

В. И. КРАСОВСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ СВЕЧЕНИЯ НОЧНОГО НЕБА

(Представлено академиком Г. А. Шайном 27 I 1951)

В табл. 1 приводятся суммарные интенсивности линии каждой полосы гидроксила, обнаруженной или предсказываемой Мейнелом (1). За единицу интенсивности принята интенсивность линии 6300 Å. Значения интенсивностей, отмеченные звездочкой, взяты по Мейнелу; остальные вычислены из них по общеизвестной формуле Курта Шольца. Относительные интенсивности полос гидроксила, определенные по такому способу, уже опубликованы И. С. Шкловским (3). Интенсивность полосы 4—0 взята равной 4. Интенсивность этой полосы с R-ветвью, ослабленной атмосферным поглощением, оценена на основании того, что у других не ослабленных атмосферным поглощением полос гидроксила общая интенсивность полосы равна приблизительно учетверенной интенсивности R- или Q-ветви. Интенсивность полосы 3—0, приведенная в скобках, указана грубо ориентировочно на основании найденного нами распределения интенсивностей, по которому интенсивность на месте R-ветви этой полосы значительно слабее интенсивности на месте R-ветви полосы 6—2 (4).

Табл. 1 показывает, что наиболее интенсивный вращательно-колебательный спектр гидроксила в основном состоянии, наблюдаемый 10 I 1950 г., соответствовал переходам, начиная с 7-го колебательного уровня и ниже. Излучение, обвязанное переходам с 8-го и 9-го уровней, незначительно, вопреки предположениям Мейнела и следствиям озона-водородной гипотезы возбуждения гидроксила (5). Такое распределение интенсивностей свидетельствует об энергиях, возбуждающих гидроксил. Существенно также отметить, что расчет интенсивностей по методу Курта Шольца дает только приблизительные значения. Примером может служить полное отсутствие на снимках Мейнела полосы 7—2 (~ 6867 Å). По вычислениям вышеуказанным методом эта полоса

Уровень	Последовательность					Суммарная интенсивность излучения с данного уровня
	-1	-2	-3	-4	-5	
3	2720	631	(40)			3391
4	1605	568	79	4*		2256
5	1860	951	252	25*	3	3091
6	1410	930	256	42*	6	2644
7	1241	1059	400	89*	13	2802
8	226	226	105	32	6*	595
9	200	228	124	46	13*	611

Полная интенсивность излучения с 3-го по 9-й уровень в табличных единицах 15390 в эрг·см⁻²·сек⁻¹ 7,7

7,7

должна иметь интенсивность ~ 13 линий 6300 Å. При такой интенсивности отсутствие на снимках полосы 7—2 было бы непонятно.

По общепринятым до сего времени представлениям, атомарный кислород мог воссоединиться в молекулы только в результате тройных соударений при участии пары атомов или атома и молекулы кислорода. В результате последней комбинации образовывается озон, который затем, в бимолекулярной реакции с озоном или атомарным кислородом порождает молекулярный кислород. Можно указать еще один путь воссоединения атомарного кислорода в молекулы. Вначале при тройных соударениях образуется закись азота ⁽⁶⁾. Затем она вступает в бимолекулярную реакцию с закисью же азота или атомарным кислородом, продуктами которой являются нейтральные молекулы азота и возбужденные молекулы кислорода *. В конечном счете неважно, каким путем появляются молекулы кислорода. Существенно только, что они зарождаются в возбужденных состояниях.

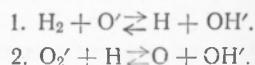
Таблица 2

Для дальнейшего необходимо знать возможные значения энергий возбуждения.

В табл. 2 сообщаются максимальные энергии, выделяющиеся при некоторых возможных реакциях. Следует помнить, что часть этой энергии может быть передана третьему телу, в том числе и атому кислорода. В среднем процесс рекомбинации молекул кислорода уравновешивается

в дневное время процессом их диссоциации солнечным излучением короче 1700 Å. Если принимать солнце за абсолютно черное тело с температурой 6000° K, то максимально возможная энергия, способная диссоциировать кислород, будет равняться 700 эрг · см⁻² · сек⁻¹. Суммарная энергия, идущая на возбуждение вновь образующихся молекул, должна быть меньше этой величины. Еще меньше должна быть энергия излучения неба в ночное время в какой-либо ограниченной области спектра.

