Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ГЕОФИЗИКА

В. И. КРАСОВСКИЙ

О КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИЛА В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ

(Представлено академиком Г. А. Гамбурцевым 21 V 1954)

В настоящее время существует два варианта объяснений вращательно-колебательных полос гидроксила в излучении верхней атмосферы. В одном из них ([1, 2]) колебательно-возбужденный гидроксил рассматривается как продукт реакции молекул озона с атомами водорода, в другом ([4–8]) принимают, что он обязан реакции атомов водорода со свежеобразующимися колебательно-возбужденными молекулами кислорода, которые появляются в процессе рекомбинации, уравновешивающем диссоциацию.

Мейнел ([11]), принимая слишком большую концентрацию гидроксила в верхней атмосфере, предсказывал самообращение в эмиссионных полосах гидроксила. Основываясь на отсутствии в спектре поглощения земной атмосферы полос гидроксила как в дневное, так и в ночное время, И. С. Шкловский, однако, показал, что в столбе земной атмосферы с основанием в 1 см^2 не может содержаться более $10^{11} - 10^{12}$ молекул гидроксила ([2, 3]). Но концентрацию гидроксила возможно оценить также из уравнения, характеризующего скорость реакций его разрушения. Наиболее интенсивно невозбужденный гидроксил вступает в реакцию с атомарным кислородом и водородом:

$$OH + O \rightarrow O_2 + H; \qquad (1)$$

$$OH + H \rightarrow H_2 + O. \qquad (2)$$

Так как концентрация водорода в верхней атмосфере невелика, вторая реакция несущественна. Скорость реакции (1) определяется как

$$[OH]_h \cdot [O] \cdot k = n, \qquad (3)$$

где k—по Бейтсу и Николе ([1]) равняется $1{,}5 \cdot 10^{-11} T^{1/2} \cdot \exp(-3/RT)$ см$^{-3}\cdot$сек$^{-1}$, n — число разрушающихся молекул гидроксила в см$^{-3}\cdot$сек$^{-1}$. Согласно последним исследованиям, подтвержденным прямым экспериментом ([14]), на высотах 60—80 км концентрация атомарного кислорода в дневное время более или менее постоянна ($\sim 10^{11}$ атомов кислорода в 1 см^3). При таком условии возможно перейти от концентраций в единице объема к суммарному содержанию гидроксила $\Sigma[OH]_h$ в столбе атмосферы с основанием 1 см^2

$$\sum \{[OH]_h \cdot [O] \cdot k\} = \sum n, \qquad (4)$$

но так как [O] и k постоянны,

$$\sum [OH]_h = \frac{\Sigma n}{[O] \cdot k}. \qquad (5)$$

Значение величины n может быть оценено, если положить, что число вновь образующихся и разрушающихся молекул гидроксила равно (это неизбежное условие равновесия), а число вновь образующихся молекул гидроксила в основном колебательно-возбужденном состоянии больше числа квантов n_1, излучаемых в верхней атмосфере при переходах, например, с 4-го колебательного уровня гидроксила. Согласно оценке, сделанной в ([1], [4]), это значение не меньше 10^{11} квантов в секунду в столбе атмосферы с основанием 1 см^2. Число вновь образующихся нейтральных молекул гидроксила всегда больше n_1, так как возбужденные молекулы могут дезактивироваться без излучения или без обязательного прохождения через 4-й уровень. Следовательно, можно считать, что

$$\sum [OH]_h > \frac{\Sigma n_1}{[O] \cdot k}. \tag{6}$$

Температура среды, в которой возникает гидроксильное излучение, может быть оценена по вращательной температуре гидроксила (260 °K) ([11]). В этом случае k будет иметь значение, близкое 10^{-12} см$^3 \cdot$ сек$^{-1}$. Таким образом, в дневных условиях число молекул гидроксила в столбе атмосферы с основанием 1 см^2 должно быть больше 10^{12}. В ночных условиях оно должно неизбежно увеличиться, так как концентрация атомарного кислорода уменьшается вследствие образования озона при тройных соударениях с молекулами кислорода. Подтвердим такое заключение примером.

