя, сколько любая более яркая линия или полоса. Будет ли получена эта информация — зависит от возможности обнаружить зеленую линию. Эта возможность, кроме яркости, определяется еще двумя факторами: во-первых, насколько эта линия удалена от других линий или полос и, во-вторых, насколько чувствителен приемник излучения. Зеленая линия атомарного кислорода 5577 Å четко изолирована от других атмосферных линий

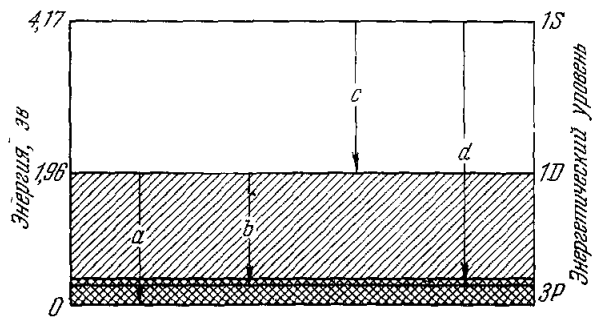

Рис. 5. На этой диаграмме показаны энергетические уровни атомарного кислорода и четыре перехода, ответственные за характерные линии в спектре излучения атмосферы. Переходы *a* и *b* ответственны за красные линии λ 6300 и λ 6364 Å соответственно Переход *c* дает зеленую линию λ 5577 Å, а переход *d* — ультрафиолетовую линию 2972 Å.

и полос, а современные фотоэлектрические приемники особенно эффективны в зеленой области спектра. Вместе два эти фактора вполне компенсируют сравнительную слабость зеленой линии. Эти же два фактора объясняют тот факт, что зеленая линия изучена более полно, чем какое-либо другое излучение верхней атмосферы. Относительная легкость наблюдения этой линии сохраняется и при наблюдении искусственного «излучения атмосферы» в лаборатории, и мы в нашей работе используем это преимущество. Если в согласии с предположением Чепмена считать, что атомарный кислород является тем главным топливом, «сгорание» которого поддерживает излучение атмосферы, то наибольшая порция энергии, выделившаяся в результате одной реакции и идущая на возбуждение излучения атмосферы, равна энергии, которая выделяется при объединении атомов кислорода в молекулы. При взаимодействии атомарного кислорода с другими составляющими верхней атмосферы наиболее вероятно образование молекулярного кислорода и озона. При любой из этих реакций выделяется меньше чем пять электрон-вольт, т. е. энергия, очень незначительная по сравнению, скажем, с энергией заряженных частиц в полярных сияниях или частиц, вызывающих свечение в лабораторных условиях. Тот факт, что составляющие верхней атмосферы возбуждаются столь небольшой энергией, является вторым важным фактором, определяющим уникальные спектральные свойства излучения атмосферы. До сих пор имеются только косвенные подтверждения присутствия слоя атомарного кислорода в верхней атмосфере. Однако интенсивность солнечного ультрафиолетового излучения, уточненные значения которой были получены, скорость, при которой молекулярный кислород может поглощать эту радиацию, и средняя плотность и температура верхней

атмосферы свидетельствует в пользу того, что в слое, ответственном за излучение атмосферы на высоте около 95 *км*, содержится в среднем триллион атомов кислорода в кубическом сантиметре. Лабораторные измерения показывают, что только небольшая их часть тратится в течение ночи в химических реакциях. Отсюда следует, что образующийся ежедневно избыток атомов кислорода должен удаляться путем переноса в нижнюю атмосферу. Таким образом, кажется очень вероятным, что введенный Чепменом слой атомарного кислорода действительно существует.