Мы объяснили ** возбуждение гидроксила гашением метастабильных состояний молекулярного и атомарного кислорода ***. Вот возможные реакции гашения, значительно более эффективные, чем озono-водородная:



Энергии активации этих реакций незначительны, так как в них участвуют возбужденные молекулы и атомы, химическая активность которых является элементарным общеизвестным фактом ⁽⁶⁾. Реакции 1 и 2 обратимы. При обилии соударений с атомарным кислородом возбужденный гидроксил, не успевая излучить, вступает в реакцию, регенерируя возбужденные молекулы кислорода и атомарный водород. Такой процесс тем интенсивнее, чем сильнее возбуждение реагирующих частиц. Только при небольшом числе соударений, что возможно в очень высоких слоях

* Закись азота обнаружена в спектре поглощения земной атмосферы в инфракрасной области ^(7, 8). Излучение короче 2300 Å вызывает фотодиссоциацию N₂O на NO и N. В дальнейшем NO диссоциирует от излучения короче 1300 Å на азот и ионизованный кислород. Ряд авторов использует такой процесс для объяснения диссоциации азота и ионизации ионосферы без участия мощной солнечной радиации короче 900 Å ⁽⁹⁻¹¹⁾.

** На Всесоюзной конференции по астроспектроскопии в Симензе в августе 1950 г.

*** Для объяснения возбуждения гидроксила Бейтс и Никол ⁽⁵⁾ предложили реакцию O₃ + H \rightleftharpoons O₂ + OH'. Штрих здесь и в дальнейшем означает возбужденное состояние.

земной атмосферы, реакция 2 будет необратима из-за эффективного излучения гидроксила.

В табл. 3 приводятся данные конечного эффекта возбуждения гидроксила в результате гасящих реакций 1 и 2*. Возбужденные состояния молекулярного кислорода, регенерируемые обратной реакцией 2, в результате соударений постепенно уменьшают колебательное и электронное возбуждение. При последующих столкновениях с атомарным водородом регенерируется гидроксил на более низких колебательных уровнях. Такой механизм делает очевидным наблюдаемое сплошное возбуждение более низких уровней гидроксила. Предлагаемый нами процесс эффективного гашения возбужденных состояний кислорода не требует значительных концентраций водорода, необходимых согласно озono-водородной гипотезе.

Таблица 3

Первичная реакция	Возбужденная частица	Ее энергия в эв	Тип вторичной реакции	Энергия возбуждения в эв	Соответствующий колебательный уровень OH
$O + O + O \rightarrow O_2' + O(^1D)$	$O(^1D)$	2,0	1	1,95	4
	O_2'	3,1	2	2,4	6
$O + O + O \rightarrow O_2' + O(^1S)$	$O(^1S)$	4,2	1	4,15	>9
	O_2'	0,9	2	0,2	2
$O + O + M \rightarrow O_2' + M$	O_2'	5,1	2	4,4	>9
$O + O + O_2 \rightarrow O_2' + O_2'$	O_2'	2,55	2	1,85	4
$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2'$	O_2'	4,0	2	3,3	9
$N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2'$	O_2'	3,4	2	2,7	7

С. Ф. Родионов (2) определил, что слои земной атмосферы, порождающие инфракрасное излучение ночного неба, находятся на высоте 900 км. Это совершенно не согласуется с озono-водородной гипотезой возбуждения гидроксила. Предлагаемый нами механизм возбуждения может быть увязан, хотя пока чисто качественно, с результатом С. Ф. Родионова. Для этого принимаем, что закись азота образуется в большом количестве только в нижней зоне диссоциированного кислорода, но в результате вертикального перемешивания, например, по И. А. Хвостикову, из-за диффузии, она попадает и в более высокие области. По сравнению с озоном закись азота менее химически активна, особенно при низких температурах, которые, повидимому, имеют место в верхних слоях земной атмосферы в ночное время (13, 14). Таким образом, вполне вероятно длительное существование N_2O даже в самых высоких слоях. Образовавшаяся внизу в результате тройных столкновений закись азота вверху вступает в бимолекулярную реакцию с атомарным кислородом, создавая возбужденные молекулы кислорода. При их дальнейшем столкновении с атомами водорода будет появляться возбужденный гидроксил. Последний может излучать, если не испытает большого числа соударений и не вступит в обратную реакцию 2. Чтобы этот про-

