1965 г. Февраль *Том 85, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

525.7+539.196.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ И ДИССОЦИАТИВНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ И В ЛАБОРАТОРИИ

А. Д. Данилов, Г. С. Иванов-Холодный

1. ВВЕДЕНИЕ

По мере развития и совершенствования методов исследований при помощи ракет и искусственных спутников эти исследования вносят все более существенный вклад в изучение ионосферы Земли. В частности, хорошо известны новые достижения в выяснении структуры ионосферы, благодаря которым установлены важные особенности ее строения, ускользавшие при прежних исследованиях, проводившихся наземными средствами (см., например, обзоры [1-5]). В то же время по мере накопления экспериментальных данных все более остро встает вопрос о необходимости их интерпретации с точки зрения выяснения тех процессов, которые определяют природу и поведение ионосферы.

Исследования верхней атмосферы, проведенные в последнее время (особенно в период МГГ и после него) при помощи ракет и спутников, позволили получить новые данные о физических и химических свойствах атмосферы на больших высотах. Особо ценные данные были получены при помощи масс-спектрометра об ионном и нейтральном составе атмосферы на различных высотах и в различные моменты дня, а также при помощи разных приемников коротковолнового излучения — об интенсивности и спектре излучения Солнца. Анализ новых данных о составе верхней атмосферы и интенсивности ионизующих агентов приводит к новым представлениям о скорости и характере физико-химических процессов, протекающих на высотах больше 100 *км*. Возникают новые представления о природе ионосферы. Выясняется, например, особая роль ионно-молекулярных реакций между атомными ионами и нейтральными молекулами, регулирующих равновесные значения концентраций молекулярных и атомных ионов в верхней атмосфере; обнаруживается, что доминирующую роль в процессах нейтрализации в ионосфере играют реакции диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов.

Чтобы облегчить понимание дальнейшего изложения, мы приводим в табл. I сводку основных данных об ионосфере, которая образуется и располагается в верхней атмосфере примерно выше 50 *км*. Наибольшая концентрация ионов и электронов в ионосфере достигается в максимуме области F на высоте ~ 300 *км*, однако ионизованная часть атмосферы простирается значительно выше, вплоть до границы с межпланетной средой (~ 10—15 радиусов Земли). Основные области ионосферы располагаются ниже 300 *км*. Как видно, температура в ионосфере в различных ее областях изменяется от ~ 200 до 1000—2000° К, а концентрация нейтральных частиц от 10^{15} до $\sim 10^{9}$ *см*$^{-3}$. Но для каждой области ионосферы

эти параметры имеют достаточно определенное значение, испытывая небольшие вариации. Выше 120 *км* из-за гравитационно-диффузионного разделения начинает изменяться состав атмосферы, однако пока не ясно, насколько сильно на высоте 300 *км* отношение атомов кислорода и молекул азота отличается от того, что имеется в области 120 *км*. Для электронной

Таблица I

Область ионосферы	Высота, *км*	T, °К	Концентрация частиц, см$^{-3}$			
			n	день		ночь
				максимум	минимум	
				n_e	n_e	n_e
D	70	220	$2\cdot10^{15}$	150		~ 10
E	110	270	$2\cdot10^{12}$	$2\cdot10^5$	10^5	$\sim 4\cdot10^3$
$F1$	180	800—1800	$1{,}5\cdot10^{10}$	$4\cdot10^5$	$3\cdot10^5$	$\sim 10^3$
Лето				$0{,}8\cdot10^6$	$3\cdot10^5$	$(2\div5)\cdot10^5$
$F2$	300	800—1800	$(0{,}8\div1{,}5)\cdot10^9$			
Зима				$2{,}5\cdot10^6$	$6\cdot10^5$	$\sim 1{,}5\cdot10^5$

концентрации n_e приведено несколько значений, поскольку n_e испытывает заметные вариации в зависимости от фазы солнечного цикла (максимум, минимум) и времени суток. Кроме того, n_e известным образом зависит от широты места, сезона и изменяется во время ионосферных возмущений. Для краткости отражены лишь сезонные вариации в области F (или $F2$). В связи с этим следует заметить, что в ряде случаев данные табл. I (например, высоты и особенно ночные значения n_e) являются лишь примерными (а иногда даже условными) и несколько различаются у разных авторов. К тому же высота области $F2$ испытывает некоторые вариации, обычно увеличиваясь ночью.

Уже первые измерения ионного состава атмосферы на высотах 100—700 *км*, проведенные В. Г. Истоминым [7-9] и независимо Джонсоном с сотрудниками [6], показали, что в верхней атмосфере имеется значительное количество молекулярных ионов NO^+ и O_2^+, которые не могут образоваться в результате актов непосредственной ионизации. Этот факт остро поставил вопрос об ионно-молекулярных процессах, происходящих в верхней атмосфере и способных привести к образованию указанных молекулярных ионов из атомных ионов, а также о процессах диссоциативной рекомбинации, обеспечивающих быструю нейтрализацию в ионосфере за счет исчезновения молекулярных ионов [10, 11]. Ионно-молекулярные реакции и процессы диссоциативной рекомбинации имеют большое значение для понимания многих процессов в верхней атмосфере. Однако в настоящее время не существует единой точки зрения на роль и эффективность этих процессов в ионосфере. Последнее вызвано отсутствием надлежащих лабораторных исследований и надежных экспериментальных данных, из-за чего разные авторы принимают величины констант скоростей этих реакций в зависимости от подхода к проблеме о природе ионосферы вообще, в решении которой имеются две тенденции, связанные с тем, берутся ли низкие или высокие значения потока энергии, необходимой для поддержания ионизации верхней атмосферы. Благодаря значительному развитию ракетных и спутниковых исследований были получены важные экспериментальные данные, и в последнее время произошло сближение различных точек зрения, хотя в ряде случаев расхождения мнений еще остаются.

В данной работе сделана попытка собрать воедино все имеющиеся лабораторные данные по исследованию рассматриваемых процессов и основ-

ные работы по определению их роли в верхних слоях атмосферы. При этом мы постараемся подчеркнуть основные трудности и противоречия, возникшие в решении этих проблем, отразив при обсуждении различные точки зрения.

2. ИОНОСФЕРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрим сначала результаты ионосферных исследований основных реакций с участием ионов.

А. Диссоциативная рекомбинация

а) Определение и теоретические расчеты. Как уже указывалось, нейтрализация в основной части ионосферы происходит не путем обычной, так называемой радиативной рекомбинации ионов с электронами, а в результате весьма быстрого процесса диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов XY^+:

$$XY^+ + e \longrightarrow (XY)^*_{\text{нестаб}} \longrightarrow X^* + Y + E_{\text{кин}}, \qquad (1)$$

в котором в качестве промежуточного этапа образуется молекула в неустойчивом возбужденном состоянии $(XY)^*_{\text{нестаб}}$. Из этого состояния молекула быстро диссоциирует на два составляющих ее атома, которые могут оказаться в возбужденном состоянии X^*. Энергия, высвобождающаяся при нейтрализации молекулярного иона, превращается также частично в энергию излучения и кинетическую энергию атомов $E_{\text{кин}}$. Скорость реакции (1) r_1, как и в случае любого бинарного процесса столкновения, равна

$$r_1 = \alpha^* [XY^+] n_e, \qquad (2)$$

где $[XY^+]$ и n_e — концентрации ионов и электронов, а α^* — константа скорости диссоциативной рекомбинации.

Для того чтобы количественно рассчитать константу скорости процесса диссоциативной рекомбинации, необходимо точно знать потенциальные кривые молекулы и ее иона, особенно вблизи точек пересечения кривых молекулярного иона и потенциальных кривых возбужденного состояния молекул, а также время жизни возбужденного состояния. В настоящее время таких сведений не получено ни теоретическим, ни экспериментальным путем. Однако Бейтс [12], исходя из некоторых разумных предположений, оценил, что α^* может быть $\sim 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, что на пять порядков выше константы скорости радиативной рекомбинации. Бауэр и Ву [13] и Стаблер [14] пытались рассчитать величину α^* для иона H_2^+, а Гиббонс и Сквайер (см. [15]) для NO^+ при сравнительно большой энергии электронов ~ 1 *эв* получили $\alpha^* = 7 \cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Аналогичные величины для атмосферных ионов N_2^+ и O_2^+ при температуре 300° К недавно получил Стаблер [16]. Однако выводы, которые можно сделать из этих теоретических расчетов, являются в основном качественными. В настоящее время необходимые величины α^* для различных ионов можно надеяться получить лишь экспериментальным путем. Как будет показано ниже, немалую роль при этом могут играть ионосферные исследования.

