

В. И. КРАСОВСКИЙ и В. Т. ЛУКАШЕНЯ

К ВОПРОСУ ОБ ОТОЖДЕСТВЛЕНИИ СПЕКТРА НОЧНОГО НЕБА ОКОЛО 10 000 Å

(Представлено академиком Г. А. Шайном 20 VIII 1951)

1. Среди нескольких снимков спектра ночного неба около 10000 Å имеется 2—3 со многими новыми деталями и почернением на всех участках (дисперсия ~ 175 Å на мм, разрешающая способность до 5 Å) (1). Отдельные линии или полосы замечаются на значительном, но неравномерном фоне по небольшому контрасту, что затрудняет оценку их интенсивности. Разрешается ли указанный фон на отдельные детали или остается диффузным — неизвестно. Наибольшая интенсивность приходится на участок 10000—10300 Å. На основании многих снимков установлен также, кроме максимума, минимум интенсивности около 9800 Å.

На рис. 1 и 2 показаны репродукции расширенных спектров с различных негативов и длины волн отдельных линий в Å. Оптимальная фокусировка в случае рис. 2 приходится на более длинноволновую область, чем в случае рис. 1, хотя нарушение ее непрерывно возрастает за пределами 10450 Å. Рис. 2 составлен из двух отпечатков с негатива на фотобумагу. Верхний получен при избытке освещения, а нижний — при недостатке. В некоторых частях спектра относительное распределение интенсивностей, соответствующее случаям рис. 1 и 2, не совпадает. Длина волны 9712 Å относится к максимуму широкой диффузной полосы, примерно расположенной между 9500—9700 Å. На рис. 1 и 2 все отчетливые детали обозначены сносками, но на подлинных негативах можно подозревать некоторые другие, почти сливающиеся с фоном. В средней части диаграммы рис. 3 показаны некоторые детали спектра ночного неба в шкале см^{-1} . Их обозначения указывают ширину и отчетливость. Пары линий с заштрихованными промежутками, возможно, являются единым образованием, так как различаются раздельно с большим трудом.

В верхней части диаграмм рис. 3 указаны некоторые характерные места колебательно-вращательных полос гидроксила в основном состоянии по материалам Мейнела (2). Отмеченные линии *R*- и *P*-ветвей соответствуют воображаемому состоянию $^1\Pi$. Места истинных наиболее интенсивных *p*-линий $\text{OH} (^2\Pi_{3/2})$ находятся с длинноволновой стороны отметок (\sim на 10 см^{-1}). Пока удовлетворительное совпадение, повидимому, имеется только для полос 4—1 и 9—5, но и оно заставляет желать лучшего. Совершенно неудовлетворительно отождествление полосы 3—0. Так например, отсутствует ее обязательная интенсивная *Q*-ветвь. Многие детали спектра ночного неба и расхождения в длинах волн остаются необъясненными.

Интенсивность Q -ветви у известных ранее полос ОН по Мейнелу (²) приблизительно равна $1/4$ интенсивности всей полосы. Если линию 10288 Å принять за Q -ветвь полосы 4—1, а линию 10013 Å — за Q -ветвь полосы 9—5, то суммарная интенсивность двух указанных ветвей вместо $1/4$ окажется приблизительно равной не более $1/10$ полной интенсивности излучения на месте полос ОН 4—1 и 9—5. Повидимому, на эти полосы накладывается излучение, не связанное с гидроксилом. Интенсивность полосы ОН 3—0, скорее всего, существенно меньше интенсивности полос 4—1 и 9—5 и не превосходит интенсивности фона.

В нижней части диаграммы рис. 3 указаны некоторые предполагаемые места колебательно-вращательных полос молекулы NH*.