Скорость реакции

$$O_3 + O + M \rightarrow O_3 + M \tag{7}$$

определяется как ([12])

$$[O][O_2][M]\, k_0 = n_0; \tag{8}$$

$k_0 = 9{,}6 \cdot 10^{-34}\, T^{1/2}$ см$^6 \cdot$ сек$^{-1}$. Воспользовавшись наиболее вероятными в настоящее время для верхней атмосферы значениями T, [O], [O_2] и [M] ([M] — общая концентрация молекул и атомов), найдем, что образовавшиеся днем в результате фотодиссоциации жестким ультрафиолетом атомы кислорода практически исчезнут наполовину примерно за 0,5; 5 сек. и 10 мин. на высотах 60, 70 и 80 км, соответственно. Из выражения (3) для приемлемых значений [OH] и n следует также, что время установления равновесной концентрации гидроксила гораздо меньше времени пребывания земной атмосферы в неосвещенном состоянии ночью. Из вышеизложенного ясно, что гидроксильное излучение ночного неба не может зарождаться в области высот от 60 до 80 км ([9]). В противном случае в поглощении земной атмосферы в дневное и ночное время должны были бы присутствовать полосы гидроксила, в действительности отсутствующие. Но в таком случае гидроксильное излучение весьма трудно объяснять озоно-водородной реакцией.

Если гидроксильное излучение зарождается на высотах, превосходящих 80 км, его появление окажется возможным только там, где концентрация атомарного кислорода будет достаточной, чтобы не допустить более 10^{12} молекул нейтрального гидроксила в столбе атмосферы с основанием в 1 см^2. На основании (3) можно написать, что в этом случае

$$[O] > \frac{n_1}{[OH] \cdot k}. \tag{9}$$

Если предположить, что гидроксильное излучение создается слоем толщиной в 10^6 см, где n_1 приблизительно равно 10^5 квантов$\cdot$см$^{-3}\cdot$сек$^{-1}$, а [OH] $\sim 10^6$ атомов гидроксила в 1 см^3, найдем, что необходимая

концентрация O должна превышать 10^{11} атомов в 1 $см^3$, что возможно только в области наиболее эффективной диссоциации и рекомбинации кислорода — на высоте около 100 км ([10],[13]). Если бы гидроксильное излучение зарождалось вне этой зоны (ниже или выше ее), где концентрация O невелика, то в спектре поглощения земной атмосферы были бы неизбежны полосы гидроксила. Локализация обеспечивающих незначительную концентрацию условий на высоте около 100 км служит лишним свидетельством в пользу кислородно-водородной гипотезы гидроксильного излучения ночного неба. Именно на эту высоту, где имеют место наиболее интенсивные процессы диссоциации и рекомбинации, приходится и максимальная концентрация вновь образующихся колебательно-возбужденных молекул кислорода.

Геофизический институт
Академии наук СССР

Поступило
18 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Bates, M. Nicolet, J. Geophys. Res., **55**, 301 (1950). [2] И. С. Шкловский, Изв. Крымск. обс., **7**, 34 (1951). [3] W. J. Adams, Aph. J., **109**, 354 (1949). [4] В. И. Красовский, ДАН, **77**, 395 (1951). [5] В. И. Красовский, ДАН, **80**, 735 (1951). [6] В. И. Красовский, УФН, **47**, 493 (1952). [7] В. И. Красовский, УФН, **54**, 469 (1954). [8] В. И. Красовский, ДАН, **88**, 669 (1951). [9] F. E. Roach, H. Pettit, D. R. Williams, J. Geophys. Res., **55**, 183 (1950). [10] P. Berthier, C. R., **237**, 928 (1953). [11] A. B. Meinel, Aph. J., **112**, 120 (1950). [12] А. Б. Налбадян и др., Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, 1950, стр. 50. [13] S. R. Mitra, The Upper Atmosphere, 1952. [14] F. S. Johnson, J. D. Purcell et al., J. Geophys. Res., **57**, 157 (1952).