Хотя в 1937 г. Месси [17] высказал серьезные возражения против реакции диссоциативной рекомбинации, позже Бейтс и Месси [18, 19] указали на возможность протекания таких реакций в ионосфере, однако определенное предпочтение в то время было отдано реакциям с отрицательными ионами. После удачных лабораторных опытов по исследованию диссоциативной рекомбинации, в которых были получены высокие значения скорости реакции $\alpha^* = 10^{-6}$—10^{-8} *см*^{3}*сек*$^{-1}$, Бейтс [12] провел

теоретические расчеты и показал, что $\alpha^* \sim 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Определив, что скорость реакции диссоциативной рекомбинации весьма высока, Бейтс высказывает, однако, сомнения в том, что эта реакция может идти в ионосфере, поскольку, согласно имевшимся тогда данным, даже в E-области эффективный коэффициент рекомбинации имеет порядок 10^{-8} *см*^{3}*сек*$^{-1}$, т. е. существенно меньше α^*.

б) Использование процесса диссоциативной рекомбинации в ионосферных исследованиях. Обнаруженный в ионосфере сравнительно высокий эффективный коэффициент рекомбинаций $\alpha' \approx 10^{-8}$—10^{-10} *см*^{3}*сек*$^{-1}$ поставил в свое время в тупик исследователей ионосферы, поскольку известная в то время реакция радиативной рекомбинации обладает на несколько порядков меньшей скоростью ($\sim 10^{-12}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$). Казалось, что выход из затруднения был найден на пути применения сравнительно быстро протекающих реакций с отрицательными ионами. Но для осуществления этих реакций нужна достаточно высокая плотность атмосферы. Герджой и Бионди [20] в 1953 г. предложили заменить гипотезу отрицательных ионов гипотезой «диссоциативной рекомбинации» при объяснении быстрых процессов рекомбинации в E-области ионосферы. При этом они указывали, что результаты ионосферных измерений α' недостаточно уверенны и что по некоторым данным, например Пиддингтона [21], во время затмений было определено и более высокое значение $\alpha' \sim 10^{-7}$ *см*^{3} *сек*$^{-1}$. Аналогичные идеи использования реакций диссоциативной рекомбинации для объяснения процессов в F-области ионосферы выдвигал в 1954—1955 г. Йонезава [22, 23]. В дальнейшем гипотеза Бейтса и Месси об использовании реакций диссоциативной рекомбинации для объяснения нейтрализации в ионосфере получила широкое распространение, а объяснение при помощи отрицательных ионов осталось лишь для области D, расположенной в достаточно плотных слоях атмосферы.

В работах Ратклифа [24] и других авторов рассматривалось различие роли радиативной и диссоциативной рекомбинаций и ионно-обменных реакций в нейтрализации заряженных частиц на различных уровнях в ионосфере. Таким образом, еще до ракетных исследований ионосферы было намечено решение одного из основных вопросов физики ионосферы — вопроса о соотношении и взаимодействии молекулярных и атомных ионов. Масс-спектрометрические измерения на ракетах показали, что в ионосфере отношение концентраций молекулярных ионов к атомным сильно изменяется от значения 10^2 на высотах 130—140 *км* до значений 10^{-3} на высотах 500—600 *км*.

в) Эффективный коэффициент рекомбинации и основные реакции с ионами в ионосфере. По данным наземных ионосферных исследований было установлено, что в течение суток и при различных возмущениях скорость изменения во времени электронной концентрации в E-области ионосферы высока и пропорциональна квадрату электронной концентрации n_e^2 (коэффициент пропорциональности есть эффективный коэффициент рекомбинации α'), а в F-области скорость значительно меньше по абсолютной величине и пропорциональна n_e. Оба эти факта оказываются связанными между собой. Как показал Ратклиф [24], если в ионосфере нейтрализация молекулярных ионов XY^+ происходит по реакции диссоциативной рекомбинации (1), идущей со скоростью $\alpha^* n_e [XY^+]$, где $[XY^+]$ — концентрация ионов XY^+, а нейтрализация атомных ионов A^+ происходит по ионно-молекулярной реакции

$$A^+ + XY \rightarrow \begin{cases} XY^+ + A, \\ XA^+ + Y, \end{cases} \qquad (3)$$

идущей со скоростью $\gamma\,[XY]\,[A^+]$, то результирующая скорость нейтрализации $r = \alpha' n_e^2$ определяется эффективным коэффициентом рекомбинации α', который равен

$$\alpha' = \alpha^* \frac{[XY^+]}{n_e} = \frac{\alpha^*}{1 + \frac{[A^+]}{[XY^+]}} = \frac{\alpha^*}{1 + \frac{\alpha^* n_e}{\gamma\,[XY]}}. \qquad (4)$$

Отсюда следует, что в нижней части ионосферы, где $[XY^+]/[A^+] \gg 1$, $\alpha' = \alpha^*$ и $r \propto n_e^2$, а в верхней части ионосферы, где

$$\frac{[XY^+]}{[A^+]} \ll 1, \qquad \alpha' = \alpha^* \frac{[XY^+]}{[A^+]} \ll \alpha^* \text{ и } r \propto n_e.$$

В настоящее время линейный закон $r \propto n_e$ подтвержден в ряде исследований временных вариаций верхней части ионосферы во время солнечных затмений и в периоды восхода и захода Солнца. Установление экспериментальным путем линейного закона исчезновения электронов в F-области ионосферы подтверждает справедливость выбора цикла реакций (1) и (3) в качестве основных реакций для ионосферы.

Наиболее серьезным аргументом в пользу этих реакций является объяснение высотного хода концентраций атомных и молекулярных ионов, измеренных на ракетах при помощи масс-спектрометров. В работах [25-28] А. Д. Данилов, используя данные об изменении с высотой относительного содержания различных ионов, подтвердил предположение Бейтса и Месси [18] о том, что превращение и уничтожение ионов в ионосфере происходит таким образом, что атомные ионы в результате ионно-молекулярных реакций переходят в молекулярные ионы, а нейтрализация происходит в результате диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов. Принятие реакции диссоциативной рекомбинации является существенным элементом в объяснении изменения относительной концентрации молекулярных и атомных ионов в зависимости от высоты и времени суток. Хотя в работах [25-28] были приняты завышенные значения $\alpha^* = 10^{-6}$ *см*^{3} *сек*$^{-1}$ и скоростей других реакций, а также ошибочно использованы некоторые неосновные реакции, основные выводы этих работ остаются справедливыми, поскольку распределение с высотой относительных концентраций основных ионов зависит лишь от отношения скоростей реакций, а не их абсолютных значений. Можно привести и другие соображения в пользу реакций (1) и (3).

В работе [29] было показано, что определенная комбинация целого ряда экспериментальных величин $\frac{[XY^+]}{[A^+]}\,\frac{n_e}{[XY]}$ на высотах 160—400 *км* остается примерно постоянной. Согласно формуле (4) эта комбинация действительно должна быть постоянной величиной, так как она равна отношению констант реакций γ/α^*.

В работе С. П. Яценко [30] было рассмотрено влияние различия механизмов исчезновения молекулярных и атомных ионов согласно (1) и (3) на характер изменения с высотой концентрации этих ионов (монотонный рост для атомных ионов и наличие максимума для молекулярных). Теоретически ожидаемые различия в высотном ходе ионов действительно наблюдаются по данным масс-спектрометрических измерений на ракетах, что подтверждает справедливость выбора реакций (1) и (3).

