

УДК 551.51 : 541.14 : 533.7

**НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В АТМОСФЕРЕ \***

*П. Хартек и Р. Ривс*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	882
2. Реакции рекомбинации . . . . .	883
3. Бимолекулярные реакции . . . . .	886
4. Ионные реакции . . . . .	890
5. Реакции возбужденных молекул . . . . .	893

**1. Введение**

Одннадцать лет тому назад одним из авторов этой работы была опубликована статья<sup>1</sup> по химии и фотохимии земной атмосферы. Тогда еще эту область науки можно было ясно изложить в сравнительно небольшой статье. Тем временем это научное направление приобрело большое значение и так расширилось, как едва ли какое-нибудь другое. Отдельные специальные области, например, вопрос аномального распределения трития в атмосфере<sup>2</sup>, развиваются самостоятельными путями. В этой статье мы ограничимся рассмотрением лишь важнейших реакций в «хемосфере».

Существуют две возможности исследования хемосферы. Прямой метод заключается в проведении измерений при помощи ракет с приборами, запускаемых в соответствующие слои воздуха. При помощи других методов пытаются имитировать в лаборатории условия, существующие в верхних слоях атмосферы. Применение больших ракет, очевидно, очень дорого, однако избежать его нельзя, когда хотят получить точные сведения об условиях в верхних слоях атмосферы, например, какие существуют виды положительных или отрицательных ионов или какое излучение испускается Солнцем и поглощается в верхних слоях атмосферы.

Если знать на основании опытов с применением ракет проникающее в верхние слои атмосферы излучение в близкой и далекой ультрафиолетовой области и его первоначальную интенсивность, то представляется возможным имитировать и исследовать протекающие там реакции в лабораторных условиях. При этом следует принять во внимание то, что хемосфера начинается приблизительно с 90—100 км высоты, и важнейшие ионные реакции протекают в области, лежащей еще выше. На высоте 100 км существует давление всего лишь в  $10^{-3}$  мм рт. ст.; на высоте, где протекают чаще всего ионные реакции, давление еще меньше на несколько порядков. Так как средняя длина свободного пробега частицы при давлении в  $10^{-3}$  мм рт. ст. составляет 6 см, то, по-видимому, нельзя проводить простые лабораторные эксперименты в тех же ус-

\* P. Harteck, R. Reeves, *Angew. Chem.*, **74**, 1 (1962); Перев. с нем. А. А. Позднякова.

ловиях, какие существуют в верхних слоях атмосферы. Хемосфера в некотором смысле является гигантским безстеночным реакционным со- судом. Если использовать в лабораторных опытах аппаратуру обычных размеров, то при давлении в  $10^{-3}$  мм рт. ст. или меньше будут преоб- ладать стеночные реакции. Поэтому эксперименты, при помощи кото- рых хотят воспроизвести протекающие в хемосфере реакции, проводят обычно при гораздо более высоком давлении, порядка 1 мм рт. ст. В этих условиях двойные столкновения осуществляются приблизитель- но в 1000 раз чаще, чем в хемосфере; кинетику многих таких быстрых реакций можно легко и непосредственно измерять. В хемосфере сред- няя продолжительность жизни атомов, которые рекомбинируются вследствие тройного столкновения, имеет порядок дней и недель. При давлении в 1 мм рт. ст. она уменьшается до секунды и меньше, так что за этими реакциями можно следить достаточно легко. Следовательно, многие протекающие в хемосфере реакции можно воспроизвести в ла- боратории при более высоких давлениях и результаты экстраполиро- вать на область низких давлений, существующих в хемосфере.

В верхних слоях атмосферы происходят также реакции, которые трудно воспроизвести в лабораторных условиях. Было показано<sup>3</sup>, что молекулы, образовавшиеся вследствие тройного столкновения, облада- ют вначале высокой колебательной энергией или находятся в возбуж- денном состоянии. При очень низком давлении эти молекулы теряют энергию возбуждения преимущественно за счет эмиссии световых лу- чей. В лабораторных условиях это излучение не всегда можно наблю- дать, так как возбужденные молекулы часто дезактивируются при столкновении с другими частицами, не испуская излучения.

Наряду с рекомбинацией ионов, в верхних слоях атмосферы проте- кает еще два вида ионных реакций с большим поперечным сечением. С одной стороны, может произойти передача заряда, если положитель- ный ион с высоким ионизационным потенциалом сталкивается с молекулой, которая обладает меньшим ионизационным потенциалом. С другой сто- роны, могут происходить и химические реакции иона с нейтральной части- цей. В некоторых случаях одинаковые частицы могут реагировать по обо- им типам реакций. Абсолютная скорость этих реакций до сих пор недоста- точно известна, а в некоторых важных случаях даже не знают их поря- док. Условия таких реакций, протекающих в верхних слоях атмосферы, можно воспроизвести в лаборатории лишь с большим трудом.

## 2. Реакции рекомбинации

Все виды частиц, существующие в хемосфере, диссоциированы и ионизированы под действием УФ излучения Солнца. Наиболее важным фотохимическим процессом в верхних слоях атмосферы является про- цесс диссоциации молекулы кислорода на атомы. На высоте свыше 100 км кислород находится большей частью в атомарном состоянии. Поэтому наиболее частой реакцией рекомбинации в верхних слоях ат- мосферы является рекомбинация атомов кислорода, происходящая пу- тем тройного столкновения:



Ниже 90 км, где молекул кислорода намного больше, чем атомов кислорода, рекомбинация последних протекает преимущественно по реакции:



После образования  $O_3$  может следовать реакция



Сравнительно большая часть озона, кроме того, расходуется в реакции



как это можно заключить из эмиссии OH-полос

ТАБЛИЦА 1

Рекомбинация тройного столкновения ( $M$ —третья сталкивающаяся частица)

