

В. И. КРАСОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ И ОКИСЛОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА НА СВЕЧЕНИЕ НОЧНОГО НЕБА

(Представлено академиком Г. А. Шайном 26 III 1951)

1. До сих пор доказательством присутствия паров воды у основания ионосферы являлись серебристые облака (1). В ионосфере непрерывно образуются возбужденные атомы и молекулы, создающие свечение ночного неба. Активный азот, состоящий из молекул и атомов азота в невозбужденном и возбужденном состояниях, как известно, в химическую реакцию с H_2O не вступает (2). Вследствие большой энергии активации возбужденные и тем более невозбужденные молекулы кислорода также не взаимодействуют с водяным паром. С ним реагируют только возбужденные атомы кислорода. В настоящее время хорошо изучена реакция



энергия активации которой равна $\sim 22-24$ ккал (3, 4). Атомарный кислород в состояниях 1D и 1S обладает энергией возбуждения, превосходящей энергию активации реакции (1). На основании этого H_2O должна быть рассматриваема как активнейший гаситель возбужденных метастабильных состояний атомарного кислорода. В итоге реакции (1) может образовываться гидроксил только в основном колебательном состоянии. Максимально возможное возбуждение гидроксила будет соответствовать второму колебательному уровню в случае $O(^1D)$ и девятому уровню при $O(^1S)$ *.

Водяной пар диссоциирует на OH и H только от излучения короче 1400 \AA (6). Такой процесс возможен на высотах, где содержание молекулярного кислорода, поглощающего указанное излучение, незначительно, т. е. заведомо в ионосфере. В результате реакции (1) водяной пар может распадаться на OH везде, где имеются возбужденные метастабильные атомы кислорода. При дальнейшей реакции OH с O или N будет появляться атомарный водород независимо от присутствия излучения короче 1400 \AA .

* Бейтс и Никол (5) допустили ошибку, считая, что реакция озона с водородом обеспечивает максимальное возбуждение гидроксила только до 9-го колебательного уровня. Эта ошибка произошла из-за неучета энергии активации озono-водородной реакции. Для осуществления этой реакции необходимо затратить дополнительную энергию, во всяком случае, не меньшую энергии активации. Но в этом случае общий выход энергии будет достаточен для возбуждения 10-го уровня. Гипотеза возбуждения гидроксила озono-водородной реакцией наталкивается на еще большие затруднения из-за найденной по спектру гидроксила низкой температуры светящихся слоев. При такой температуре энергия активации не может черпаться из запасов тепловой энергии атмосферы, и единственным возможным ее источником может быть только энергия возбуждения свежееобразующихся молекул озона. Но в этом случае неизбежно еще более высокое возбуждение гидроксила, чем до 10-го колебательного уровня.

Горящее действие водяного пара на возбужденный атомарный кислород, снижающее интенсивность известных эмиссий ночного неба у 6300 и 5577 Å, может быть использовано как критерий влажности высших слоев земной атмосферы. Совершенно очевидно, что такое гашение будет различным для излучений у 6300 и 5577 Å, так как последние локализованы на различных высотах (7), на которых состав атмосферы не сохраняется одинаковым. На основании вышеизложенного можно утверждать, что наиболее низко возникающее излучение 5577 Å может быть полностью погашено в зоне активного образования серебристых облаков. Изложенное свидетельствует, что свечение ночного неба является новым средством исследования и прогноза метеорологических условий.

2. Углекислый газ является неперменной составляющей земной атмосферы. Диссоциация CO_2 на CO и O наступает от излучения короче 1700 Å (6). Такой процесс может стать эффективным только на высотах, где содержание молекулярного кислорода, поглощающего такое излучение, незначительно и где, судя по недавно обнаруженному спектру гидроксила (8), несомненно присутствует атомарный водород. Окись углерода обнаружена по спектру поглощения земной атмосферы (9).

