

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

Одиннадцать лет тому назад одним из авторов этой работы была опубликована статья¹ 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 атмосфере², 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-

* Р. Hardeck, 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 сосудом. Если использовать в лабораторных опытах аппаратуру обычных размеров, то при давлении в 10^{-3} мм рт. ст. или меньше будут преобладать стеночные реакции. Поэтому эксперименты, при помощи которых хотят воспроизвести протекающие в хемосфере реакции, проводят обычно при гораздо более высоком давлении, порядка 1 мм рт. ст. В этих условиях двойные столкновения осуществляются приблизительно в 1000 раз чаще, чем в хемосфере; кинетику многих таких быстрых реакций можно легко и непосредственно измерять. В хемосфере средняя 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 лаборатории при более высоких давлениях и результаты экстраполировать на область низких давлений, существующих в хемосфере.

В верхних слоях атмосферы происходят также реакции, которые трудно воспроизвести в лабораторных условиях. Было показано³, что молекулы, образовавшиеся вследствие тройного столкновения, обладают вначале высокой колебательной энергией или находятся в возбужденном состоянии. При очень низком давлении эти молекулы теряют энергию возбуждения преимущественно за счет эмиссии световых лучей. В лабораторных условиях это излучение не всегда можно наблюдать, так как возбужденные молекулы часто дезактивируются при столкновении с другими частицами, не испуская излучения.

Наряду с рекомбинацией ионов, в верхних слоях атмосферы протекает еще два вида ионных реакций с большим поперечным сечением. С одной стороны, может произойти передача заряда, если положительный ион с высоким ионизационным потенциалом сталкивается с молекулой, которая обладает меньшим ионизационным потенциалом. С другой стороны, могут происходить и химические реакции иона с нейтральной частицей. В некоторых случаях одинаковые частицы могут реагировать по обоим типам реакций. Абсолютная скорость этих реакций до сих пор недостаточно известна, а в некоторых важных случаях даже не знают их порядок. 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 процесс 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 атмосферы является рекомбинация атомов кислорода, происходящая путем 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 ⁶ ·частиц ⁻² ·сек ⁻¹]	k [см ⁶ /моль ⁻² ·сек ⁻¹]	E_A [ккал/моль]	Ссылки на литературу	Примечание
(1) $O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$2,7 \cdot 10^{-33}$	$1,0 \cdot 10^{15}$		6	300°K
	$2,2 \cdot 10^{-33}$	$8 \cdot 10^{14}$		7	Исследование
	$1 \cdot 10^{-33}$	$4 \cdot 10^{14}$		8	с ударными волнами, высокая температура
	$6 \cdot 10^{-34}$	$2 \cdot 10^{14}$		9	350°K
	$8,8 \cdot 10^{-33}$	$3,2 \cdot 10^{15}$		10	300°K
(2) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$4,5 \cdot 10^{-34}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	-0,60	4	300°K, $M=O_3$
	$6 \cdot 10^{-34}$	$2,2 \cdot 10^{14}$		11	300°K, $M=O_2$
	$4,2 \cdot 10^{-34}$	$1,55 \cdot 10^{14}$	+0,3	12	300°K, $M=O_3$
	$5,5 \cdot 10^{-34}$	$2,0 \cdot 10^{14}$		13	300°K, $M=O_2$
	$1,7 \cdot 10^{-32}$	$6,2 \cdot 10^{15}$		14	300°K
(3) $N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$1,7 \cdot 10^{-32}$	$6,0 \cdot 10^{15}$		15	300°K
	$0,74 \cdot 10^{-32}$	$2,7 \cdot 10^{15}$		16, 17	(200—450°K)
(4) $O + N + M \rightarrow NO + M$	$5 \cdot 10^{-33}$	$1,8 \cdot 10^{15}$		18	$\pm 50\%$ *
	$6 \cdot 10^{-32}$	$2,2 \cdot 10^{16}$		19	300°K
(5) $NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	$7,6 \cdot 10^{-32}$	$2,8 \cdot 10^{16}$		20	300°K
	$5,0 \cdot 10^{-32}$	$1,8 \cdot 10^{16}$		21	300°K

* Лучшие результаты до сих пор не известны.

Константы скоростей этих реакций в настоящее время довольно хорошо известны. Реакция рекомбинации (1), по нашим измерениям, имеет константу скорости $3 \cdot 10^{-33}$ см⁶·частиц⁻²·сек⁻¹; она значительно больше, чем константа скорости образования озона (реакция 2).