В настоящее время общепринято [31], что выше 90—100 *км* диссоциативная рекомбинация является основной реакцией нейтрализации ионов в ионосфере, однако существует большое расхождение мнений относительно величины α^*. С одной стороны, исходя из имевшихся в то время результатов лабораторных экспериментов, Б. А. Багаряцкий [32] и позднее

А. Д. Данилов [25] для всех молекулярных ионов в ионосфере брали $\alpha^* = 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$; с другой стороны, на основании сопоставления с прежними ионосферными данными Йонезавы [22, 23], В. И. Красовский [33], Митра [34] и др. принимали значительно более низкую величину $\alpha^* = 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, а Бейтс и Николе [35] нашли, что для различных ионов необходимо использовать разные константы: $\alpha^*_{NO} = 3\cdot10^{-9}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и $\alpha^*_{O_2^+} = 3\cdot10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Для иона N_2^+ ими, так же как Герцбергом [36, 37], принималось высокое значение $\alpha^*_{N_2^+} = 5\cdot10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

г) Измерение α' в областях E и $F1$ ионосферы. Поскольку основные выводы о механизме и скоростях элементарных процессов в ионосфере апробируются путем сопоставления с величинами α', важно рассмотреть более подробно результаты экспериментальных (в том числе ракетных) исследований α' в ионосфере и определение величин α^* на основании ионосферных данных.

Существует несколько способов определения эффективного коэффициента рекомбинации α' в ионосфере, основанных на измерении вариаций n_e во время солнечных затмений, при восходе и заходе Солнца, в течение суток, во время различных ионосферных возмущений. Эти методы дают различные, часто противоречащие друг другу результаты. Наиболее употребительным способом является измерение α', исходя из суточных вариаций n_e. Обзор этих данных приведен, например, в книге Я. Л. Альперта [38] (стр. 131). Этот метод дает величины $\alpha' \approx 10^{-9}$ — 10^{-8} *см*^{3} *сек*$^{-1}$ для E-области и $(0{,}3—10)\cdot10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ для F-области. Аналогичную величину $\alpha' = (0{,}3 \div 1{,}2)\cdot10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ для E-области получили недавно Букин и Флигель [39], исходя из интерпретации эффекта зимней аномалии. На основании таких измерений долгое время считалось, что $\alpha' \approx 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ в E-области, $\alpha' \approx 10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ днем и $\alpha' \approx$ $\approx 3\cdot10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ ночью в F-области. В результате исследований при помощи ракет и спутников установлено наличие суточных и сезонных вариаций температуры и плотности верхней атмосферы, которые не могут не искажать результатов определения α' указанным выше методом, особенно в F-области [40]. Природа эффективного коэффициента рекомбинации α' и методы его измерения различны в нижней (области E и $F1$) и верхней (область F) частях ионосферы, поэтому рассмотрим их по отдельности.

Наиболее надежным методом определения α' для областей E и $F1$ ионосферы, практически не зависящим от вариаций плотности верхней атмосферы, является измерение во время солнечных затмений. Большой обзор измерений α' этим способом был дан Ратклифом [41]. Для α' в областях E и $F1$ ионосферы были получены значения $(0{,}5—2)\cdot10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и $(0{,}2—1{,}4)\cdot10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ соответственно. В области $F1$ величина α' примерно в два раза меньше, чем в области E. Эти результаты, казалось, хорошо подтверждали выводы, основанные на суточных измерениях. Однако при получении этих данных не учитывался эффект неравномерности распределения коротковолнового излучения по диску Солнца, а также наличие примерно 10—20% излучения за пределами лимба Солнца. Эти важные свойства излучения были давно замечены и в последнее время получили полное доказательство в нескольких ракетных экспериментах. С учетом этого обстоятельства рядом авторов получено, что в E-области ионосферы $\alpha' = (0{,}4—1)\cdot10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ [21, 42–49]. Недавно такие же величины были получены при наблюдении солнечного затмения 15 февраля 1962 г. И. Н. Одинцовой и М. Б. Огирь [50] ($\alpha' = 10^{-6} - 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$), Несторовым и Таубенхаймом [51–55] ($\alpha' \geqslant 1\cdot10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$) и Серафимовым [56] ($\alpha' = (0{,}63 - 2{,}32)\cdot10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$). При этом характер распределения коротковолнового ионизующего излучения по диску Солнца и за его пределами контролировался измерением дециметрового радиоизлучения Солнца

во время затмения. Во время того же затмения Ясинский [57] получил существенно более низкое значение $\alpha' = 1{,}5\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹*. Это вызвано тем, что для оценки яркости источников ионизирующего излучения на диске Солнца и главное за его пределами он не пользовался одновременными измерениями радиоизлучения.

В настоящее время на ряде ионосферных конференций [58-61] было подтверждено, что по затменным данным для E-области следует принимать $\alpha' \geqslant (4 \div 10)\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹*, т. е. на 0,5—1 порядок больше, чем считалось до сих пор. Подобные значения были получены недавно также при измерениях во время внезапных ионосферных возмущений (Уиттен и Поппофф [62], $\alpha' = 5\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹*). Такие же значения $\alpha' \sim \sim 3\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹* можно получить, исходя из данных об энергии коротковолнового излучения Солнца (Ватанабе и Хинтереггер [63]). При получении последней оценки по формуле $\alpha' = q/n_e^2$ для области E ионосферы использовалось завышенное значение n_e и заниженное значение скорости ионообразования $q = 2\cdot 10^3$ *см⁻³ сек⁻¹* при Солнце в зените, тогда как другие авторы дают для q значения $\sim 5\cdot 10^3$ *см⁻³сек⁻¹* [40], $4{,}2\cdot 10^3$ *см⁻³сек⁻¹* [64], а недавно Хинтереггер и др. [65] получили $q \approx 7\cdot 10^3$ *см⁻³сек⁻¹*. При сравнении величин q с ракетными данными об n_e и ионном составе в работе [40] было получено, что $\alpha' \approx 10^{-7}$ *см³сек⁻¹* и $\alpha^* = \alpha_0 T^{-1/2} = (1 \div 1{,}7)\times \times 10^{-7}$ *см³сек⁻¹*. В работе [64] аналогичным образом получены величины $\alpha' = 1{,}1\cdot 10^{-7}$ *см³ сек⁻¹* и α^* для различных ионов, приведенные в табл. II. Во время солнечного затмения 20 июля 1963 г. был осуществлен пуск серии из шести ракет до высоты 200 *км* и получена оценка снизу величины эффективного коэффициента рекомбинации в области E : $\alpha' > > 1\cdot 10^{-7}$ *см³сек⁻¹* [66].

Недавно Смит [67] опубликовал оценку величины $\alpha' = 2\cdot 10^{-8}$ *см³ сек⁻¹* для ночных условий в области E ионосферы, основываясь на ракетных измерениях электронной концентрации n_e после захода Солнца вечером и под утро. Уменьшение n_e в течение ночи соответствует эффективному коэффициенту рекомбинации, равному $\alpha' \quad 2\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹*, и указывает на отсутствие ночного источника ионизации. Недостатком этой работы является то, что оба измерения проводились в разные ночи. По существу, этот метод ничем не отличается от наземного метода определения α' по характеру уменьшения n_e после захода Солнца, который по последним данным дает $\alpha' = 7\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹* [68]. Этот метод был применен Титериджем [69] к профилям n_e (h), построенным по данным ионосферных станций. Было получено, что после захода Солнца эффективный коэффициент рекомбинации не изменяется в течение ночи и в среднем равен $2\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹* на высотах от 100 до 200 *км*. Кроме того, Титеридж нашел, что скорость уменьшения n_e после захода Солнца в период минимума в два раза выше, чем в период максимума солнечной активности. Приведенные оценки α' для ночи не согласуются с выводами Митры [70, 71] о постепенном уменьшении α' в течение ночи от 10^{-8} до 10^{-9} *см³сек⁻¹*, однако Митра использовал сильно заниженное дневное значение $\alpha' = = 10^{-8}$ *см³сек⁻¹*.

Таким образом, в области E ионосферы при температуре $\sim 300°$ К ночью $\alpha' = 2\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹* (если ночной источник ионизации отсутствует) и днем $\alpha' = (4 \div 10)\cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹* (бóльшее значение более вероятно), а в области $F1$ при температуре $\sim 1000°$ К α' примерно в два раза меньше. Однако вторая оценка для более высокой температуры является лишь ориентировочной, так как она основана на малонадежных оценках величины α' для области $F1$. Для оценки α' при более высоких температурах лучше использовать данные для области $F2$ (см. ниже).

д) Выводы об α^* из данных об α'. Использование ракет при некоторых ионосферных исследованиях позволяет получить величины α^* для отдельных ионов. Но прежде чем излагать результаты этих эпизодических измерений α^*, рассмотрим возможность определения α^* на основании многочисленных и более надежных данных об α'.