Реакции	$k$ [см <sup>6</sup> ·частиц <sup>-2</sup> ·сек <sup>-1</sup> ]	$k$ [см <sup>6</sup> /моль <sup>-2</sup> ·сек <sup>-1</sup> ]	$F_A$ [ккал/моль]	Ссылки на литературу	Примечание
(1) $O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$2,7 \cdot 10^{-33}$ $2,2 \cdot 10^{-33}$ $1 \cdot 10^{-33}$	$1,0 \cdot 10^{15}$ $8 \cdot 10^{14}$ $4 \cdot 10^{14}$		6 7 8	300°K Исследование с ударными волнами, высокая температура
	$6 \cdot 10^{-34}$ $8,8 \cdot 10^{-33}$	$2 \cdot 10^{14}$ $3,2 \cdot 10^{15}$		9 10	350°K 300°K
(2) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$4,5 \cdot 10^{-34}$ $6 \cdot 10^{-34}$ $4,2 \cdot 10^{-34}$ $5,5 \cdot 10^{-34}$ $1,7 \cdot 10^{-32}$	$1,6 \cdot 10^{14}$ $2,2 \cdot 10^{14}$ $1,55 \cdot 10^{14}$ $2,0 \cdot 10^{14}$ $6,2 \cdot 10^{15}$	$-0,60$ $+0,3$	4 11 12 13 14	300°K, $M = O_3$ 300°K, $M = O_2$ 300°K, $M = O_3$ 300°K, $M = O_2$ 300°K
(3) $N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$1,7 \cdot 10^{-32}$ $0,74 \cdot 10^{-32}$	$6,0 \cdot 10^{15}$ $2,7 \cdot 10^{15}$		15 16,17	300°K (200—450°K)
(4) $O + N + M \rightarrow NO + M$	$5 \cdot 10^{-33}$	$1,8 \cdot 10^{15}$		18	$\pm 50\%^*$
(5) $NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	$6 \cdot 10^{-32}$ $7,6 \cdot 10^{-32}$ $5,0 \cdot 10^{-32}$	$2,2 \cdot 10^{16}$ $2,8 \cdot 10^{16}$ $1,8 \cdot 10^{16}$		19 20 21	300°K 300°K 300°K

\* Лучшие результаты до сих пор не известны.

Константы скоростей этих реакций в настящее время довольно хорошо известны. Реакция рекомбинации (1), по нашим измерениям, имеет константу скорости  $3 \cdot 10^{-33}$  см<sup>6</sup>·частиц<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>; она значительно больше, чем константа скорости образования озона (реакция 2).

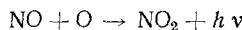
Для реакции (13) до недавнего времени энергия активации была принята равной 6 ккал/моль. Это значение было определено на основании исследования термического разложения озона<sup>4</sup>. Новые прямые опыты с атомарным кислородом дали значение  $\sim 3$  ккал/моль<sup>5</sup>. Поэтому скорость реакции имеет более высокое значение, чем ранее принятное, особенно для области низких температур в верхних слоях атмосферы\*. Проблема образования и реакций озона сама по себе представляет особую область науки, которую здесь нет необходимости детально рассматривать.

\* Прямое определение энергии активации путем реакции  $O_3 + O \rightarrow 2O_2$  довольно затруднительно, так как система практически не должна содержать атомов водорода. В присутствии атомов водорода происходит каталитическая рекомбинация по реакции (12) ( $O_3 + H \rightarrow O_2 + OH$ ) и (18) ( $OH + O \rightarrow O_2 + H$ ). Отношение атомов водорода к атомам кислорода должно быть меньше  $10^{-3}$ , чего очень трудно достичь с применением обычной техники.

Константы скорости для реакций тройного столкновения представлены в табл. 1. Хотя отдельные значения часто определялись различными методами, они совпадают вплоть до фактора 2 и меньше. Следует указать, что вывод о преимущественном существовании кислорода в виде атомов на высоте более, чем 100 км, делается на основании следующего:

1. Эксперименты с ракетами показали, что атмосфера на высоте более 100 км практически полностью проницаема для света в области длин волн 1450 Å. Это возможно лишь в том случае, если  $O_2$  значительно диссоциирован на атомы<sup>22</sup>.

2. В одном опыте при помощи ракеты на высоте около 100 км выбрасывалась  $NO^{23}$ . Наблюдаемое свечение можно объяснить лишь реакцией с атомами кислорода.



Так как скорость реакции (1) известна, а интенсивность УФ-света, за счет которого происходит диссоциация  $O_2$  ( $\lambda < 1800 \text{ \AA}$ ), составляет приблизительно  $10^{13}$  квантов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ , то можно вычислить<sup>24</sup> нижнюю границу атмосферы, где кислород преимущественно диссоциирован. При этом пренебрегают конвекцией и диффузией в переходной области, а также эффектом, вызванным поглощением длинноволнового излучения.

Расчет проводится по уравнению:

$$\Sigma h\nu_{abc} = \int_{H_0}^{\infty} ke^{-3MgH/RT} dH = \Sigma \text{ рекомбинаций}$$

где  $\Sigma h\nu_{abc}$  — число световых квантов, адсорбированных на  $\text{см}^2$  в сек, за счет которых происходит диссоциация кислорода;  $H_0$  — высота, начиная с которой кислород уже преимущественно диссоциирован;  $M$  — средний молекулярный вес;  $g$  — сила земного притяжения.

При использовании значения константы скорости рекомбинации  $3 \cdot 10^{-33}$  и вышеупомянутых упрощений расчет показывает, что днем при давлении вплоть до  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. (что соответствует высоте приблизительно 95 км)  $O_2$  должен быть диссоциирован.