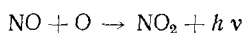
Для реакции (13) до недавнего времени энергия активации была принята равной 6 ккал/моль. Это значение было определено на основании исследования термического разложения озона⁴. Новые прямые опыты с атомарным кислородом дали значение ~ 3 ккал/моль⁵. Поэтому скорость реакции имеет более высокое значение, чем ранее принятое, 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 атомы²².

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 ($\lambda < 1800 \text{ Å}$), составляет приблизительно 10^{13} квантов/см²·сек, то можно вычислить²⁴ нижнюю границу атмосферы, где кислород преимущественно еще диссоциирован. При этом пренебрегают конвекцией и диффузией в переходной области, а также эффектом, вызванным поглощением длинноволнового излучения.

Расчет проводится по уравнению:

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

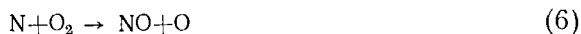
где $\Sigma h\nu_{\text{абс}}$ — число световых квантов, адсорбированных на см² в сек, за счет которых происходит диссоциация кислорода; H_0 — высота, начиная с которой кислород уже преимущественно диссоциирован; M — средний молекулярный вес; g — сила земного притяжения.

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-

дуются 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

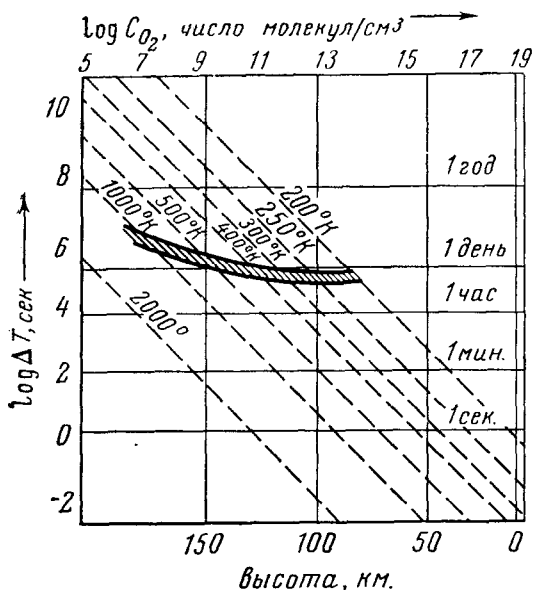


Рис. 1. Средняя продолжительность жизни ΔT атомов азота, $\Delta T = 1/k_6 [O_2]$. Заштриховано: вероятная граница ошибок

по меньшей мере 10^{12} атомов/см³. Если взять постоянную концентрацию атомов азота равной 10^{11} атомов/см³ и эквивалентную высоту H в $10 \text{ км} = 10^6 \text{ см}$, то число падающих квантов света на 1 см^2 равно

$$\Sigma h\nu_{NO} = Hk_4 [O] [N] [M] f = 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-33} \cdot 10^{12} \cdot 10^{12} \cdot 10^{13} \cdot 0,2 = 10^9$$

Но излучение 10^9 квантов света в виде NO-полос должно было бы наблюдаться. Поэтому максимальная концентрация атомов азота должна быть меньше принятого числа в 10^{11} атомов/см³.

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 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 расходятся 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/см³ 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 NO_2 (реакция 5) * и распада NO_2 (реакция 10), то отношение NO к NO_2 при концентрации частиц $M = 10^{13}$ (для тройного столкновения) получается равным

$$\begin{aligned} + \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_5 [\text{NO}] [\text{O}] [M] \\ - \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_{10} [\text{NO}_2] [\text{O}] \end{aligned}$$

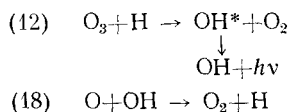
В стационарном состоянии:

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

Так как концентрация NO в хемосфере всегда так незначительна, что не может быть замечена при помощи его спектра поглощения, то и концентрация NO_2 даже в областях с температурой 200°K пренебрежимо мала. Если концентрацией NO_2 пренебречь, тогда реакции (8a, b, c) также не могут иметь существенного значения в химии верхних слоев атмосферы. Очевидно, реакция (8) не является главным источником существующего там N_2O . N_2O должна была бы получаться скорее в результате реакции возбужденных атомов кислорода, возникающих за счет фотохимического процесса с азотом (реакция 16) ³⁶. На 1 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 N_2O .