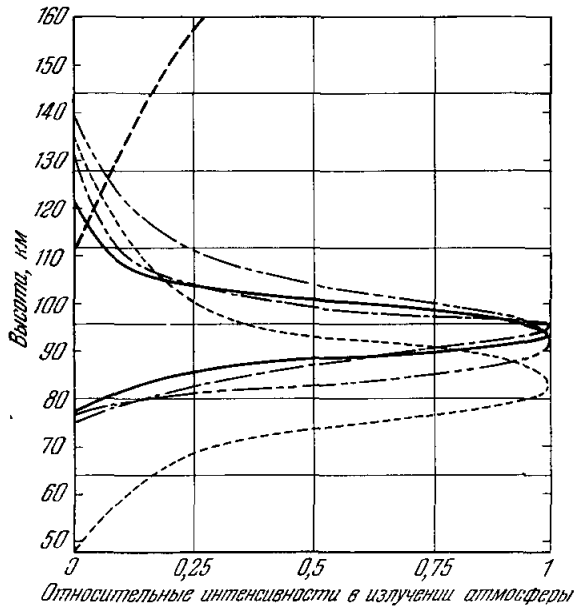

Рис. 6. Интенсивность излучения атмосферы, обусловленная различными механизмами, меняется с высотой. Зеленое излучение атомарного кислорода (кривая — - —) и фиолетовое и красное излучения молекулярного кислорода (кривая —— и кривая — - - — соответственно) возникают в сравнительно узком слое, расположенном на высоте 95 *км*. Инфракрасное излучение гидроксила (кривая — — — — —) приходит с несколько более низкого уровня, а красное излучение атомарного кислорода (кривая — — — —) приходит с гораздо бо́льшей высоты. Данные, по которым построены кривые, были получены Паркером и его коллегами из ракетных наблюдений, проводившихся Морской исследовательской лабораторией.

Для того чтобы можно было количественно оценить, какой из хемилюминесцентных процессов ответствен за наблюдаемое излучение атмосферы, необходимо знать, как скорости отдельных реакций связаны с концентрациями реагирующих веществ. Скорость, с которой какие-нибудь две субстанции реагируют с образованием третьей субстанции, пропорциональна их так называемой «частоте столкновений», которая, в свою очередь, пропорциональна произведению их концентраций. Когда одновременно должно реагировать больше двух веществ, скорость реакции содержит дополнительные множители, зависящие от их концентрации. Если возбужденный атом или молекула может терять избыток энергии, только излучая фотон, то число фотонов, излученных в одну секунду, должно быть равно числу возбуждаемых в одну секунду атомов или молекул. На основании вышесказанного, чепменовский механизм возбуждения зеленой линии атомарного кислорода требует, чтобы ее интенсивность была пропорциональна кубу концентрации атомарного кислорода. Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом скорости; скорость, с которой происходит реакция, находится путем умножения коэффициента скорости на концентрации реагирующих веществ. Коэффициент скорости можно вычислить, измерив интенсивность зеленой линии в излучении верхней атмосферы и оценив концентрацию атомарного кислорода в излучающем слое. Это тот самый коэффициент скорости, который необходимо измерить для того, чтобы подтвердить механизм Чепмена.

Пытаясь экспериментально подтвердить гипотезу Чепмена, мы воспользовались явлением, впервые систематически изученным лордом Реле-

ем в 1911 г. Это явление наблюдается, когда азот при низком давлении подвергается интенсивному электрическому разряду. После прекращения разряда газ продолжает светиться, иногда в продолжении нескольких часов. В последующие 40 лет множество исследователей, в том числе и лорд Релей, безуспешно пытались полностью понять природу этого «послесвечения». Наконец, в 1956 г. Джордж Кистяковский и его коллеги в Гарвардском университете применили для изучения послесвечения азота технику масс-спектроскопии. Они нашли, что свечение главным образом было обусловлено атомарным азотом. Когда к нему добавлялась окись азота NO, то на каждый истраченный атом азота образовывался один возбужденный кислородный атом. Открытие Кистяковского дало возможность получать из атомарного азота и окиси азота в присутствии молекулярного азота известные количества атомарного кислорода и довольно близко воспроизводить реальные условия, господствующие в верхней атмосфере. (Еще более улучшило бы это воспроизведение небольшое количество молекулярного кислорода. Молекулярный кислород, в отличие от молекулярного азота, приводит к быстрой дезактивации атомарного кислорода. Поэтому в лабораторных условиях очень существенно получать только возбужденный атомарный кислород без примеси молекулярного кислорода.)