Благодаря излучению Солнца азот также диссоциирован на атомы. Оценка постоянной концентрации атомов азота в атмосфере до сих пор затруднительна. Роль ионных реакций в этом случае будет еще рассмотрена. По спектру поглощения  $N_2$  и  $O_2$  и распределению интенсивности проникающего УФ-излучения можно грубо оценить верхний предел для числа первично возникающих атомов азота, составляющий приблизительно 1% от образующихся атомов кислорода. Атомы азота могут рекомбинироваться за счет тройного столкновения с атомами кислорода по реакции:



Кроме того, они могут реагировать с  $O_2$  по реакции двойного столкновения:



На рис. 1 представлена зависимость средней продолжительности жизни атомов азота (только при учете реакций с  $O_2$ ) от температуры и концентрации частиц  $O_2$ . Очень быстро протекают также реакции между атомами азота и  $NO$  (реакция 7 в табл. 2). В этой реакции расхо-

дается примерно такое же количество атомов азота, как и в реакции (6). Постоянная концентрация атомов азота на высоте свыше 100 км до настоящего времени непосредственно не измерена. Поэтому распределение

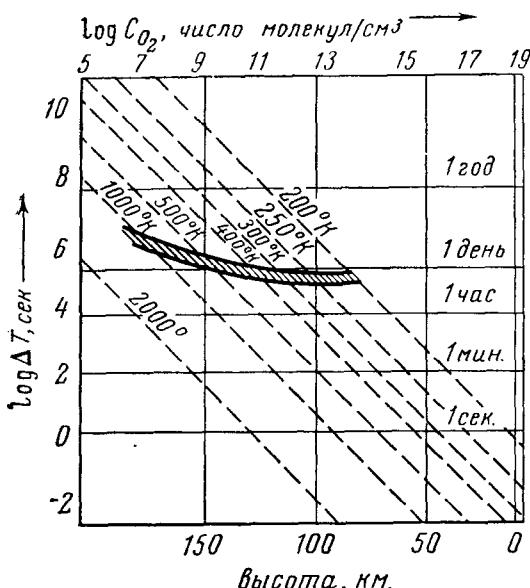


Рис. 1. Средняя продолжительность жизни  $\Delta T$  атомов азота.  $\Delta T = 1/k_6 [O_2]$ .

Заштриховано: вероятная граница ошибок

по меньшей мере  $10^{12}$  атомов/ $cm^3$ . Если взять постоянную концентрацию атомов азота равной  $10^{11}$  атомов/ $cm^3$  и эквивалентную высоту  $H$  в  $10\ km = 10^6\ cm$ , то число падающих квантов света на  $1\ cm^2$  равно

$$\Sigma h v_{\text{NO}} = H k_4 [\text{O}] [\text{N}] [M] f = 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-33} \cdot 10^{12} \cdot 10^{12} \cdot 10^{13} \cdot 0,2 = 10^9$$

Но излучение  $10^9$  квантов света в виде NO-полос должно было бы наблюдаваться. Поэтому максимальная концентрация атомов азота должна быть меньше принятого числа в  $10^{11}$  атомов/ $\text{см}^3$ .

### 3. Бимолекулярные реакции

В табл. 2 представлены бимолекулярные реакции, которые играют большую роль в верхних слоях атмосферы. Реакция (6) дает сведения о скорости реакции между атомами азота и  $O_2$ ; она уже отчасти обсуждалась в предыдущей главе. На рис. 1 представлена зависимость средней продолжительности жизни атомов азота от концентрации молекул  $O_2$  и температуры. Из рис. 1 видно, что продолжительность жизни атомов азота в определенной области хемосферы ограничена, так как они реагируют с  $O_2$ . Кроме того, атомы азота расходуются по реакциям (7), (9) и (4). Реакция (7) протекает очень быстро, она имеет значение, так как вследствие этой реакции совместное существование атомов азота и молекул  $NO$  при концентрациях больше чем  $10^8$  частиц/ $cm^3$  невозможно в условиях, доминирующих в верхних слоях атмосферы. Также очень быстро протекает реакция (10), поэтому постоянная концентрация  $NO_2$  в присутствии атомов кислорода очень мала. Если,

смотря по обстоятельствам, принять во внимание лишь самые важные реакции для образования  $\text{NO}_2$  (реакция 5) \* и распада  $\text{NO}_2$  (реакция 10), то отношение  $\text{NO}$  к  $\text{NO}_2$  при концентрации частиц  $M = 10^{13}$  (для тройного столкновения) получается равным

$$+\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_5[\text{NO}][\text{O}][M]$$

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{10}[\text{NO}_2][\text{O}]$$

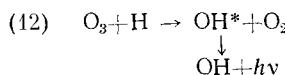
В стационарном состоянии:

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{k_{10}}{k_5[M]} = \frac{10^{-12}}{8 \cdot 10^{-32} \cdot 10^{13}} = 1,2 \cdot 10^6$$

Так как концентрация  $\text{NO}$  в хемосфере всегда так незначительна, что не может быть замечена при помощи его спектра поглощения, то и концентрация  $\text{NO}_2$  даже в областях с температурой  $200^\circ\text{K}$  пренебрежимо мала. Если концентрацией  $\text{NO}_2$  пренебречь, тогда реакции (8а, б, с) также не могут иметь существенного значения в химии верхних слоев атмосферы. Очевидно, реакция (8) не является главным источником существующего там  $\text{N}_2\text{O}$ .  $\text{N}_2\text{O}$  должна была бы получаться скорее в результате реакции возбужденных атомов кислорода, возникающих за счет фотохимического процесса с азотом (реакция 16)<sup>36</sup>. На  $1 \text{ см}^2$  в секунду образуется вследствие ультрафиолетового фотолиза озона приблизительно  $10^{15}$  атомов  $\text{O}$  ( ${}^1\text{D}$ ). Этого количества должно быть достаточно для образования наблюдаемой  $\text{N}_2\text{O}$ .