Реакция (11) протекает очень быстро, но так как концентрация 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 Na_2 , то следует принять во внимание лишь ион NO_2^- . Такой вывод трудно объяснить, если концентрация NO_2 в верхних слоях атмосферы столь мала.

Исследование ОН-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 ⁴¹ показали, что число происходящих первичных реакций $\text{O}_3 + \text{H}$ на 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.

O_3 должен получаться по реакции



* Реакция (14) в определенной области хемосферы должна была бы значительно содействовать образованию NO_2 , однако здесь ею можно пренебречь.

ТАБЛИЦА 2

Бимолекулярные реакции

Реакции	k [см ³ частиц ⁻² . сек ⁻¹] при 300° К	k [см ³ мол ⁻¹ . сек ⁻¹] при 300° К	E_A [ккал/моль]	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}	$6 \cdot 10^9$		27	
(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} $2,1 \cdot 10^{12}$ $5 \cdot 10^{13}$		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. ³³
(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. ³⁵
(16) $N_2+O(^D)(+M) \rightarrow$ $\rightarrow N_2O(+M)$				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 $k_2 = 4 \cdot 10^{-34}$ см⁶ частиц⁻² · сек⁻¹, $[O] = 3 \cdot 10^{12}$ (приближенная концентрация атомов O , ат/см³), $[O_2] = 2 \cdot 10^{13}$ (приближенная концентрация молекул $[O]$, мол/см³), $[M] = 10^{14}$ (приближенная концентрация третьей сталкивающейся частицы, част/см³), $H = 10^6$ (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, ОН-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 ОН*-радикалов было бы мало по сравнению с наблюдаемым излучением ОН-полос. Аналогично приближенной оценке, произведенной для случая образования O_3 , можно оценить скорость рекомбинации $O_2: O + O + M \rightarrow O_2 + M$ (1)

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

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

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 ОН-излучения, а ОН-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 обеих реакциях (12) и (13) озон расходуется с одинаковой скоростью, то для концентрации атомов водорода можно указать определенное наименьшее значение,

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

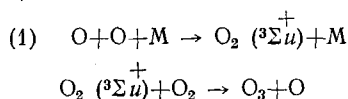
$$\text{где } \left(\frac{d[O_3]}{dt} \right)_{13} = k_{13} [O] [O_3]$$

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

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/см³

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

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.

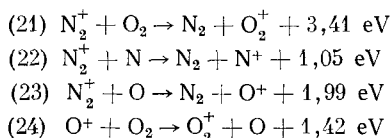
4. Ионные реакции

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 проникаем 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 $\lambda < 800 \text{ Å}$ в основном на $\text{N}_2^+ + e^-$ ¹². В ранней литературе часто можно найти ошибочные указания на то, что N_2^+ реагирует с e^- (или отрицательным ионом), а 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)



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

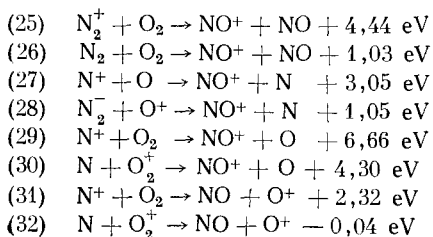


ТАБЛИЦА 5

Ионизационные потенциалы, eV

N	14,51	O ₃	12,80
O	13,57	H ₂	15,42
H	13,54	OH	13,5
Na	5,09	CO ₂	13,84
N ₂	15,56	CO	13,98
O ₂	12,15	CH ₄	13,04
		Xe	12,08
NO	9,25 ± 0,2		
N ₂ O	11,2 ± 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 предложениях.

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

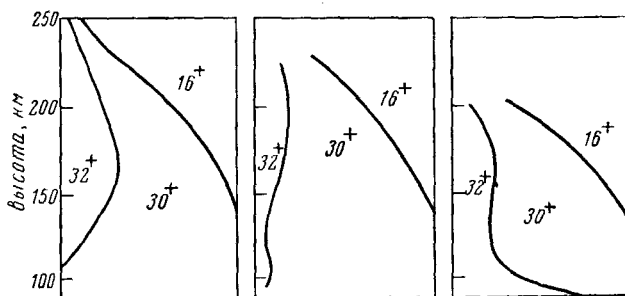


Рис. 2. Распределение положительных ионов над фортом Черчил, Канада. Ракета аэропчела НЛ. Левый рис. 20 ноября 1956 г., ночь; средний — 21 февраля 1958 г., ночь; правый — 23 марта 1958 г., день. Числа на рисунке означают массовые числа ионов. Мы благодарим доктора С. Ю. Джонсона и доктора Д. Холмса (военно-морская 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 Дондеса⁴³ 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 расходятся 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-