Первые наблюдения излучения зеленой линии атомарного кислорода в азотном послесвечении в присутствии кислорода были выполнены в 1928 г. Капланом, работавшим тогда в Принстонском университете. В 1960 г. Барт в Калифорнийском технологическом институте, а также Кларк и автор этой статьи независимо сделали первые измерения интенсивности зеленой линии в послесвечении с известным количеством атомов кислорода в присутствии молекулярного азота. Почти в то же самое время Вильям Шейд, работавший с Капланом в Калифорнийском университете в Лос-Анжелосе, наблюдал зеленую линию в присутствии как атомарного азота, так и атомарного кислорода.

Хотя воспроизвести состав излучающего зеленую линию слоя верхней атмосферы довольно легко, интенсивность возникшей зеленой линии так мала, что ее невозможно обнаружить, если не использовать огромный объем газа. В конце концов даже прямые наблюдения свечения ночного неба требуют очень чувствительных детекторов. Вместо увеличения объема газа в этих экспериментах, чтобы повысить скорости возбуждения атомов и молекул, ответственных за основное излучение верхней атмосферы, были увеличены необходимые для возбуждения отдельных линий концентрации реагирующих веществ. Хотя этот прием облегчает измерение света и концентраций реагирующих веществ и, следовательно, коэффициента скорости реакции, приводящей к излучению, он не лишен своих недостатков. Наиболее серьезный недостаток — это сопутствующее увеличение частоты столкновений, вызванное отчасти увеличением концентраций реагирующих веществ, а отчасти требованием, чтобы диффузия к границам экспериментального объема была медленной. Как я уже отмечал, низкая частота столкновений возбужденных атомов и молекул в верхней атмосфере приводит к тому, что они легче тратят энергию на излучение, чем теряют ее при столкновениях. Пять лет назад совсем не было ясно, можно ли в лабораторных опытах получить такое же отсутствие гашения, и необходимо было предпринять полное изучение гашения в таких условиях. Это сама по себе трудная задача, а кроме того, она сопровождалась необходимостью абсолютных измерений как очень слабых световых потоков, так и концентраций очень активных веществ. Неудивительно, что прошло 35 лет, прежде чем справедливость механизма Чепмена была доказана экспериментально.

В 1963 г. Шарплесс и автор настоящей статьи провели серию опытов, в которых измерялась как интенсивность зеленой линии λ 5577 Å, так и концентрация атомарного кислорода, образовавшегося при реакции атомарного азота с окисью азота в текущем газе с низким давлением. Мы нашли, что интенсивность свечения пропорциональна квадрату концентрации атомарного кислорода. Это открытие противоречит предсказанию, что интенсивность свечения пропорциональна кубу концентрации атомарного кислорода, сделанному в предположении, что возбужденные атомы образуются в реакции Чепмена и что все возбужденные атомы излучают. Ясно, что по крайней мере одно из этих допущений неверно. Если это так, мы должны задать вопрос: каково будет соотношение между интенсивностью свечения и концентрацией атомарного кислорода, если возбужденные атомы кислорода, ответственные за наблюдаемое нами излучение, действительно образуются в реакции Чепмена, но после этого теряют свою энергию как путем излучения, так и при столкновениях? Необходимо иметь в виду, что пропорциональность интенсивности свечения концентрации возбужденных атомов обусловлена внутренней структурой атомов и не зависит от процессов, которые могут гасить возбуждение этих атомов. Если кислородные атомы гасятся только путем излучения, скорость их гашения равна скорости излучения, но если энергия возбужденных атомов удаляется и вследствие столкновений, то скорость гашения будет больше скорости излучения и будет состоять из двух компонент, одна из которых (излучение) не зависит от окружающих условий, а другая (столкновения) связана с концентрацией сталкивающихся партнеров. В стационарных условиях (т. е. когда все переменные меняются медленно) число возбуждаемых в единицу времени атомов должно быть равно числу атомов, теряющих возбуждение в единицу времени. Скорость потерь пропорциональна числу присутствующих атомов, только когда в данный момент лишь один возбужденный атом испытывает гашение. (Это хорошее приближение, так как число возбужденных атомов очень мало по сравнению с полным количеством атомов — возбужденных и невозбужденных, которые могут участвовать в столкновении.) При возбуждении путем механизма Чепмена скорость образования возбужденных атомов пропорциональна кубу концентрации всех атомов кислорода; кроме того, она пропорциональна скорости потерь энергии для возбужденных атомов. Концентрация возбужденных атомов, деленная на их радиативное время жизни, равна интенсивности свечения. Следовательно, скорость образования возбужденных атомов, деленная на коэффициент пропорциональности, связывающий возбужденные атомы со скоростью их уничтожения, и на время излучения, будет пропорциональна интенсивности свечения, возникающего, когда возбужденные атомы излучают. Если скорость уничтожения возбужденных атомов определяется главным образом столкновениями с невозбужденными атомами кислорода, один сомножитель в скорости образования возбужденных атомов сократится с множителем концентрации атомов кислорода, входящим в скорость уничтожения, и интенсивность свечения будет пропорциональна квадрату концентрации кислородных атомов. Таким образом, коэффициент пропорциональности, связывающий интенсивность свечения с квадратом концентрации, в действительности представляет собой отношение коэффициентов. Числитель — это коэффициент скорости реакции Чепмена (в которой образуются возбужденные атомы), а знаменатель — коэффициент скорости другой реакции (производящей невозбужденные атомы), умноженный на время жизни возбужденных атомов кислорода. Поскольку это время было вычислено (оно составляет приблизительно одну секунду), стало возможным получить коэффициент скорости реак-