Реакция (11) протекает очень быстро, но так как концентрация  $\text{NO}_2$  очень мала, то эта реакция не может играть существенной роли в химии хемосферы. Опыты с применением ракет показали, что чаще всего отрицательный ион в хемосфере имеет массу 46. Если отказаться от предположения о существовании  $\text{Na}_2$ , то следует принять во внимание лишь ион  $\text{NO}_2^-$ . Такой вывод трудно объясним, если концентрация  $\text{NO}_2$  в верхних слоях атмосферы столь мала.

Исследование  $\text{OH}$ -излучения в инфракрасной области приводит к ряду интересных выводов. Предполагают, что такое излучение вызывается в основном реакциями



Интенсивность излучения составляет приблизительно  $10^{11}$  фотонов/ $\text{см}^2\text{сек}$ . Более поздние исследования<sup>41</sup> показали, что число происходящих первичных реакций  $\text{O}_3 + \text{H}$  на  $\text{см}^2$  в секунду имеет порядок  $10^{12}$ , если принимается во внимание вся спектральная область (исключая каскадное излучение, при котором переход из возбужденного состояния в основное происходит не в одну, а несколько ступеней). Общее число первичных актов  $\text{O}_3 + \text{H}$  должно быть по меньшей мере на фактор 2 больше, так как испускание происходит по всем направлениям.

$\text{O}_3$  должен получаться по реакции



\* Реакция (14) в определенной области хемосферы должна была бы значительно содействовать образованию  $\text{NO}_2$ , однако здесь ею можно пренебречь.

ТАБЛИЦА 2

## Бимолекулярные реакции

Реакции	$k$ [см <sup>6</sup> частиц <sup>-2</sup> · сек <sup>-1</sup> ] при 300° К	$k$ [см <sup>6</sup> мол <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup> ] при 300° К	$E_A$ [ккал/мол.в]	Ссылки на литера- туру	Замечания
(6) $N + O_2 \rightarrow NO + O$	$1 \cdot 10^{-16}$ $1 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^7$ $6 \cdot 10^7$	6 6,2	25,26 27	
(7) $N + NO \rightarrow N_2 + O$	$(1 \div 3) \cdot 10^{-13}$ $6,6 \cdot 10^{-13}$ $8 \cdot 10^{-11}$	$(6 \div 8) \cdot 10^{10}$ $4 \cdot 10^{11}$ $5 \cdot 10^{13}$	2	25,26 27 28	
(8a) $2NO$	$5 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{10}$			Соотношение скоростей для (a) : (b) : (c) яв- ляется точным
(8b) $N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$3 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{10}$		26	
(8c) $N_2 + 2O$	$2 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{10}$		29	
(9) $N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	$10^{-14}$	$6 \cdot 10^9$			
(10) $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$1,6 \cdot 10^{-12}$ $3,5 \cdot 10^{-12}$ $8,2 \cdot 10^{-11}$	$10^{12}$ $2,1 \cdot 10^{12}$ $5 \cdot 10^{13}$	27 30 28		
(11) $NO_2 + H \rightarrow NO + OH$	$10^{-11}$	$6 \cdot 10^{12}$		31	
(12) $O_3 + H \rightarrow O_2 + OH$	$10^{-11}$	$6 \cdot 10^{12}$		32	
(13) $O_3 + O \rightarrow 2O_2$	$2,1 \cdot 10^{-15}$ $3 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^9$ $1,8 \cdot 10^{10}$	6 3,2	4 5	
(14) $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$	$5 \cdot 10^{-14}$ $1,7 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{10}$ $1 \cdot 10^{10}$		33 34	Экстраполи- руется к комнат- ной температуре ср. <sup>33</sup>
(15) $O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$	$3,3 \cdot 10^{-17}$ $7,5 \cdot 10^{-17}$	$1,96 \cdot 10^7$ $4,5 \cdot 10^7$		35 36	ср. <sup>35</sup>
(16) $N_2 + O(^1D)(+M) \rightarrow N_2O(+M)$				37	
(17) $O_2 + H \rightarrow OH + O$	$2 \cdot 10^{-25}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	24	38	
(18) $OH + O \rightarrow O_2 + H$	$10^{-12}$	$6 \cdot 10^{11}$			Обратное ур. (20)
(19) $H_2 + O \rightarrow OH + H$	$3 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^7$	6	39	
(20) $OH + H \rightarrow H_2 + O$	$3 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^7$	6	39	

Сюда присоединяются реакции (12) и (13); атомы водорода регенерируются посредством реакции (18). Среднюю скорость образования  $O_3$  можно вычислить по уравнению (2) для высоты 90 км и концентрации частиц  $[M]$  в  $10^{14}$ :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O] [O_2] [M] H$$

При  $k_2 = 4 \cdot 10^{-34}$  см<sup>6</sup> частиц<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>,  $[O] = 3 \cdot 10^{12}$  (приближенная концентрация атомов  $O$ , ат/см<sup>3</sup>),  $[O_2] = 2 \cdot 10^{13}$  (приближенная концентрация молекул  $[O]$ , мол/см<sup>3</sup>),  $[M] = 10^{14}$  (приближенная концентрация третьей сталкивающейся частицы, част/см<sup>3</sup>),  $H = 10^6$  (приближенная эквивалентная высота, см) получается

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 4 \cdot 10^{34} \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot 2 \cdot 10^{13} \cdot 10^{14} \cdot 10^6 = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ молекул } O_3/\text{см}^2\text{сек}$$

Следовательно, OH-излучение можно объяснить лишь в том случае, если практически весь образующийся озон реагирует с атомами водорода (реакция 12). Реакция  $O + O_3 \rightarrow 2O_2$  (13) не может доминировать над реакцией (12), так как в этом случае количество образующихся  $OH^*$ -радикалов было бы мало по сравнению с наблюдаемым излучением OH-полос. Аналогично приближенной оценке, произведенной для случая образования  $O_3$ , можно оценить скорость рекомбинации  $O_2 : O + O + M \rightarrow O_2 + M$  (1)

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 [O]^2 [M] H, \text{ при } k_1 = 3 \cdot 10^{-33}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 3 \cdot 10^{-33} \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot 10^{14} \cdot 10^6 = 2,7 \cdot 10^{12} \text{ молекул } O_2/cm^2 \cdot \text{сек}$$

Это означает, что в результате простой рекомбинации атомов кислорода, как и при образовании озона, расходуется одинаковое количество атомов кислорода (замечено, что 2 атома кислорода расходуются за счет рекомбинации и 2 атома при образовании озона, если принять во внимание реакцию (18)).