В настоящее время доказана высокая эффективность реакций



и



где M — третье тело, которым может быть любой атом или молекула верхних слоев земной атмосферы (6). Эти реакции, как известно, уже были использованы Вильдом для доказательства присутствия формальдегида H_2CO в атмосфере планеты Венеры (10). Хотя в атмосфере Земли и не приходится ожидать особого обилия формальдегида, как на Венере, тем не менее представляется вероятным обнаружение его спектроскопически. В 1946 г. при непосредственном исследовании излучения Солнца на высотах свыше 50 км, т. е. выше озоносферы, была обнаружена полоса поглощения неизвестного происхождения у 2850 Å (1, 11). Около этой длины волны как раз и располагается максимум поглощения альдегидов и кетонов — органических соединений, простейшим представителем которых является формальдегид (6).

В связи с этим небезынтересно попытаться обнаружить в излучении ночного неба эмиссию радикала HCO и формальдегида H_2CO . В столбцах 1 табл. 1 приводятся длины волн наиболее интенсивных участков ультрафиолетового излучения ночного неба в Å по Куперу (12). В столбцах 2 указана предполагаемая идентификация этого излучения по тому же источнику; без скобок указывается переход, приписываемый системе Герцберга молекулярного кислорода, в скобках — системе Вегарда — Каплана. В столбцах 3 указываются длины волн в Å всех наиболее интенсивных излучений формальдегида (13). В столбцах 4 указаны длины волн всех наиболее интенсивных полос Вайдиа А, а в столбцах 5 — полос Вайдиа В. Эти системы полос принадлежат радикалу HCO (13). Предполагаемые нами эмиссии H_2CO и HCO , идентифицируемые по Куперу как полосы Герцберга или Вегарда — Каплана, не являются характерными представителями этих систем полос, и новая идентификация не нарушает стройности оснований идентификации этих систем.

Формальдегид может быть активным стимулятором образования серебристых облаков. Как известно, в присутствии малейших следов влаги и паров формальдегида возникает туман (10). Формальдегид флуоресцирует в синей и ближней ультрафиолетовой области спектра

Таблица 1

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
3084	4—4	3089			3338	(3—11)				3546	2—6			
3144	3—4	3143			3347	(0—9, 6—13)				3552	4—7			
3164	5—5	3170			3372	2—5		3377	3359	3571				3569
3213	2—4				3386	4—6	3389			3595	(0—10)		3589	
3228	4—5				3424	(7—14, 4—12)				3622				
3263		3260			3453	3—6, 1—5				3634	1—6, 3—7			
3295	3—5	3295	3399		3483	5—7			3473	3653	5—8			
3318	5—6				3513	(8—15)		3503		3700				3698

от более коротковолнового излучения (¹³), поэтому он может быть ответствен за избыточную синеву сумеречного неба (¹).

3. Окислы азота, обнаруженные в земной атмосфере по спектру поглощения, не могут быть стабильными примесями приземных слоев. Обильные водяные осадки регулярно удаляют их, завершая тем самым цикл поглощения атмосферного азота. Однако присутствие окислов азота в верхних слоях, богатых активными атомами кислорода и азота, представляется неизбежным. Закись и окись азота в последнее время все чаще и чаще подозреваются в ответственности за диссоциацию азота и ионизацию ионосферы (¹⁴).

В лабораторных условиях хорошо изучена реакция



являющаяся по Гейдону наиболее примечательной для обнаружения атомарного кислорода посредством окиси азота (¹³). Возникновение NO_2 связано с характерным непрерывным свечением, начинающимся у 4000—5000 Å с увеличивающейся до 6500 Å интенсивностью.