ции Чепмена из наших прежних измерений, если дополнить их определением коэффициента скорости гашения возбужденных атомов кислорода при соударениях с невозбужденными кислородными атомами.

Для того чтобы произвести эти измерения и увеличить точность прежних исследований в Стэнфордском институте в 1964 г., была построена усовершенствованная и бо́льшая по размерам установка. С ее помощью Блэк и автор настоящей статьи провели новые обширные наблюдения гашения возбужденного атомарного кислорода. Я коротко опишу работу

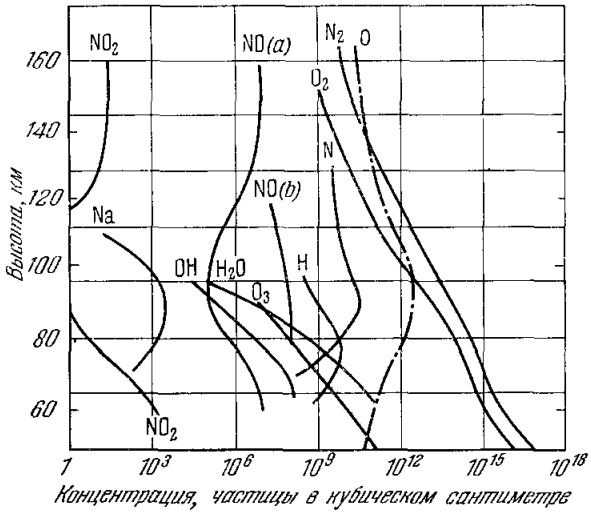

Рис. 7. Здесь представлены концентрации различных атомов и молекул в верхней атмосфере. Горб на кривой — - — - для атомарного кислорода (O) в окрестностях излучающего слоя был предсказан в гипотезе Чепмена о механизме свечения зеленой линии 5577 Å. Другие кривые представляют двуокись азота (NO_2), натрий (Na), две кривые для окиси азота (NO), гидроксил (OH), воду (H_2O), озон (O_3), водород (H), атомарный азот (N), молекулярный кислород (O_2) и молекулярный азот (N_2). График был построен по измерениям и теоретическим оценкам Барта (Калифорнийский технологический институт).