При помощи масс-спектрометрических измерений на ракетах [6-9] установлено, что днем в области E в основном имеется два иона: $\sim 75\%$ NO^+ и $\sim 25\%$ O_2^+. Тогда, исходя из приведенных выше данных об α' и учитывая, что $\alpha' = \sum \alpha_i^* \frac{n_i}{n_e}$, получим, что $\alpha^*_{NO^+} \leqslant (5 \div 13) \times \times 10^{-8}$ *см³сек⁻¹* и $\alpha^*_{O_2^+} \leqslant (1{,}5 \div 4) \cdot 10^{-7}$ при температуре области E. Для получения более определенных заключений об α^* необходима дополнительная информация.

Бейтс и Мак-Дауэлл [72] показали, что величина эффективного коэффициента рекомбинации, определяемого во время солнечного затмения, близка к величине коэффициента рекомбинации в зависимости от способа определения либо медленно, либо быстро рекомбинирующего иона в ионосфере. На основании выводов этой работы Мак-Элхинни [47] по материалам затмения 25 декабря 1954 г. нашел, что в области E ионосферы для медленно рекомбинирующего иона $\alpha_1 = 5 \cdot 10^{-9}$ *см³сек⁻¹*, а для быстро рекомбинирующего $\alpha_2 = 10^{-7}$ *см³сек⁻¹*, если $n_1^+/n_2^+ = 4$. Если же $n_1^+/n_2^+ = 1$ (что менее подходит для области E ионосферы), то $\alpha_1 = 1 \cdot 10^{-9}$ *см³сек⁻¹* и $\alpha_2 = 10^{-7}$ *см⁻³сек⁻¹*. Можно считать, что α_1 относится к иону NO^+, а α_2 к иону O_2^+. Эти оценки коэффициентов α_i приводят к величине эффективного коэффициента рекомбинации $\alpha' = (2{,}5 \div 5) \cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹*, что близко к величине $\alpha' = 4 \cdot 10^{-8}$ *см³сек⁻¹*, которая была получена по данным того же затмения после учета эффекта излучения солнечной короны за пределами диска Солнца [47].

Боухилл [73] развил работу [72] и показал, что различные используемые в ионосферных исследованиях методы определения эффективного коэффициента рекомбинации (не только во время солнечного затмения, но и во время сумерек и при определении α' по суточным вариациям n_e) дают различные результаты, поскольку ионосферная плазма состоит из смеси ионов с различной скоростью рекомбинации. В ионосферных исследованиях используется определение эффективного коэффициента рекомбинации α' как коэффициента в формуле

$$r = \alpha' n_e^2, \tag{5}$$

связывающей число рекомбинаций r с квадратом электронной концентрации n_e. В аэрономии при рассмотрении фотохимических процессов в ионосфере рекомбинация в каждом кубическом сантиметре определяется суммой рекомбинаций всех ионов с концентрацией n_i^+:

$$r = \sum_i \alpha_i n_i^+ n_e = n_e^2 \sum \frac{n_i^+}{n_e} \alpha_i, \tag{6}$$

т. е. эффективный коэффициент рекомбинации α' здесь является средним взвешенным из коэффициентов рекомбинации всех ионов. При равенстве между собой α_i^* получаем формулу (2), поскольку для атомных ионов $\alpha_i \ll \alpha^*$. Боухилл [73] показал, что лишь при некоторых измерениях вариаций n_i в ионосфере получают эффективный коэффициент рекомбинации, определяемый формулой (6), в других случаях измеряют величины $(\alpha')^2$ или $(1/\alpha')$, являющиеся средневзвешенными из α_i^2 и $1/\alpha_i$ соответственно. При этом в качестве весов могут входить не только относительные концентрации ионов, как в формуле (6), но и относительная

доля образования ионов в общей скорости ионообразования q. При изменении интенсивности ионизующего агента и электронной концентрации должны также наблюдаться известные вариации эффективного коэффициента рекомбинации в зависимости от времени, поскольку концентрация каждого иона определяется своим независимым уравнением равновесия

$$\frac{dn_i^+}{dt} = q_i - \alpha_i n_i^+ n_e. \qquad (7)$$

Правильный учет этой особенности позволяет найти и эффективный коэффициент рекомбинации, и коэффициент рекомбинации для каждого иона в отдельности. После захода Солнца или во время солнечного затмения ионы с высоким α^* исчезают быстрее, что приводит к уменьшению α'.

Вообще говоря, выводы об α_i^* из анализа измеренных величин α' не могут быть однозначными, если неизвестно (например, из масс-спектрометрических измерений) число ионов в смеси и их относительное содержание. Некоторые приближенные выводы, полученные при упрощающем предположении о том, что смесь состоит из ионов двух сортов, могут быть полезными. Используя наблюдаемое после захода Солнца уменьшение величины α' в области E, Боухилл [73] нашел, что коэффициент рекомбинации у быстро рекомбинирующего иона по крайней мере в 6,4 раза больше, чем у медленно рекомбинирующего иона. Однако, исходя из сравнения результатов измерения эффективного коэффициента рекомбинации во время затмения и по суточным вариациям n_e, он нашел различие коэффициентов рекомбинации в 10 раз, в согласии с выводами Мак-Элхинни [47] по затменным данным.

В работе Боухилла [73] также показано, что распространенный в ионосферных исследованиях метод определения эффективного коэффициента рекомбинации по запаздыванию относительно полудня момента наступления максимума в суточном ходе n_e в области E дает не средневзвешенное α', а величину, фактически близкую к коэффициенту рекомбинации медленно рекомбинирующего иона. Таким образом, получаемая в этих измерениях величина $\sim 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, если пренебречь эффектом суточных вариаций плотности верхней атмосферы (что, вообще говоря, неверно [29, 40]), должна относиться к иону NO^-.

Используя для дневной и ночной ионосферы в области E величины α', измеренные различными методами, Боухилл нашел, что $\alpha^*_{NO^+} = 6\cdot 10^{-9}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и $\alpha^*_{O_2^+} = 6\cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Эти величины следует рассматривать как оценки снизу, поскольку в качестве исходных данных были использованы заниженные величины α'. Еще более заниженные оценки $\alpha^*_{NO^+} = 3\cdot 10^{-9}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и $\alpha^*_{O_2^+} = 3\cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ для области E получили аналогичным методом Бейтс и Николе [35], поскольку они использовали заниженную для дневных условий величину $\alpha' = 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Исходя из более разумной величины $\alpha' \sim 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, получим на порядок более высокие оценки α_{NO^+} и $\alpha_{O_2^+}$.

Боухилл [73] получил приближенные данные об α^*, предполагая, что в ионосфере имеется лишь два сорта ионов с различными коэффициентами рекомбинации, поскольку он не рассматривал конкретных процессов и химических реакций, в которых возникают и преобразуются различные ионы. Более полно этот вопрос был рассмотрен в работе Бейтса и Николе [35] и недавно в работах Нортона и др. [64], А. Д. Данилова [74], а также Холмса и др. [75]. В результате этих исследований, в которых подробно анализируется вся совокупность возможных в верхней атмосфере реакций, получены выводы не только о величине α', но и о концентрации основных ионов на различных высотах. Поэтому можно проводить сравнение

вычисленных теоретическим путем и величин α', и концентраций ионов с экспериментальными результатами масс-спектрометрических измерений на ракетах. В результате таких сравнений были получены выводы о константах α^*, приведенные в табл. II.

Таблица II

Ион / Автор	$\alpha_{N_2^+}$, $см^3 сек^{-1}$	$\alpha_{O_2^+}$, $см^3 сек^{-1}$	α_{NO^+}, $см^3 сек^{-1}$	Высота, *км*	T, °K
Бейтс и Николе [35]	$5\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-9}$	~250	1500
Нортон и др. [64]	$4\cdot10^{-7}\frac{300}{T}$	$2\cdot10^{-7}\frac{300}{T}$	$6{,}7\cdot10^{-8}\frac{300}{T}$	100—200	300—1000
Данилов [74]	—	$(1\div2)\cdot10^{-7}\sqrt{\frac{300}{T}}$	$(2\div4)\cdot10^{-8}\sqrt{\frac{300}{T}}$	100—200	300—1000
Холмс и др [75]	—	$3{,}3\cdot10^{-8}$ $4{,}2\cdot10^{-8}$ $8{,}8\cdot10^{-8}$	$1{,}2\cdot10^{-8}$ $2{,}0\cdot10^{-8}$ $6{,}3\cdot10^{-8}$	130 140 150	420 523 623

Хотя все авторы использовали масс-спектрометрические данные об ионном составе, каждый из них исходил из своей системы данных об ионосфере, принимал различную зависимость константы α^* от температуры, что привело к довольно сильному различию результатов вычисления. Это различие характеризует все еще существующую неуверенность во многих данных об ионосфере.