Таким образом, можно сделать вывод, что атомы кислорода расходуются путем прямой рекомбинации тройного столкновения (реакция 1) и в равной степени при образовании озона (реакция 2). Большая часть образовавшегося озона реагирует, по-видимому, с атомами водорода, что является причиной OH-излучения, а OH-радикал реагирует со вторым атомом кислорода с освобождением атома водорода. Такая последовательность реакций противоположна ходу реакций, которого следовало ожидать в обычном случае, если озон реагирует чаще всего с атомом кислорода. Если предположить, что в обоих реакциях (12) и (13) озон расходуется с одинаковой скоростью, то для концентрации атомов водорода можно указать определенное наименьшее значение,

$$\text{если } \left( \frac{d[O_3]}{dt} \right)_{13} = \left( \frac{d[O_3]}{dt} \right)_{12},$$

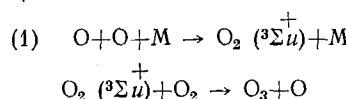
$$\text{где } \left( \frac{d[O_3]}{dt} \right)_{13} = k_{13} [O] [O_3]$$

$$\text{и } - \left( \frac{d[O_3]}{dt} \right)_{12} = k_{12} [H] [O_3]$$

При условиях, существующих в верхних слоях атмосферы, наименьшая концентрация атомов водорода получается при  $k_{13} = 5 \cdot 10^{-15}$ ,  $k_{12} = 10^{-11}$  и  $[O] = 3 \cdot 10^{12}$  частиц/ $cm^3$

$$[H] = \frac{[O] k_{13}}{k_{12}} = \frac{3 \cdot 10^{12} \cdot 5 \cdot 10^{-15}}{10^{-11}} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ частиц}/cm^3$$

Предполагается, что отношение  $[H]/[O]$  с увеличением высоты повышается и что поэтому на большой высоте образованный озон расходуется, главным образом, по реакции с атомами водорода. В качестве другого источника озона в верхних слоях атмосферы подвергаются обсуждению следующие реакции:



Эти реакции будут обсуждаться ниже.

#### 4. Ионные реакции

Количество первично образованных ионных пар и, следовательно, выход продуктов, образующихся путем ионных реакций, незначительно по сравнению с общим числом нейтральных продуктов диссоциации, образованных за счет излучения Солнца. Возможно, что путем ионных реакций образуется соединений азота и его атомов больше, чем за счет прямой фотодиссоциации. Для солнечного излучения азот сильно проникает вплоть до 800 Å. 800 Å соответствует энергии в 15,5 eV, а так как последняя приблизительно равна потенциалу ионизации азота, то азот диссоциирует, очевидно, под действием излучения с  $\lambda < 800 \text{ \AA}$  в основном на  $\text{N}_2^+ + e^-$ . В ранней литературе часто можно найти ошибочные указания на то, что  $\text{N}_2^+$  реагирует с  $e^-$  (или отрицательным ионом), а  $\text{N}_2$  диссоциирует в верхних слоях атмосферы на два атома азота. Так как концентрация ионов и электронов в различных слоях верхней атмосферы на несколько порядков меньше, чем концентрация незаряженных частиц, представляется более вероятным, что ионы реагируют с нейтральными частицами путем передачи заряда или реакций ионов и нейтральных частиц.

Реакции (21) — (24) являются примерами реакций с передачей зарядов (табл. 3). При этом положительный ион с большим ионизационным потенциалом и нейтральная частица с меньшим ионизационным потенциалом реагируют таким образом, что нейтральная частица отдает электрон иону (который становится нейтральным), а сама становится положительным ионом. Число возможных реакций переноса заряда, которые могут протекать в верхних слоях атмосферы, очень велико. В табл. 3 представлены лишь важнейшие реакции.

ТАБЛИЦА 3

#### Ионные реакции. Ряд носителей заряда (примеры)

- $$(21) \text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2^+ + 3,41 \text{ eV}$$
- $$(22) \text{N}_2^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}^+ + 1,05 \text{ eV}$$
- $$(23) \text{N}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}^+ + 1,99 \text{ eV}$$
- $$(24) \text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O} + 1,42 \text{ eV}$$

В табл. 4 представлен ряд реакций ионов с нейтральными частицами, в которых молекулярный или атомный ион реагирует с молекулой или атомом кислорода или наоборот. К сожалению, относительные скорости этих реакций еще неизвестны. Хотя все приведенные реакции экзотермичны, можно надеяться, что скорости их различны.