этой новой аппаратуры и выводы, сделанные с ее помощью. Поскольку изменения в концентрации атомарного кислорода влияют как на скорость образования, так и на скорость уничтожения возбужденных атомов кислорода, трудно разделить эти эффекты. Если, однако, можно было бы найти какой-то газ, который не реагирует с невозбужденными атомами кислорода, но удаляет избыток энергии возбужденных атомов, то его можно было бы добавить к смеси возбужденного и невозбужденного кислорода, пока он не станет удалять возбужденные атомы с той же скоростью, с которой они удаляются из-за соударений с невозбужденными атомами и излучения. Когда это достигается, интенсивность излучения возбужденных атомов становится равной половине той интенсивности, которая была до добавления гасящего газа. Мы обнаружили, что для гашения излучения возбужденных кислородных атомов удобно использовать закись азота (N_2O) и двуокись углерода (CO_2), которые не реагируют с невозбужденными атомами кислорода. Поскольку скорость, с которой эти газы «гасят» возбужденные атомы, пропорциональна их концентрации в газовой смеси, можно ожидать, что количество гасящего газа

способное уменьшить вдвое интенсивность свечения, пропорционально концентрации невозбужденного атомарного кислорода. В действительности это выполнялось только тогда, когда плотность невозбужденного атомарного кислорода была достаточно высока. Это открытие подтвердило наш вывод о том, что основная утечка возбужденных атомов в лабораторной установке обусловлена взаимодействием с невозбужденными атомами

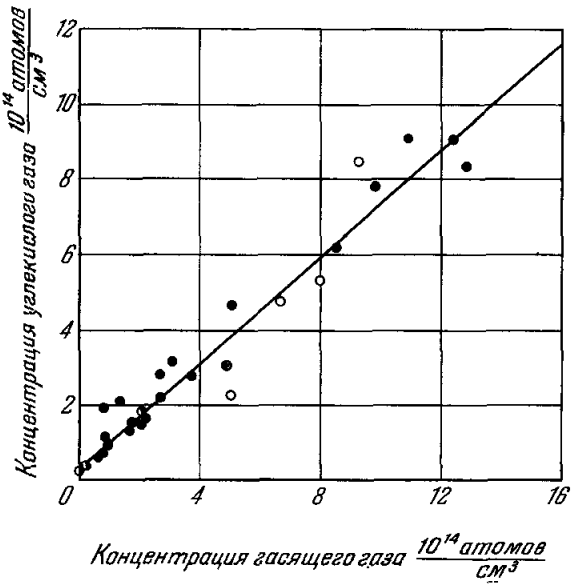

Рис. 8. Для того чтобы найти количество газа, гасящего кислородные атомы с той же скоростью, с которой они излучают, необходима экстраполяционная процедура. Если построить зависимость количества гасящего газа, при котором интенсивность свечения уменьшается вдвое, от концентрации атомарного кислорода получается прямая линия, так как эти концентрации пропорциональны друг другу. Поскольку, однако, возбужденный атом может излучать, эта прямая не проходит через начало координат, а пересекает ось ординат. Точка пересечения определяет количество гасящего газа, необходимое для того, чтобы гашение возбужденных атомов происходило с той же скоростью, с которой они излучают. Коэффициент скорости гашения возбужденных атомов кислорода невозбужденными можно получить из наклона прямой. Четыре разных вида точек означают разные смеси азота и других газов, в которых взаимодействуют возбужденные и невозбужденные атомы кислорода.

кислорода. Однако чтобы получить скорость гашения атомарным кислородом, нужно знать скорость гашения добавочным газом. Если бы можно было заметно уменьшить концентрацию атомарного кислорода, основной формой потерь энергии возбужденных атомов кислорода было бы излучение; если бы интенсивность этого излучения была выше порога обнаружения аппаратурой, скорость возбуждения атомов кислорода можно было бы измерить непосредственно. Однако при уменьшении концентрации атомарного кислорода скорость возбуждения уменьшается гораздо быстрее, чем скорость гашения, так что интенсивность становится ниже порога обнаружения. Если бы не было этой трудности, скорость реакции Чепмена можно было бы измерить непосредственно.