В табл. II мы привели данные Холмса и др. [75], полученные путем сравнения теоретического уменьшения концентраций ионов O_2^+ и NO^+ после захода Солнца и результатов проведенных авторами [75] масс-спектрометрических измерений ионного состава атмосферы на высотах 100—200 *км* до и после захода Солнца. При этом ниже 150 *км* наблюдалось более медленное уменьшение электронной концентрации, чем на высотах, бо́льших 150 *км*. Поскольку температура атмосферы растет с высотой, из этого факта следует, что величина α^* для преобладающих ионов O_2^+ и NO^+ должна увеличиваться с увеличением температуры, если ночью не существует дополнительного источника ионизации. Холмс и др. [75] считают полученный ход α^* с изменением T реальным и рассматривают возможность теоретического обоснования этого явления. Однако полученные в работе [75] значения $\alpha^*_{NO^+}$ и $\alpha^*_{O_2^+}$ являются слишком низкими для области E и не согласуются с другими ионосферными определениями этой константы. С другой стороны, в настоящее время обнаружено много серьезных аргументов в пользу существования ночью дополнительного источника ионизации в ионосфере. В свете этого результаты Холмса и др. [75] следует, по нашему мнению, рассматривать с точки зрения указания на существование такого источника, а не с точки зрения необычной зависимости α^* от температуры.

е) Измерение α^* в нижней части ионосферы. Непосредственную оценку $\alpha^* = 5\cdot10^{-7}$ $см^3 сек^{-1}$ по данным о величине α' в области D ионосферы получили Уиттен и Поппофф [62, 76, 77]. Эта оценка относится к температуре $\sim 200°$ K, однако неясно, к какому иону, O_2^+ или NO^+, поскольку неизвестно, какой из этих ионов преобладает в области D ионосферы. Во всяком случае, вероятно, константа α^* должна быть меньше указанной величины для любого из этих ионов, так как скорости их образования в области D, по-видимому, близки между собой.

Из анализа данных о спаде поглощения космического радиоизлучения после ядерного взрыва Лелевье [78] также оценил коэффициент диссоци-

ативной рекомбинации молекулярных ионов на высоте ~ 70 *км* $\alpha^* = (3 \div 7)\cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ с наиболее вероятным значением $4\cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Так же как у Уиттена и Поппоффа, этот коэффициент относится или к NO^+, или к O_2^+ при температуре около 200° К. Недавно Нарцисси и Бэйли [79] при помощи масс-спектрометра определили, что от 64 до 83 *км* преобладает ион NO^+, а ион O_2^+ появляется лишь выше 75 *км*. Таким образом, по-видимому, данные Уиттена и Поппоффа и Лелевье следует относить к иону NO^+. Величину $\alpha_{NO^+} \sim 3\cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ можно получить, если использовать данные прямых ракетных экспериментов в верхней атмосфере при выпуске с ракет на высоте 95 *км* паров окиси азота [80, 81], исходя из непосредственных измерений скорости уменьшения n_e в облаке.

Оценку величины $\alpha^*_{N_2^+} = 7\cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ из анализа данных о свечении полосы N_2^+3914 Å в области $F1$ ионосферы с использованием данных Хинтереггера [82] о коротковолновом излучении Солнца, получили недавно Валлас и Нидей [83]. Хотя авторы относят эту величину к 300 К, но, может быть, следует принимать более высокую температуру, ~ 1000 К, характерную для области $F1$ в период минимума солнечной активности, тем более, что в этом эксперименте вращательная температура полосы 3914 Å была оценена в $1200 \pm 200°$ К. Оценку $\alpha^*_{N_2^+}$ можно также получить, исходя из данных Оденкранца и др. [84] об экспоненциальном спаде яркости всплеска свечения N_2^+ 3914 Å, вызванного в верхней атмосфере высотным ядерным взрывом. Поскольку постоянная затухания первичного всплеска излучения оказалась очень малой (~ 5 *сек*), это приводит к весьма большой величине $\alpha \approx \frac{1}{\tau n_e} \approx 10^{-6}$—$10^{-5}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. После рассмотрения лабораторных данных об $\alpha^*_{N_2^+}$ мы попытаемся дать объяснение этому факту.

ж) Измерение α' в области $F2$ ионосферы и выводы об α^*. Ранее для области F принималось, что $\alpha' = (0{,}8—1)\times 10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ днем и $3\cdot 10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ ночью, хотя Бейтс [85] допускал большой разброс величин $\alpha' = 4\cdot 10^{-11}$—$1\cdot 10^{-9}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Потом появились работы Шмерлинга, Ратклифа и Томаса [86, 87], показавшие, что в области F временные вариации электронной концентрации n_e пропорциональны не квадрату, а первой степени n_e с коэффициентом пропорциональности β. Для ночной ионосферы вблизи минимума солнечной активности была определена величина

$$\beta = 10^{-4} \exp\left(\frac{300-h}{50}\right) \text{ сек}^{-1}.$$

Это значение в дальнейшем использовалось во многих работах по ионосфере и даже вошло в учебники. Однако в последнее время появилось несколько новых подробных исследований величины β в различных условиях. Известна работа Ван-Зандта, Нортона и Стоунхокера [88], где во время солнечного затмения 12 октября 1958 г., т. е. в период максимума солнечной активности, была определена величина

$$\beta = 6{,}8\cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{300-h}{103}\right) \text{ сек}^{-1},$$

которая для области $F2$ оказывается почти на порядок выше, чем величина Шмерлинга — Ратклифа для ночной ионосферы, и в 2—5 раз выше, чем величины β, определенные по другим затменным данным. Возможно, тут проявилось влияние солнечного цикла. Однако в работе Ришбета и Сетти [89] на основании детального анализа результатов измерений n_e в F-области во время восхода Солнца независимо от периода солнечной активности было получено, что $\beta \approx 3\cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$

летом и $\approx 1{,}8\cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ зимой. В этой работе использовались лишь утренние значения β. Между тем в большом подробном исследовании суточных вариаций профилей электронной концентрации, проведенном В. М. Поляковым [90], было установлено, что утром, спустя некоторое время после восхода Солнца, величина β (обозначенная им через K) резко уменьшается, особенно в зимний период. Кроме того, было получено, что в области F полуденное значение β летом в 2—3 раза больше, чем зимой, и достигает летом таких же значений, какие были зерегистрированы Ван-Зандтом и др. [88]. В работе [90] не учитывался, однако, эффект суточных вариаций плотности верхней атмосферы, который может существенно исказить результаты. Аналогичная работа, но только по анализу ночных ионосферных данных, была недавно проведена Нисбетом и Квинном (см. [91]); в этой работе было установлено, что на высоте ~ 300 *км* ночные значения коэффициента β изменяются в течение солнечного цикла примерно в 30 раз, достигая в период максимума величины $\beta \approx 6 \times \times 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$, найденной для дневных условий Ван-Зандтом и др. [88]. При сравнительно спокойных в магнитном отношении условиях (индекс $K_p < < 4{,}5$) величина β летом в 1,5—2 раза выше, чем зимой. Более резкие сезонные вариации величины β (от $2\cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ летом до $(4 \div 5)\cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$ зимой) в период максимума солнечной активности были найдены Бергом [92] при магнитно-возмущенных условиях. При этом было также найдено, что в среднем величина эффективного коэффициента рекомбинации в F-области α' равна $7{,}4\cdot 10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и увеличивается ночью до значения $1{,}5\cdot 10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. В период вскоре после максимума солнечной активности (20.XI 1960 г.) Орсини и Мазилли [93] из анализа возмущения F-области ионосферы, вызванного мощной солнечной вспышкой, также получили высокое значение $\beta = (3{,}6 \div 5{,}3)\cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$.