ТАБЛИЦА 4

#### Ионные реакции. Реакции ионов с нейтральными частицами

- $$(25) \text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{NO} + 4,44 \text{ eV}$$
- $$(26) \text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{NO} + 1,03 \text{ eV}$$
- $$(27) \text{N}^+ + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N} + 3,05 \text{ eV}$$
- $$(28) \text{N}_2^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N} + 1,05 \text{ eV}$$
- $$(29) \text{N}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O} + 6,66 \text{ eV}$$
- $$(30) \text{N} + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O} + 4,30 \text{ eV}$$
- $$(31) \text{N}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}^+ + 2,32 \text{ eV}$$
- $$(32) \text{N} + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO} + \text{O}^+ - 0,04 \text{ eV}$$

ТАБЛИЦА 5

#### Ионизационные потенциалы, eV

N	14,51	O <sub>3</sub>	12,80
O	13,57	H <sub>2</sub>	15,42
H	13,54	OH	13,5
Na	5,09	CO <sub>2</sub>	13,84
N <sub>2</sub>	15,56	CO	13,98
O <sub>2</sub>	12,15	CH <sub>4</sub>	13,04
		Xe	12,08
NO	$9,25 \pm 0,2$		
N <sub>2</sub> O	$11,2 \pm 0,5$		

Конечными продуктами всех реакций в системе  $N_2 - O_2$ , в которых участвует положительный ион, являются  $NO^+$  и  $NO$ ,  $O$  или  $N$ , в зависимости от того, какие частицы участвуют в реакции. Если сначала происходят реакции (31) или (32), то образующийся  $O^+$  может реагировать с  $N_2$  с образованием  $NO^+ + N$  (реакция 28).  $NO^+$ -ион может быть устойчив в любой химической реакции. Однако он взаимодействует с электроном или анионом и, в зависимости от условий, может диссоциировать. Если  $NO$  в таком процессе не диссоциирует (например, при реакции  $NO^+ + NO_2^- \rightarrow NO + NO + O$ ), то он может снова ионизироваться путем переноса заряда или фотоионизацией или расходоваться в реакции с атомом азота\*.

В табл. 5 приведены ионизационные потенциалы для различных атомов и молекул, значения которых приняты во внимание в наших предположениях.

Очевидно, что в системе  $N_2 - O_2$   $NO$  обладает наименьшим ионизационным потенциалом.

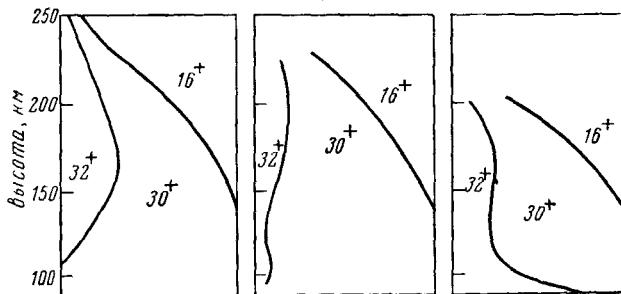


Рис. 2. Распределение положительных ионов над формом Черчил, Канада. Ракета аэропчела Н.Л. Левый рис. 20 ноября 1956 г., ночь; средний — 21 февраля 1958 г., ночь; правый — 23 марта 1958 г., день. Числа на рисунке означают массовые числа ионов. Мы благодарим доктора С. Ю. Джонсона и доктора Д. Холмса (военно-морская исследовательская лаборатория) за любезное предоставление нам рисунков 2 и 3

Если бы все экзотермические ионные реакции протекали с большой константой скорости  $\sim 10^{-9}$ , как это вытекает из теоретических соображений и наших немногочисленных экспериментальных исследований, то в верхних слоях атмосферы кроме  $NO^+$ -ионов не было бы других положительных ионов в достаточной концентрации. В течение ночи все такие ионы имеют достаточно времени для вступления в другие реакции и, следовательно, должны были бы исчезать. В действительности это не наблюдается, о чем свидетельствуют измерения, проведенные при помощи ионных спектрометров в верхних слоях атмосферы. Очень важные выводы можно сделать из опытов, проведенных с применением ракет, в которых непосредственно измерялось распределение положительных и отрицательных ионов. Как видно из рис. 2, днем на высоте 100 км находятся лишь

\* Опыты Дондеса<sup>43</sup> показали, что при облучении  $N_2 - O_2$ -системы ионизирующим излучением в хемосфере можно пренебречь парциальным давлением  $NO$ . Так как вся хемосфера соответствует лишь толщине слоя в несколько сантиметров воздуха в нормальных условиях, то  $NO$ , который составляет лишь незначительную долю в  $10^{-5}$  или менее, получается, очевидно, в количестве, достаточном для его обнаружения абсорбционно-спектроскопическим методом.

ионы  $O_2^+$ ,  $O^+$  и  $NO^+$ , в то же время ионы  $N_2^+$  или  $N^+$  не наблюдаются. На высоте 200 км наиболее распространенным видом ионов является  $O^+$ , образующийся из  $NO^+$  и  $O_2$ . Ионы  $N_2^+$  или  $N^+$  не наблюдались, так как они, по-видимому, быстро расходуются в реакциях с передачей заряда или реакциях ионов с нейтральными частицами (реакции 21 или 27). Средняя продолжительность жизни заряженных частиц в атмосфере днем составляет 100 сек; так как  $N_2^+$  и  $N^+$  могут находиться лишь в количе-

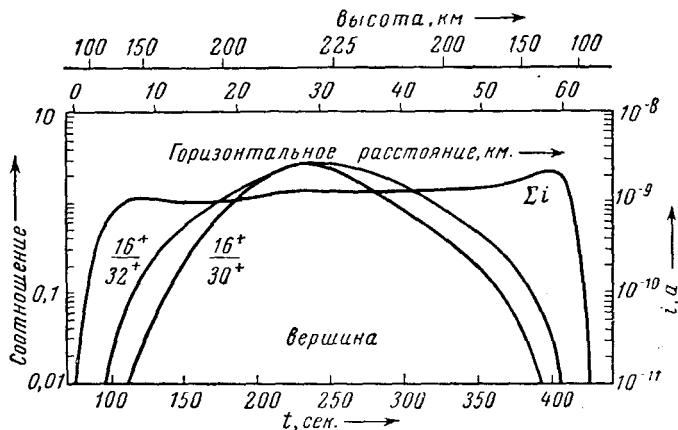


Рис. 3. Соотношение положительных ионов с массовыми числами 16, 30 и 32 над фортом Черчил, Канада. Ракета аэропчела Н. Опыт от 21 февраля 1958 г. (см. рис. 2, средний)