Эти обстоятельства приводят к следующей экстраполяционной процедуре получения коэффициента скорости гашения возбужденных атомов добавочным газом. (После того, как эта величина будет определена, та же процедура даст коэффициент скорости гашения возбужденных атомов кислорода невозбужденными. Это именно тот параметр, который необходим для перехода от измеренного раньше коэффициента пропорциональности, связывающего интенсивность свечения и квадрат концентрации невозбужденного атомарного кислорода, к коэффициенту скорости реакции Чепмена.) Если отложить на графике зависимость количества гасящего газа, необходимого для уменьшения интенсивности свечения наполовину, от концентрации атомарного кислорода, получается прямая линия, потому что эти плотности пропорциональны друг другу (рис. 8). Поскольку, однако, возбуждаемые атомы могут излучать, эта прямая не проходит через начало координат, а пересекает ось ординат (где отложена концентрация добавочного гасящего газа). Количество гасящего газа, определяемое по точке пересечения,— это то количество, которое «гасит» возбужденные атомы с той же скоростью, с какой они излучают. Таким образом, коэффициент скорости реакции с добавочным газом равен интенсивности свечения, приходящейся на один возбужденный атом, деленной на концентрацию гасящего газа. Наклон линии представляет собой отношение коэффициента скорости гашения добавочным газом и коэффициента скорости гашения невозбужденным кислородом. Коэффициент скорости гашения невозбужденным атомарным кислородом может быть получен путем деления коэффициента скорости гашения добавочным газом на наклон. Наконец, для того чтобы получить коэффициент скорости реакции Чепмена, нужно измеренный коэффициент пропорциональности, связывающий интенсивность свечения с квадратом концентрации кислорода, умножить на время жизни возбужденных атомов кислорода и на коэффициент скорости гашения невозбужденным атомарным кислородом.

Как это ни удивительно, но в нашей установке все происходило именно так, как мы и ожидали. Для гашения излучения возбужденных атомов кислорода были использованы разные газы, медленно реагирующие с кислородом и азотом, например закись азота, двуокись углерода и молекулярный кислород. Все эти гасящие газы косвенным образом определили одну и ту же величину коэффициента скорости гашения невозбужденными атомами кислорода. Комбинируя этот коэффициент либо с нашими оригинальными измерениями, связывающими интенсивность света с квадратом плотности атомарного кислорода, либо с измерениями, выполненными в нашей новой системе, мы обнаружили, что коэффициент скорости для реакции Чепмена совпадает с коэффициентом скорости, выведенным из прямых измерений интенсивности свечения ночного неба. Наконец, гипотеза Чепмена была подтверждена: три невозбужденных атома кислорода могут реагировать в верхней атмосфере с образованием молекулы и возбужденного атома кислорода, который может затем излучать свет с длиной волны λ 5577 Å.

Излучение атмосферы хранит еще много тайн. Однако в самом близком будущем другие химические процессы, возбуждающие излучение атмосферы, несомненно будут распознаны, а их скорости измерены. Излучение атмосферы служит для исследований по физике, химии и метеорологии. Например, перенос масс воздуха в излучающую область верхней атмосферы и из нее, возможно, является частью важной глобальной циркуляционной системы. Эту систему можно изучать, используя атомарный кислород в качестве «индикатора». В полярных областях Солнце по

нескольку месяцев находится под горизонтом и не может поэтому пополнять утечку возбужденных атомов кислорода, происходящую вследствие излучения и движения масс воздуха. Изучение в этих условиях концентрации возбужденных атомов кислорода может дать скорость воздушных масс, частью которых они являются.

Ультрафиолетовое излучение Солнца, являющееся источником излучения атмосферы, не достигает земной поверхности. Поэтому излучение атмосферы является полезным индикатором изменений в той компоненте солнечного излучения, которая не может быть измерена с Земли. Пересмотр данных по излучению атмосферы за последние 50 лет может обнаружить значительные флуктуации солнечного ультрафиолета. Поскольку, *однако, излучение атмосферы следует за солнечным возбуждением медленно*, то неясно, будут ли таким образом выявляться короткие солнечные возмущения.

Трудно предсказать, как в будущем будут использованы наши знания об излучении атмосферы. Но поскольку излучение отражает химическое состояние верхней атмосферы, оно не перестанет привлекать внимание до тех пор, пока человек будет пересекать границу между Землей и Космосом.