Таким образом, важно отметить, что в области F ионосферы наблюдаются значительные вариации коэффициентов рекомбинации β и α в зависимости от солнечной активности, сезона года и времени суток. Эти вариации, очевидно, вызваны известными колебаниями температуры верхней атмосферы, что приводит к изменению плотности и состава на уровне слоя F и определяет вариации скорости рекомбинации. При детальном анализе условий образования области F ионосферы необходимо учитывать эти изменения.

Из теоретических соображений следует, что $\beta = \alpha' n_e$, а $\alpha' = = \Sigma\, \alpha^* \frac{[XY^+]}{n_e}$, поэтому величина β оказывается равной

$$\beta = \Sigma \alpha^* [XY^+]. \tag{8}$$

В период максимума солнечной активности в области $F2$ n_e равно $(1 \div 2) \times \times 10^6$ *см*$^{-3}$, $\beta = 4\cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ и согласно масс-спектрометрическим измерениям на третьем искусственном спутнике [7] $\frac{[NO^+]}{n_e} \approx 3\cdot 10^{-2}$ и $\frac{[O_2^+]}{n_e} \approx \approx 1{,}5\cdot 10^{-2}$. На основании этих данных и формулы (8) получаем оценку константы скорости диссоциативной рекомбинации для иона O_2^+ или NO^+: $\alpha^*_{NO^+} \leqslant 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ или $\alpha^*_{O_2^+} \leqslant 2\cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Поскольку в области $F2$ $T \sim 2000°$ К, полученная оценка α^* относится к этой температуре. Эта оценка α^* более надежна, чем полученная выше по неуверенным данным для области $F1$, где температура лишь немного меньше.

Другая возможность оценить скорость рекомбинаций в ионосфере, а следовательно, оценить и величину α^*, связана с рассмотрением скорости ионизации и энергетического баланса в ионосфере. Для этого могут быть использованы данные об интенсивности коротковолнового излучения Солнца, производящего ионизацию и разогрев верхней атмосферы Земли, или данные о потоке тепла от верхних слоев атмосферы к нижним. Сле-

дует, однако, иметь в виду, что использование этих оценок затруднено из-за того, что отсутствуют четкие представления о том, какая часть излучения идет на ионизацию, а какая на нагревание. Рассмотрение ракетных данных о спектре и интенсивности коротковолнового излучения Солнца и распределении температуры в верхней атмосфере [29] показывает, что мощность источников энергии в верхней атмосфере в период максимума солнечной активности составляет по некоторым оценкам $\leqslant 0{,}3$—1 *эрг/см²сек*, а по другим $\geqslant 10$ *эрг/см²сек*.

В последнее время наблюдается тенденция к сближению этих крайних точек зрения. С одной стороны, теоретические оценки интенсивности солнечного излучения в результате ряда уточнений (Г. М. Никольский [94]) снижены до ~ 6 *эрг/см²сек* (для максимума солнечной активности). С другой стороны, последние ракетные измерения Хинтереггера и др. [82,95] для периода спада солнечной активности дают более высокую, чем раньше, величину интенсивности — 2,7 *эрг/см²сек*. В работе авторов [96] были рассмотрены различные оценки мощности источников ионизации верхней атмосферы. Наиболее надежные оценки, основанные на данных о солнечном излучении и градиентах по высоте температуры в верхней атмосфере, приводят с учетом имеющейся неопределенности к величине 3—10 *эрг/см²сек* для периода максимума солнечной активности. Отсюда следует, что для наиболее обильного иона NO^+ величина $\alpha^*_{NO^+} \leqslant 3 \times 10^{-8}$ *см³сек*$^{-1}$ [96] на высотах 200—250 *км*, т. е. для температуры $\sim 1500°$ K, которой характеризуется эта область ионосферы днем в период максимума солнечной активности. Эта величина согласуется с величиной $\sim 10^{-8}$ *см³сек*$^{-1}$, полученной выше для несколько более высокой температуры по данным об эффективных коэффициентах рекомбинации в F-области ионосферы. Для ионов O_2^+ и N_2^+ коэффициенты α^* должны быть выше, чем для NO^+. Заметим, что для периода минимума солнечной активности, когда температура атмосферы ниже, оценка величины $\alpha^*_{NO^+}$ может быть иной, поскольку в областях E и D эта величина порядка $(4—10) \times 10^{-8}$ и $(3—5) \cdot 10^{-7}$ *см³сек*$^{-1}$ соответственно, что свидетельствует о сильной зависимости $\alpha^*_{NO^+}$ от температуры.

Для объяснения процессов интенсивной нейтрализации в основной части ионосферы, как было показано выше, необходимо предполагать механизм диссоциативной рекомбинации. Последняя должна приводить к быстрому исчезновению молекулярных ионов. В то же время, согласно экспериментальным данным, молекулярные ионы имеются в заметных количествах до высот 400—500 *км* и выше. Это по-новому поставило проблему объяснения механизма образования этих ионов в ионосфере, способного уравновесить высокую скорость их исчезновения по реакциям диссоциативной рекомбинации.

Б. Ионно-молекулярные реакции

После открытия ионосферы в 1925 г. проблема объяснения ее природы и выяснения протекающих в ней процессов всегда была одной из наиболее трудных. Особые трудности возникали в связи с тем, что до проведения широких исследований при помощи ракет не были известны ни состав ионосферы, ни интенсивность и спектр коротковолнового ионизующего излучения Солнца, ни даже точное распределение электронной концентрации и плотности атмосферы с высотой, без чего приходилось делать многочисленные предположения и догадки на основании всевозможных косвенных данных, получаемых из наземных наблюдений радиозондирования ионосферы, распространения радиоволн, свечения ночного неба и т. п.

Ранее считалось, что образование различных слоев ионосферы E, $F1$ и $F2$ связано с тем, что в них главным образом ионизуются различные частицы атмосферы с различными потенциалами ионизации. Так, например, считалось, что ответственными за образование ионов в слое E являются молекулы кислорода (потенциал ионизации $W_{O_2} = 12{,}2$ *эв*), в слое $F1$ — атомы кислорода ($W_O = 13{,}5$ *эв*), а в слое $F2$ — молекулы азота ($W_{N_2} = 15{,}5$ *эв*). Предполагались и другие модели подобного рода. Однако различие потенциалов ионизации различных молекул настолько незначительно, что при реальном, определенном при помощи ракет распределении энергии в спектре Солнца скорости их ионизации в расчете на одну частицу должны быть практически одинаковы. В связи с открытием при помощи ракет большого количества ионов NO^+ в верхней атмосфере стали предполагать присутствие большого количества нейтральных молекул NO в атмосфере, однако такие предположения не подтвердились. Делались также предположения, что на различных высотах происходят различного рода процессы ступенчатой ионизации частиц, происходящие с предварительным возбуждением. Это предположение также не согласуется с данными о концентрациях таких частиц в атмосфере и о спектре Солнца. В свете этого для объяснения интенсивного образования молекулярных ионов в ионосфере все большее значение приобретают ионно-молекулярные реакции. Рассмотрим сначала, какие вообще ионно-молекулярные реакции возможны в верхней атмосфере Земли.

Для процессов типа

$$A_1^+ + A_2 \rightarrow A_3^+ + A_4, \tag{9}$$

где A_1 — A_4 — некоторые частицы (атомы или молекулы), в настоящее время нет строго установившегося названия. Употребляются термины «перезарядка», «перенос» или «обмен» заряда, «ионно-обменные реакции» или «реакции между ионами и нейтральными частицами». Предложенный недавно термин «ионно-обменные процессы» не является вполне удачным, поэтому вслед за работой В. Л. Тальрозе [97], где этот вопрос рассмотрен в деталях, мы предлагаем называть процессы типа (9) ионно-молекулярными реакциями, подразделяя их (когда это необходимо) на процессы перезарядки (т. е. переноса электрона без изменения структуры участвующих частиц)

$$X^+ + YZ \rightarrow X + YZ^+ \tag{10}$$

и процессы переноса тяжелой заряженной частицы

$$X^+ + YZ \rightarrow XY^+ + Z, \tag{11}$$

идущие с образованием промежуточного комплекса. Последние процессы могут приводить как к результатам, аналогичным результатам процессов перезарядки, так и к образованию новых нейтральных частиц и ионов. Очевидно, что в случае процессов типа

$$X^+ + X_2 \rightarrow X_2^+ + X \tag{12}$$

оба типа процессов (10) и (11) неразличимы.