Спектр ночного неба в видимой области спектра при малых разрешающей способности и дисперсии исследовался И. А. Хвостиковым, П. П. Феофиловым и Бибкоком, получившими сходные результаты (^{1,15}). Мы считаем необходимым отметить, что он совпадает со спектром свечения смеси NO и O и не может быть объяснен излучением звезд солнечного типа. Полная интенсивность такого сплошного видимого свечения превышает интенсивность зеленой линии 5577 Å не менее, чем на один порядок*. Излучение короче 3900 Å диссоциирует NO_2 на NO

* Можно попытаться объяснить непрерывный видимый спектр ночного неба разрешенными полосами гидроксила. Интенсивности этих полос, казалось бы, могли быть вычислены по методу Курта Шольца (¹⁸) по найденным Мейнелом интенсивностям полос гидроксила в ближней инфракрасной области спектра (⁸). Такой результат, однако, находится в резком противоречии с последними определениями Мейнела реальных интенсивностей некоторых из этих полос (⁸). Расчет в большинстве случаев показывает, что, в отличие от наблюдаемого, по мере увеличения глубины переходов получается более медленное уменьшение интенсивностей полос, связанных с одним и тем же исходным уровнем. Прогнозы, сделанные по методу Курта Шольца, могут отличаться от истинных почти на целый порядок, в особенности при низких исходных уровнях, что и делает их неубедительными (¹⁸). Однако в случае распространения этих прогнозов в видимую область спектра получаются заведомо преувеличенные интенсивности. Так как даже эти интенсивности не в состоянии объяснить высокую мощность непрерывного видимого свечения ночного неба, мы пренебрегаем его гидроксильным происхождением.

Как и вообще любой непрерывный спектр, при высокой разрешающей способности и дисперсии непрерывное излучение ночного неба и диффузные полосы не воспроизводятся. При таких исследованиях сохраняются только сильно сконцентрированные излучения вроде атомных или молекулярных линий. Об этом необходимо всегда помнить при исследовании свечения ночного неба в других областях спектра и не пренебрегать тем, что может оказаться весьма существенным для понимания процессов верхних слоев земной атмосферы.

и O (6). К исчезновению NO₂ приводит и ее эффективная реакция с атомарным кислородом (16):



Небезынтересно отметить, что Каплан воспроизвел в лаборатории условия, близкие к ионосферным, и получил диффузное излучение NO₂ (17). Кроме видимой области, отдельные полосы этого излучения были обнаружены даже в ближней инфракрасной области спектра до 9000 Å.

Окись азота, несомненно, в какой-то мере ответственна за ионизацию ионосферы. Представляется многообещающим дальнейшее исследование этого вопроса. После уточнения ряда величин интенсивность свечения NO₂ позволит в конечном счете вычислить концентрацию NO и затем степень ее ионизации. Свечение ночного неба представляет, таким образом, непосредственный интерес для изучения ионосферы в направлении, имеющем практическое значение.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Хвостиков, Свечение ночного неба, 1948. ² В. Н. Кондратьев, Элементарные химические процессы, 1936. ³ В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение реакций, 1944. ⁴ А. В. Налбандян, Кинетика реакций окисления, 1950. ⁵ D. Bates and M. Nicolet, *Pub. Astr. Soc. Pac.*, **62**, 106 (1950). ⁶ К. Бонгеффер и П. Гартек, Основы фотохимии, 1936. ⁷ J. Dufay, *Ann. Geophys.*, **3**, 282 (1947). ⁸ A. V. Meinel, *Astrophys. Journ.*, **111**, 555 (1950); **112**, 120 (1950). ⁹ M. Migeotte, *Physica*, **16**, 423 (1950). ¹⁰ Ф. Уипл, Земля, луна и планеты, 1948. ¹¹ W. A. Baum, *Phys. Rev.*, **70**, 781 (1946). ¹² P. Kuiper, *The Atmospheres of the Earth and Planets*, 1948. ¹³ А. Гейдон, Спектроскопия и теория горения, 1950. ¹⁴ В. И. Красовский, ДАН, **77**, № 3 (1951). ¹⁵ H. W. Vavsock, *Astrophys. Journ.*, **94**, 271 (1945). ¹⁶ Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, 1948. ¹⁷ J. Kaplan, *Phys. Rev.*, **78**, 82 (1950). ¹⁸ И. С. Шкловский, ДАН, **75**, № 6 (1950).