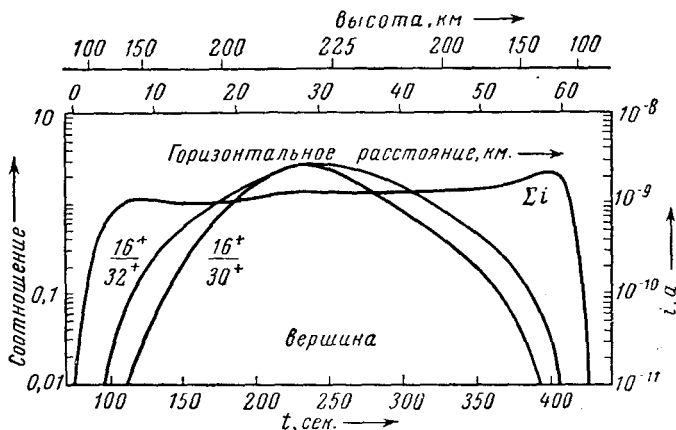
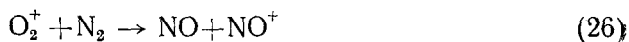


Рис. 3. Соотношение положительных ионов с массовыми числами 16, 30 и 32 над фортом Черчил, Канада. Ракета аэрочела НЛ. Опыт от 21 февраля 1958 г. (см. рис. 2, средний)

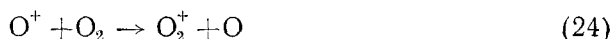
стве менее 1%, продолжительность их жизни должна быть менее 1 сек. Следовательно, ионы N_2^+ очень быстро исчезают даже на высоте 200 км. Вероятно, эти ионы реагируют при столкновении с поперечным сечением, которое больше нормального газокINETического поперечного сечения. С другой стороны, существование 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 расходятся 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



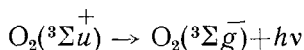
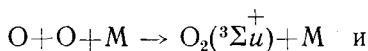
Участие переноса заряда с NO можно оценить здесь также лишь с трудом. Как видно из рис. 2 и 3, относительная концентрация O^+ в ночное время в противоположность дневной концентрации уменьшается лишь незначительно. Это является прямым доказательством того, что реакции (24) и (28) протекают медленно. Считают, 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 состоянии³. Из лабораторных исследований следует, что смесь $O_{ат.}-O_2$ 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 см^3 в лаборатории на порядок больше, чем в верхних слоях атмосферы.

Мы смогли в лаборатории сильно повысить образование $\text{O}_2(^3\Sigma^+)$ путем поверхностного катализа⁴⁴, 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 $\text{O}_2(^3\Sigma^+)$ расходятся в реакции с O_2 : $\text{O}_2(^3\Sigma^+) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$.

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, Там же, **26**, 1718 (1957).
5. F. Leighton, H. B. Urbach, J. Y. Wojtowicz, J. A. Zaslowsky, *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. Byron, *J. Chem. Physics*, **30**, 1380 (1959).
9. C. B. Kretschmer, H. L. Petersen, Там же, **33**, 948 (1960).
10. J. E. Morgan, L. Elias, H. J. Schiff, Там же, **33**, 930 (1960).
11. P. Harteck, R. R. Reeves, *ASTIA (Armed Services Technical Information Service) Docum. AD 136421* (1957).
12. J. A. Zaslowsky, 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 мл., J. O. Sullivan, K. L. Wray, Там же, **29**, 231 (1958).
16. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. H. Dibeler, Там же **30**, 879 (1959).
17. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. H. Dibeler, Там 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, Там же, **29**, 1333 (1958).
21. H. W. Ford, N. Endow, Там 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. Zelickoff, *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. Hardeck, *The Threshold of Space*, Pergamon Press, London — New York — Paris, 1957, стр. 32. В кн. M. Zelikoff.
26. P. Hardeck, 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, AFRC 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*, Akade-mic Press, New York, 1951.
39. P. Hardeck, U. Kopsch, Ztschr. physik. Chem. Abt. B **12**, 327 (1931).
40. C. Y. Johnson, E. B. Meadows, J. C. Holmes, JGY (International Geophy-sical 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. Hardeck, J. Chem. Physics (в печати).