В 1949 году Бейтс впервые указал [85] на возможную роль ионно-молекулярных процессов в верхней атмосфере. Рассматривая возможные пути исчезновения ионов N_2^+ в ионосфере, он предложил два ионно-молекулярных процесса:

$$N_2^+ + O \rightarrow N_2 + O^+ \tag{13}$$

и

$$N_2^+ + N \rightarrow N_2 + N^+. \tag{14}$$

Позднее [98] он высказал предположение, что процессы «чистой» перезарядки типа (10), за редким исключением, являются медленными процессами, поскольку они связаны с возбуждением электронных уровней. В то же время ионно-молекулярные процессы, идущие с переходом тяжелой частицы (11), являются чисто химическими процессами и могут иметь высокий коэффициент скорости. В качестве основных процессов такого рода, способных играть существенную роль в верхней атмосфере, Бейтс [98] указал реакции

$$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N, \tag{15}$$

$$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O. \tag{16}$$

Интересные идеи высказывались в 1955 г. Йонезавой [22]. Рассматривая вопрос о рекомбинации электронов в слое $F2$ ионосферы, он предположил, что эта рекомбинация осуществляется путем диссоциативной рекомбинации ионов N_2^+ и O_2^+ с константой скорости порядка 10^{-8} *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Кроме того, он предположил, что ионы O_2^+ могут образовываться в результате реакции (16). Однако получить удовлетворительное решение задачи автору [22] не удалось, очевидно, потому, что не были приняты во внимание очень важные процессы

$$NO^+ + e \rightarrow N' + O' \tag{17}$$

и (15) с участием ионов NO^-, о существовании которых в ионосфере в 1955 г. еще не было известно.

В. И. Красовский [33] в поисках путей образования молекулярных ионов в областях E и F ионосферы рассмотрел все возможные ионно-молекулярные реакции в кислородно-азотной системе и, отбросив эндотермические процессы, получил следующую систему возможных реакций: (14) — (16) и

$$O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O, \tag{18}$$

$$O_2^+ + N \rightarrow NO + O^+, \tag{19}$$

$$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O, \tag{20}$$

$$N^+ + O_2 \rightarrow NO + O^+, \tag{21}$$

$$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N. \tag{22}$$

Процессы (20) — (22) и (14), по мнению автора, мало эффективны в сравнении с процессами (15) и (16), поскольку количество ионов N^+ и N_2^+ в верхней атмосфере должно быть меньше количества ионов кислорода. С другой стороны, эффективность процессов (18) и (19) также должна быть низка, поскольку на тех высотах, где могут быть ионы O_2^+, мало атомарного азота. Таким образом, согласно В. И. Красовскому [33], основными ионно-молекулярными процессами в верхней атмосфере также являются процессы (15) и (16) с коэффициентом скорости порядка 10^{-10} *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

Какие из ионно-молекулярных реакций являются наиболее важными в верхней атмосфере, можно определить только при рассмотрении приложения этих реакций к конкретным вопросам, связанным с выяснением соотношения между концентрациями различных ионов и их распределением по высоте. При масс-спектрометрических измерениях на ракетах и третьем советском спутнике [7-9] было установлено, что ниже 200—250 *км* молекулярных ионов больше, чем атомных. Основным молекулярным ионом на всех высотах является ион NO^+, причем концентрация NO^+ достигает максимума на высоте порядка 200 *км*. Основным атомным ионом является ион O^+, максимум концентрации которого достигается на высоте ~300 *км* в области F, где находится основной максимум электронной концентрации.

В появившейся в 1958 г. работе Герцберга[36] подчеркивается важность ионно-молекулярных процессов в верхней атмосфере и указывается, что такие процессы, видимо, имеют сечение, превосходящее газокинетическое. В этой же работе приведена система ионно-молекулярных реакций с участием ионов O^+ и O_2^+, содержащая процессы (15), (16), (18), (19) и реакцию

$$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO. \qquad (23)$$

При этом, по мнению автора, значения коэффициентов скорости реакций (15), (16) и (19) имеют примерно один порядок величины: $\gamma_{15} \sim \gamma_{16} \sim \sim \gamma_{19} \sim 10^{-9}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Считая, что указанная система замкнута относительно ионов O_2^+, Герцберг, исходя из равенства скоростей образования и исчезновения этих ионов, вычислил отношение концентраций $[O_2^+]/[O^+]$ и сравнил свою теорию с экспериментом. Оказалось, что согласие теории с экспериментальными данными Джонсона и сотрудников[6] наблюдается только при аномально высоком отношении концентраций атомного и молекулярного азота в атмосфере ($[N]/[N_2]$ в 10 раз больше даваемого Миллером[99]). В настоящее время экспериментальные данные о составе атмосферы до высот 200 *км*[100, 101] показывают, что отношение $[N]/[N_2]$ много меньше, чем пришлось принять Герцбергу для согласования теоретического и экспериментального отношений $[O_2^+]/[O^+]$. Это связано с тем, что Герцберг[36] неправильно выбрал основные процессы, контролирующие концентрацию ионов O_2^+, не приняв во внимание очень быстрый процесс исчезновения этих ионов по реакции диссоциативной рекомбинации

$$O_2^+ + e \rightarrow O' + O. \qquad (24)$$

В 1959 г. Бейтс[102] подтвердил высказанную им ранее[85, 98] точку зрения на роль ионно-молекулярных процессов в верхней атмосфере и указал, что обнаруженные экспериментально на высотах 100—400 *км* ионы NO^+ должны являться продуктом реакции (15).

Йонезава и др.[103] в 1959 г. рассмотрели образование нижней части слоя *F* в результате совместного действия следующих механизмов: фотоионизации атомов кислорода, ионно-молекулярных процессов (15) и (16) и исчезновения образовавшихся ионов NO^+ и O_2^+ в результате реакций диссоциативной рекомбинации (17) и (14). Авторы работы[103] получили согласие вычисленного и наблюдавшегося Джонсоном и др.[6] распределений ионов O^+, NO^+ и O_2^+ на высотах 130—200 *км* при величине коэффициента диссоциативной рекомбинации ионов O_2^+ и NO^+ $\alpha^* \sim 1{,}1 \times \times 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и константах скорости реакций (15) и (16): $5{,}2 \cdot 10^{-10}$ и $2{,}9 \cdot 10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ соответственно. Однако, как указано в работе[103], такая высокая величина принимавшихся констант реакций требует для поддержания наблюдающейся электронной концентрации в атмосфере значительно большего потока ионизующего излучения, чем это принималось раньше.

Рассматривая возможные механизмы образования и исчезновения ионов NO^+ в верхней атмосфере, А. Д. Данилов[26] показал, что основными процессами, контролирующими концентрацию ионов NO^+, являются ионно-молекулярная реакция (15) и диссоциативная рекомбинация (17). Для условий равенства скоростей этих процессов было получено[26] отношение

$$\frac{[NO^+]}{[O^+]} = \frac{\gamma_{15}}{\alpha^*_{NO^+}} \frac{[N_2]}{n_e}. \qquad (25)$$

Проведенные на основании экспериментальных данных о плотности и концентрации электронов в верхней атмосфере расчеты показали, что

величины отношения $[NO^+]/[O^+]$, вычисленные с помощью равенства (25), совпадают с экспериментальными данными В. Г. Истомина[7] и Джонсона и др. [6] во всем рассмотренном интервале высот 100—400 *км* при величине $\gamma_{15}/\alpha^*_{NO^+}$, равной 10^{-4}. Расчеты, выполненные Г. С. Ивановым-Холодным [11] на основании несколько иных, чем в работе [26], данных о плотности и электронной концентрации в верхней атмосфере, дают величину $\gamma/\alpha^* = 6\cdot10^{-5}$. Различие вычисленных величин связано с имеющейся неопределенностью исходных данных о параметрах верхней атмосферы. Полученное таким образом значение $\gamma_{15}/\alpha^*_{NO^+} = (5—10)\cdot10^{-5}$ является для ионосферы важной экспериментальной величиной, которая позволяет жестко связать константы основных процессов при теоретических рассмотрениях (см. ниже).