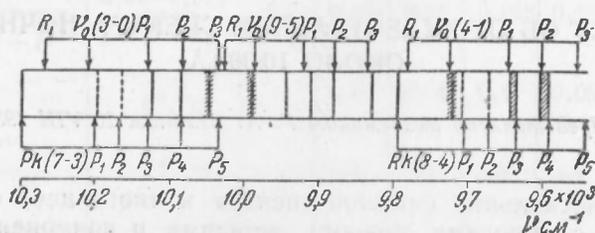


Рис. 3

Предполагается, что вращательная постоянная этой молекулы близка средней величине таких же постоянных СН и ОН, т. е. $V_l = 16,66 \text{ см}^{-1}$. Значение α_l взято по Герцбергу равным $0,64 \text{ см}^{-1}$. За ориентировочные колебательные постоянные NH вначале были приняты средние значения аналогичных постоянных СН и ОН, т. е. $\omega_l = 3280 \text{ см}^{-1}$, $\omega_l \chi_l = 64,4 \text{ см}^{-1}$, а $\omega_l y_l$ приравнена произвольно — $0,02 \text{ см}^{-1}$ (у ОН по Мейнелу $\omega_l y_l = -0,235 \text{ см}^{-1}$). Приблизительное расположение нулевых линий полос NH (³Σ): 9—5 λ 10967 Å, 8—4 λ 10345 Å, 7—3 λ 9794 Å, 6—2 λ 9302 Å, 5—1 λ 8861 Å и 4—0 λ 8464 Å. Характерные места каждой полосы NH, соответствующие таким расположениям, были нанесены на отдельные чертежи в масштабе диаграммы рис. 1 и перемещением вдоль последней приведены в более или менее удовлетворительное совпадение с линиями и полосами спектра ночного неба. В таком положении они запечатлены на нашем рисунке. Смещение нулевых линий в коротковолновую область против первоначального положения составило 22 см^{-1} для полосы 7—3 и 63 см^{-1} для полосы 8—4. Однако новым местам нулевых линий соответствуют $\omega_l, \omega_l \chi_l$ и $\omega_l y_l$, лишь незначительно отличающиеся от средних значений аналогичных постоянных СН и ОН. Как возможно, но обязательно требующее проверки и более веского доказательства отождествление некоторых деталей спектра ночного неба у 10000 Å как колебательно-вращательных полос NH (³Σ), повидимому, не менее удовлетворительно, чем отождествление других деталей его как колебательно-вращательных полос ОН (²Π). Полоса 9650—9750 Å может быть объяснена R -ветвью полосы NH 7—3 только частично в длинноволновой части.

2. Одним из нас выдвинуты частично уже опубликованные соображения о механизме возбуждения ночного неба (¹). Прежние объяснения этого излучения, как и новые, основывались на различных химических реакциях. Раньше, однако, предполагалось, что вновь образовавшиеся продукты химически стабильны и поэтому теряют возбуждение лишь

* У NH основное состояние — ³Σ. Линии P ветвей ее полос — не разрешаемые нашими средствами триплеты. В отличие от ОН (²Π) полосы NH (³Σ) содержат все линии, начиная с $m = 1$, но Q -ветвь в них отсутствует. Через R_k обозначается кант R -ветви с красным оттенением (³, ⁴).