* Небезынтересно отметить, что при исходном возбужденном состоянии $O(^1D)$, согласно реакции 1, наиболее высоким возбужденным уровнем гидроксила в основном состоянии будет 4-й колебательный уровень. В доступной в настоящее время для исследования области спектра такому возбуждению соответствуют полосы 3—0 ($\sim 9798 \text{ \AA}$) и 4—1 ($\sim 10298 \text{ \AA}$). Возможно, Р. Герман, Л. Герман и Д. Гози (12) уже обнаружили мощную вспышку аналогичного излучения у 9700 и 10300 \AA , отличного от наблюдавшегося нами и Мейнелом (1, 4).

цесс представлялся вероятным, полная энергия такого излучения гидроксила должна быть значительно ниже солнечной постоянной для излучения короче 1700 Å. Согласно данным табл. 1, полная мощность излучения гидроксила, повидимому, значительно меньше этой величины, тем более, если интенсивность, наблюдавшаяся Мейнелом 10 I 1950 г., была выше средней.

Таким образом, нет совершенно никаких оснований отказываться от общепринятого механизма возбуждения молекулярного и атомарного кислорода при тройных соударениях. Сильное гасящее действие водорода на возбужденный кислород только подтверждает, а не опровергает этот механизм. Излучение гидроксила является хорошим доказательством возбужденных состояний кислорода и отлично характеризует энергию возбуждения этих состояний*. Колебательно-вращательный спектр гидроксила не является единственно возможным в инфракрасной области спектра около 10000 Å.

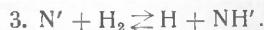
В заключение считаю необходимым поблагодарить акад. А. Н. Теренина, чл.-корр. АН СССР В. Н. Кондратьева и проф. Б. И. Степанова за советы и обсуждение затронутых выше вопросов.

Поступило
24 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. B. Meinel, Publ. Astron. Soc. Pac., **60**, 373 (1948); Astrophys. Journ., **111**, 555 (1950). ² С. Ф. Радионов, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 247 (1950).
³ И. С. Шкловский, ДАН, **75**, 371 и 789 (1950). ⁴ В. И. Красовский, ДАН, **66**, № 1 (1949); **70**, № 6 (1950); **73**, № 4 (1950); Изв. Крымск. обс., **5**, 100 (1950).
⁵ D. R. Bates and M. Nicolet, Publ. Astron. Soc. Pac., **62**, 106 (1950).
⁶ В. Н. Кондратьев, Acta Physicochim. USSR, **3**, 246 (1935); Элементарные химические процессы, 1936. ⁷ R. R. McMath, Phys. Rev., **78**, 65 (1950).
⁸ J. H. Shaw, ibid., **78**, 497 (1950). ⁹ M. Nicolet, Gassiot Committee Report, Phys. Soc., London, **36** (1948). ¹⁰ R. R. Wooly, Proc. Roy. Soc., **187**, 102, 403 (1946).
¹¹ D. R. Bates and M. Seaton, ibid., **63**, 129 (1950). ¹² R. Негман, L. Негман и J. Gauzit, Nature, **156**, 114 (1945). ¹³ S. L. Seaton, Phys. Rev., **71**, 557 (1947). ¹⁴ L. Veyard, Nature, **165**, 1012 (1950).

* По аналогии с реакцией 1 мыслима реакция



Теперь, после накопления дополнительного материала о свечении неба в инфракрасной области, вполне естественно ожидать около 10 000 Å, кроме излучения O₂ и OH, излучения NH. Вполне возможна и реакция



При исходном состоянии N (²P) может образоваться гидроксил примерно на 9-м колебательном уровне основного состояния, в случае же N (²D) на 5-м аналогичном уровне. Возможно также образование окиси азота в основном колебательном состоянии с последующим возникновением гидроксила. Не исключены и реакции возбужденных молекул азота и с атомами кислорода и водорода.