стве менее 1 %, продолжительность их жизни должна быть менее 1 сек. Следовательно, ионы  $N_2^+$  очень быстро исчезают даже на высоте 200 км. Вероятно, эти ионы реагируют при столкновении с поперечным сечением, которое больше нормального газокинетического поперечного сечения. С другой стороны, существование ионов  $O_2^+$  и  $O^+$  в относительно высокой концентрации является весьма неожиданным. Из этого можно заключить, что некоторые экзотермические реакции с передачей зарядов и реакции ионов с нейтральными частицами, а именно, реакции (24), (26) и (28) протекают сравнительно медленно. Как следует из рис. 2 и 3, ионы  $O_2^+$  и  $O^+$  также не расходуются ночью, так что энергия активации для реакций (24), (26) и (28) должна составлять по крайней мере несколько ккал. Реакции (30) и (32) не могут быть рассмотрены, так как неизвестно, существуют ли атомы азота ночью в достаточных концентрациях.

Наиболее достоверный вывод о существовании  $O_2^+$  и  $O^+$ -ионов можно сделать из данных, полученных при ночных полетах ракет. (Днем за счет излучения Солнца может быть вызван эффект, который пока еще трудно учесть). На рис. 2 и 3 показаны относительные концентрации ионов с массовыми числами 16 ( $O^+$ ), 30 ( $NO^+$ ) и 32 ( $O_2^+$ ). Сейчас известно, что  $O_2^+$  может медленно расходоваться путем реакции ионов с нейтральными частицами или путем переноса заряда. Днем относительная концентрация  $O_2^+$  на высоте 100 км значительно больше, чем ночью. Из этих результатов можно вычислить, что константа скорости реакции



должна быть меньше  $10^{-14}$ . Незначительные количества NO вызывают, возможно, с  $O_2^+$  перенос заряда; однако использовать это для вычислений без более точного знания концентрации NO на высоте 100—150 км нельзя.

Ионы  $O^+$  могут в принципе реагировать с передачей заряда



или с нейтральными частицами



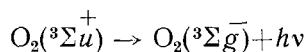
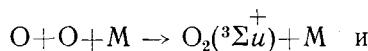
Участие переноса заряда с NO можно оценить здесь также лишь с трудом. Как видно из рис. 2 и 3, относительная концентрация  $O^+$  в ночные времена в противоположность дневной концентрации уменьшается лишь незначительно. Это является прямым доказательством того, что реакции (24) и (28) протекают медленно. Считают, что атомы кислорода на высоте более 100 км существуют в более высокой концентрации. Однако на высоте 100 км заметить ионы  $O^+$  ни днем, ни ночью было нельзя. Днем  $O^+$ -ионы находят на высоте более 130 км, ночью нижняя граница лежит около 145 км. Из этих наблюдений можно определить верхние границы для константы скорости реакции (24) и (28). Эти границы отличаются на порядок, если на рассматриваемой высоте концентрация  $N_2$ , по крайней мере, на порядок больше, чем концентрация  $O_2$ . Верхняя граница для  $k_{24}$  приблизительно  $10^{-12}$ , для  $k_{28}$  около  $10^{-13}$ . (При таком расчете получилось, что ночью из мирового пространства в верхние слои атмосферы приходит ионизирующее излучение небольшой интенсивности.)

Сущность этой части обзора состоит в том, что все реакции с переносом зарядов и реакции ионов с нейтральными частицами должны приводить в конце концов к  $NO^+$ . За ночь значительные количества  $O_2^+$  и  $O^+$  могут и не вступить в реакции. Поэтому перенос заряда и реакции ионов с нейтральными частицами, для которых обычная константа скорости принимается равной или больше  $10^{-10}$ , в действительности должны протекать во многих случаях на несколько порядков медленнее.

### 5. Реакции возбужденных молекул

Опыты, проведенные в лабораторных условиях, показали, что  $N_2$  и NO возникают при рекомбинации в результате тройного столкновения преимущественно в возбужденном состоянии. Для NO наши опыты показали, что образование возбужденных молекул является широко распространенным процессом. Поэтому кажется справедливым, что кислород, образовавшийся путем рекомбинации в результате тройного столкновения, находится чаще всего также в возбужденном состоянии<sup>3</sup>. Из лабораторных исследований следует, что смесь  $O_{at.}—O_2$  при давлении в 1 мм рт. ст. излучает в области полос Герцберга очень слабо. Немного более интенсивными являются полосы атмосферного кислорода. Наблюдаемая интенсивность этих полос на много порядков слабее, чем излучение при рекомбинации активного азота или образования NO в одинаковых условиях. При этом следует заметить, что в случае  $N_2$  и NO существуют возбужденные состояния, для которых возможны разрешенные переходы при излучении, в то время как возбужденные молекулы  $O_2$  могут излучать лишь в области запрещенных или сильно запрещенных переходов. Поэтому возбужденные молекулы кислорода перед излучением могут дезактивироваться. Этим, возможно,

объясняется следующий факт. Полосы Герцберга в излучении ночного неба следует приписать, по всей вероятности, процессу



Эти полосы более интенсивны на высоте с давлением в  $10^{-3}$  мм рт. ст., чем в лабораторных опытах при давлении в 1 мм рт. ст., хотя общее количество процессов рекомбинации на  $\text{см}^3$  в лаборатории на порядок больше, чем в верхних слоях атмосферы.