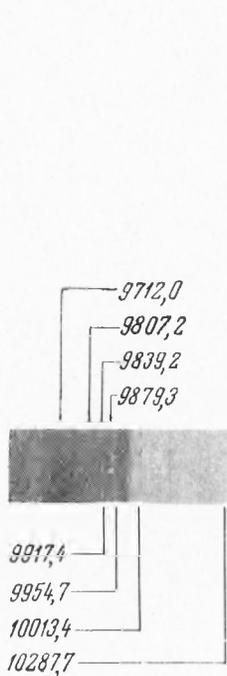


Рис. 1

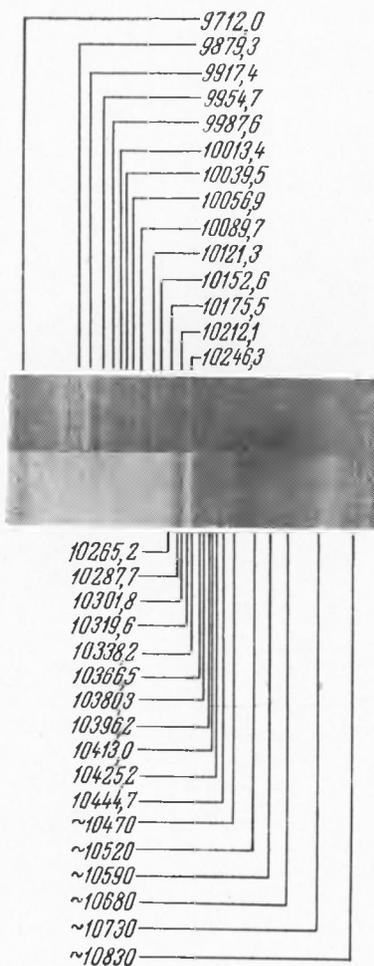


Рис. 2

через излучение или при многократных соударениях. В новой точке зрения существенно утверждение, что атомы и молекулы, появляющиеся в возбужденном метастабильном или близком к нему состоянии, настолько химически активны, что в большинстве случаев исчезают, вступая в реакцию с невозбужденными атомами или молекулами, и не успевают излучить или потерять при столкновениях значительной части возбуждения. Вновь образующиеся возбужденные продукты постигает такая же участь. Появляется большое число разнообразных быстро исчезающих и опять появляющихся соединений. Непрерывные превращения продолжаются, пока энергия возбуждения не отделится от продуктов реакций посредством излучения. Неизбежность такого процесса ясна из сопоставления времени существования метастабильных состояний, времени сохранения возбуждения при соударениях и времени между очередными реакциями, в которые вступают атомы и молекулы с возбуждением, превышающим энергию активации. Возможные возбужденные состояния элементов земной атмосферы имеют длительность существования, как правило, больше 0,1 сек. ⁽⁵⁾. При соударениях практически передается лишь один колебательный квант, соответствующий переходу между соседними уровнями, с вероятностью 10^{-3} — 10^{-4} ⁽⁶⁾. С другой стороны, вероятность реакции с участием возбужденного продукта оценивается величиной порядка 0,1 ⁽⁷⁾. Наиболее характерные черты свечения ночного неба определяются более вероятными и химически устойчивыми метастабильными состояниями атомов и молекул*.

Первичное возбуждение связано только с тройными соударениями. В результате их образуются молекулы O_2^* , NO^* , N_2^* , O_3^* и N_2O^* , которые обязательно возбуждены, что обозначается здесь и в дальнейшем штрихом. В табл. 1 приведены для иллюстрации лишь некоторые возможные реакции между атомами и молекулами в основном состоянии. Звездочка впереди исходных продуктов означает, что знак первичного возбуждения может принадлежать любому из них. Там же цифры в скобках показывают приблизительную энергию активации данной реакции в килокалориях на моль. Возбужденный продукт инертен в реакции с невозбужденным, если его энергия не превышает энергии активации, и, наоборот, быстро исчезает, вступая в реакцию при возбуждении, превосходящем указанную величину. В реакциях первых двух колонок энергия возбуждения всегда перераспределяется между конечными продуктами, причем, в отличие от простых соударений, осуществляется передача колебательной энергии в размерах, превосходящих разность энергий двух соседних уровней. Следствие указанного процесса — эффективное исчезновение возбужденных состояний с энергией, превышающей энергию активации, и накопление их с энергией, меньшей этого значения. Само собою разумеется, что O_3^* и N_2O^* постигает участь O_2^* и N_2^* с той лишь разницей, что энергия активаций всех экзотермических реакций с участием O_3 и N_2O незначительна (порядка энергии первых колебательных уровней основного состояния O_3 и N_2O), что создает условия для быстрого эффективного исчезновения всех возбужденных молекул O_3^* и N_2O^* . В результате реакций

* При времени существования возбужденных молекул и атомов, равном промежуткам между несколькими столкновениями, сомнительно полное термодинамическое равновесие возбужденных частиц с окружающей средой. По Мейнелу ⁽²⁾, у ОН температура, определенная по соотношению интенсивностей дублетов, равна 172° К, а вращательная 260° К. Вращательная и кинетическая температура в этих условиях не может отображать точно температуру окружающей среды. Пока неясно, какво распределение возбуждения между всеми степенями свободы молекул в момент их образования, невозможно и судить, разогреваются или охлаждаются вновь образовавшиеся молекулы, т. е. указать, выше или ниже температура среды, чем вращательная или кинетическая у излучающих молекул.

первых двух колонок может образоваться только небольшое количество стабильных молекул O_3 и N_2O в невозбужденном состоянии. В этих условиях малочисленные атомы водорода скорее вступают в реакцию с многочисленными возбужденными молекулами O_2' , NO' и N_2' , чем с малочисленными O_3 и N_2O .

Таблица 1

Дробление энергии возбуждения на основе		Основное излучение энергии возбуждения	Побочное излучение энергии возбуждения
O_2	N_2O		
$(95) O_2' + O_2 \rightarrow O_3' + O$ $O_2' + O_2' \rightarrow O_3' + O$ $* O_3' + N_2 \rightarrow N_2O' + O_2'$ $* O_3' + NO \rightarrow O_2' + NO_2'$ $*(130) NO' + O_2 \rightarrow O_3' + N$ $NO' + O_2' \rightarrow O_3' + N$	$(80) O_2' + N_2 \rightarrow N_2O' + O$ $N_2' + O_2' \rightarrow N_2O' + O$ $* N_2O' + O_2 \rightarrow N_2' + O_3'$ $* N_2O' + NO \rightarrow N_2' + NO_2'$ $*(120) NO' + N_2 \rightarrow N_2O' +$ $NO' + N_2' \rightarrow N_2O' +$ $+ N (^2D)$	$O_2' + N \rightleftharpoons NO' + O$ $NO' + N \rightleftharpoons N_2' + O$	$O_2' + H \rightleftharpoons OH + O$ $NO' + N$ $OH' + N$ $+ H$ $NH' + O$ $(10) NH' +$ $+ N \rightleftharpoons N_2' + H$

В табл. 1 подчеркнуты все возбужденные молекулы, которые наиболее эффективны в отношении переизлучения энергии возбуждения в виде колебательно-вращательных спектров. Молекула NO' , повидимому, является эффективным излучателем энергии ночного неба, в основном, связанной с возбужденными молекулами O_2' . К сожалению, NO' мало ангармонична. Ее наиболее интенсивное излучение заполняет область спектра, недоступную средствам современного исследования. Коротковолновое излучение гидридов легко обнаруживается лишь благодаря большой ангармоничности OH и NH . Возбужденные молекулы кислорода перестают быть инертными по отношению к невозбужденным молекулам O_2 при энергиях возбуждения свыше 95 килокалорий на моль. Предельное возбуждение гидридов определяется этой величиной, независимо, происходит ли оно непосредственно от O_2 или же от связанных с нею NO' и N_2' . Так, в случае OH в основном состоянии наивысшим возбужденным является 9-й (или 10-й) колебательный уровень. Молекулы кислорода становятся инертными по отношению к невозбужденным молекулам азота при энергиях возбуждения меньше 80 килокалорий на моль. Такому возбуждению O_2 соответствует, например, возбуждение OH в основном состоянии, начиная от 7-го колебательного уровня и ниже. Как уже отмечалось, наиболее интенсивное излучение гидроксила, наблюдаемое Мейнелом⁽²⁾, повидимому, было связано только с этими более низкими уровнями⁽¹⁾.

Выражаем благодарность проф. Б. И. Степанову за советы и обсуждение различных затронутых выше вопросов.

Крымская астрофизическая обсерватория
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Красовский, ДАН, 66, № 1 (1949); 70, № 6 (1950); 72, № 4 (1950); 77, № 3 (1951); 78, № 4 (1951); 79, № 2 (1951); Изв. Крым. обсерв., 5, 100 (1950).
² А. В. Meinel, Astrophys. Journ., 111, 555 (1950); 112, 120 (1950). ³ А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, 1949. ⁴ Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, 1949. ⁵ И. А. Хвостиков, Свечение ночного неба, 1948. ⁶ В. Н. Кондратьев, УФН, 14, 982 (1934). ⁷ С. Глестон, К. Лейдлер и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, 1948.