Мы смогли в лаборатории сильно повысить образование  $O_2(^3\Sigma_u^+)$  путем поверхностного катализа<sup>44</sup>, так что стало возможным наблюдение полос Герцберга. Однако свечение ограничивалось ближайшим окружением катализирующей поверхности и исчезало на расстоянии нескольких миллиметров. Время диффузии для расстояния в 2 мм при давлении в 0,1 мм рт. ст. составляло приблизительно  $10^{-5}$  сек. За это время возбужденные молекулы кислорода могут претерпевать в среднем несколько меньше столкновений с невозбужденными молекулами.

При давлении в  $10^{-3}$  мм рт. ст., существующем в верхних слоях атмосферы, продолжительность жизни возбужденных молекул приблизительно в 100 раз больше; соответственно повышается также вероятность того, что перед дезактивацией возбужденных частиц появится свечение. Мы думаем, что возбужденные молекулы  $O_2(^3\Sigma_u^+)$  расходуются в реакции с  $O_2$ :  $O_2(^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow O_3 + O$ .

В нашей лаборатории опыты в этом направлении продолжаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Harteck, *Angew. Chem.*, **63**, 1 (1951).
2. V. Faltings, P. Harteck, *Naturforsch.*, **5a**, 438 (1950).
3. E. Bauer, M. Salkoff, *J. Chem. Physics*, **33**, 1202 (1960).
4. S. W. Benson, A. E. Axworthy, *Tam же*, **26**, 1718 (1957).
5. F. Leighton, H. B. Urbach, J. Y. Wojtowicz, J. A. Zaslawsky, *Meet. Amer. Chem. Soc. Sept. 1959, Abstrs. of Papers*, № 109.
6. R. R. Reeves, G. Mannella, P. Harteck, *J. Chem. Physics*, **32**, 632 (1960).
7. D. L. Matthews, *Physic. Fluids*, **2**, 170 (1959).
8. S. R. Вугоп, *J. Chem. Physics*, **30**, 1380 (1959).
9. C. B. Kretschmer, H. L. Petersen, *Tam же*, **33**, 948 (1960).
10. J. E. Morgan, L. Elias, H. J. Schift, *Tam же*, **33**, 930 (1960).
11. P. Harteck, R. R. Reeves, *ASTIA (Armed Services Technical Information Service) Docum. AD 136421* (1957).
12. J. A. Zaslawsky, H. B. Urbach, F. Leighton, R. J. Wnuk, J. Y. Wojtowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2682 (1960).
13. F. Kaufman, *Proc. Roy. Soc. Ser.*, **247**, 123 (1958).
14. P. Harteck, R. R. Reeves, G. Mannella, *J. Chem. Physics*, **29**, 608 (1958).
15. T. Wentink м.л., J. O. Sullivan, K. L. Wray, *Tam же*, **29**, 231 (1958).
16. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. H. Dibeler, *Tam же* **30**, 879 (1959).
17. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. H. Dibeler, *Tam же*, **29**, 230 (1958).
18. P. Harteck, R. R. Reeves, G. G. Mannella, *AFCRC-TR 60-264* (1960).
19. F. Kaufman, *J. Chem. Physics*, **28**, 352 (1958).
20. P. Harteck, R. R. Reeves, G. G. Mannella, *Tam же*, **29**, 1333 (1958).
21. H. W. Ford, N. Endow, *Tam же*, **27**, 1156 (1957).
22. R. Tousey, *J. opt. Soc. America*, **43**, 245 (1953).
23. J. Pressman, L. M. Aschenbrand, F. F. Marmo, A. S. Jursa, M. Zelikoff, *The Threshold of Space*, Pergamon Press, London — New York — Paris, 1957, стр. 235.

24. Подробный расчет такого вида был выполнен вначале Р. Пенндорфом (R. Penn-dorf J. Geophys. Res., **54**, 7 (1949)).
  25. P. Harteck, *The Threshold of Space*, Pergamon Press, London — New York — Paris, 1957, стр. 32. В кн. M. Zelikoff.
  26. P. Harteck, S. Dondes, J. Chem. Physics, **27**, 546 (1957).
  27. G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, Там же, **28**, 665 (1958).
  28. G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, Там же, **27**, 1141 (1957).
  29. H. A. Taylor, Mei Chio Chen, ACFR L — TR — 60—420 (1960).
  30. H. W. Ford, N. Endow, J. Chem. Physics, **27**, 1156 (1957).
  31. W. A. Rosser мл., H. Wise, J. physic. Chem., **65**, 532 (1961).
  32. D. Garviand, J. D. McKinley мл., J. Chem. Physics **24**, 1256 (1956).
  33. H. W. Ford, G. J. Doyle, N. Endow, Там же, **26**, 1336 (1957).
  34. H. S. Johnston, H. J. Grosby, Там же, **19**, 799 (1951).
  35. H. W. Ford, G. J. Doyle, N. Endow, Там же, **26**, 1336 (1957).
  36. H. S. Johnston, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4542 (1951).
  37. W. E. Groth, H. Schierhoiz, J. Chem. Physics, **27**, 973 (1957).
  38. B. Lewis, G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, New York, 1951.
  39. P. Harteck, U. Kopsch, Ztschr. physik. Chem. Abt. B **12**, 327 (1931).
  40. C. Y. Johnson, E. B. Meadows, J. C. Holmes, JGY (International Geophysical Year) Rocket Report Series № 1, 30 июля 1958, стр. 120.
  41. J. W. Chamberlain, C. A. Smith, J. Geophys. Res., **64**, 611 (1959).
  42. G. L. Weissler, *Handbuch der Physik*, Bd. 21, Springer, Berlin, 1956.
  43. S. Dondes, в кн. M. Zelikoff, *The Threshold of Space*, Pergamon Press, London — New York — Paris, 1957, стр. 116.
  44. G. Mannella, P. Harteck, J. Chem. Physics (в печати).
-