В работе [26] на основании опубликованных в то время лабораторных данных [104, 105] величина коэффициента диссоциативной рекомбинации α^* была принята равной 10^{-6} *см*^{3}*сек*$^{-1}$, что привело к заключению, что коэффициент ионно-молекулярной реакции (15) γ_{15} имеет порядок 10^{-10} *см*^{3}*сек*$^{-1}$, как это и принималось Бейтсом [98] и В. И. Красовским [33]. Однако в настоящее время эта величина коэффициента диссоциативной рекомбинации представляется слишком высокой и неприемлемой для ионосферы. Как было показано выше, величина $\alpha^*_{NO^+}$ должна составлять примерно $(1—3)\times\times10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ в основной части ионосферы в области $F1$ и $F2$. В этом случае для выполнения соотношения $\gamma_{15}/\alpha^*_{NO^+} \approx 10^{-4}$ константа ионно-молекулярной реакции (15) должна быть значительно ниже и составлять несколько единиц на 10^{-12} *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

В работе Бейтса и Николе [35] было пересмотрено высказывавшееся ранее Бейтсом [98] мнение о высокой скорости ионно-молекулярных процессов в ионосфере. Рассмотрев возможные пути исчезновения ионов O^+ в верхней атмосфере в результате ионно-молекулярных реакций, авторы нашли, что

$$n_t(O^+) = n_0(O^+)\exp(-\mu t), \tag{26}$$

где $n_0(O^+)$ — концентрация ионов O^+ в момент захода, $n_t(O^+)$ — концентрация тех же ионов через интервал времени t после захода, а величина μ равна

$$\mu = \gamma_{15}[N_2] + \gamma_{16}[O_2] + (\gamma_{28} + \gamma_{29})[NO], \tag{27}$$

где γ_{28} и γ_{29} — константы реакций

$$O^+ + NO \rightarrow NO^+ + O, \tag{28}$$

$$O^+ + NO \rightarrow N + O_2^+ \tag{29}$$

соответственно. Если принять для коэффициентов γ_i в выражении (27) величины порядка 10^{-9} *см*^{3}*сек*$^{-1}$, как это делал Герцберг [36], то величина μ для высоты 200 *км* получится равной примерно 3 *сек*$^{-1}$. Это должно согласно формуле (26) привести к очень быстрому полному исчезновению ионов O^+ сразу после захода Солнца. Однако согласно экспериментальным данным [6] такой картины не наблюдается. Исходя из этих экспериментальных данных и считая, что после захода Солнца не происходит образования ионов O^+, Бейтс и Николе [35] получили для соотношения констант γ_{15} и γ_{16} выражение

$$\gamma_{16} + 0{,}1\gamma_{15} = 1{,}3\cdot10^{-13}\ \text{см}^3\text{сек}^{-1}, \tag{30}$$

из которого следует, что процесс (15) должен быть на три порядка медленнее, чем принималось ранее [98]. Однако, как указывалось выше, при вычислениях авторы [35] принимали заниженное значение эффективного коэффициента рекомбинации в области F. Поскольку все другие

измерявшиеся до тех пор в лаборатории ионно-молекулярные реакции такого же типа, как (15) и (16), имеют очень высокие коэффициенты скорости (см. [10]), Бейтс и Николе [35] считают, что эффективность реакций (15) и (16) может быть столь низка из-за высокой энергии активации этих реакций или высокого стерического фактора.

В работе С. П. Яценко [106] произведен анализ ионов гажения, зарегистрированных масс-спектрометром на третьем советском спутнике. Рассматривая временные колебания ионного тока гажения, автор пришел к выводу, что наблюдавшиеся ионы H_2O^+ явились результатом ионно-молекулярных процессов между нейтральными молекулами загрязнения и ионами атмосферы. Хотя в работе [106] и не сделано количественных оценок скоростей, следует ожидать, что имели место быстрые процессы, так как время существования частиц гажения у поверхности спутника крайне мало.

В работе [27] было показано, что предлагавшаяся многими авторами (см. выше) реакция (16) хорошо объясняет наблюдаемое распределение ионов O_2^+ лишь до высот 150—160 *км*. При этом в качестве механизма исчезновения ионов молекулярного кислорода принималась реакция диссоциативной рекомбинации (24) с постоянным по высоте коэффициентом скорости. Принятие зависимости величины $\alpha_{O_2^+}$ от температуры (и тем самым от высоты) приводит к выводу [74], что ионно-молекулярная реакция может компенсировать исчезновение ионов O_2^+ до высот порядка 190—200 *км*, однако вопрос об образовании этих ионов на высотах 300—400 *км*, где практически нет молекулярного кислорода, по-прежнему остается открытым. Реакция ассоциации атома и иона кислорода, рассмотренная в работе [27], а также в более ранней работе Йонезавы [22], в качестве возможного механизма образования ионов O_2^+ выше 200 *км* не может быть принята, поскольку она должна иметь слишком высокий коэффициент скорости [107]. Возможно, что существование ионов O_2^+ на больших высотах обусловлено диффузией этих ионов из более низких слоев ионосферы. Предложенная в работе [28] ионно-молекулярная реакция образования ионов N_2^+, видимо, эндотермична и поэтому также не может идти с достаточной эффективностью [107].

В работе Герцберга [37] приводится более полный, чем в его предыдущей работе [36] список ионно-молекулярных процессов, идущих в верхней атмосфере. Поскольку, как указывали Бейтс и Николе [35], большинство основных ионно-молекулярных процессов в атмосфере приводит к быстрому исчезновению ионов O^+, Герцберг [37] предположил, что эти ионы должны интенсивно генерироваться в результате реакции (19). Однако, как указывал сам автор, для того чтобы этот процесс мог уравновесить высокую скорость исчезновения O^+ по реакциям (15) и (16), необходимо слишком высокое содержание атомного азота на всех высотах, где есть ионы O_2^+. Герцберг [37] указывает на необходимость рассмотрения, кроме ионно-молекулярных реакций с участием атомов и молекул кислорода и азота, также ионно-молекулярных реакций с участием нейтральных молекул NO. Такие реакции рассматривались также Николе [108] в общем балансе образования различных ионов. Необходимо, однако, отметить, что поскольку согласно экспериментальным данным [109] в атмосфере практически нет окиси азота (доля NO составляет $\leqslant 10^{-5}$ от общей концентрации частиц), подобные реакции не могут внести заметного вклада в распределение различных ионов и ими можно пренебречь.

В 1961 г. Бейтс и Николе [110] подтвердили их точку зрения [35] о том, что ионно-молекулярные процессы не могут быть достаточно эффективны в верхней атмосфере, поскольку иначе все ионы O^+ исчезли бы немедленно после захода Солнца. Реакция (19), предложенная Герцбергом [37], по их

мнению, не может обеспечить достаточную скорость обратного процесса. Кроме того, поскольку более половины приведенных Герцбергом [37] ионно-молекулярных процессов приводит к образованию ионов NO^+ и лишь процесс

$$NO^+ + N \rightarrow N_2 + O^+, \tag{31}$$

который согласно Бейтсу [111] должен быть малоэффективным, уничтожает эти ионы, по мнению Бейтса и Николе [110], при высоком коэффициенте скорости ионно-молекулярных реакций ночью в атмосфере должны были бы существовать лишь ионы NO^+, что противоречит экспериментам [6]. Поскольку, однако, концентрация ионов NO^+ контролируется не только ионно-молекулярными процессами, но также относительно быстрой реакцией диссоциативной рекомбинации, после захода Солнца должно наблюдаться некоторое увеличение относительной концентрации ионов NO^+ (для O_2^+ справедливо то же самое рассуждение) относительно ионов O^+. Такое явление действительно наблюдается согласно экспериментальным данным. Необходимо также иметь в виду, что на изменение ионного состава атмосферы ото дня к ночи могут оказывать существенное влияние суточные изменения плотности и нейтрального состава атмосферы. Вопрос о том, почему ночью не происходит полного исчезновения ионов O^+, является частью более общего вопроса, почему при высоком коэффициенте диссоциативной рекомбинации, измеренном экспериментально, вся ионосфера не исчезает ночью, т. е. к вопросу о существовании механизма, поддерживающего ночную ионизацию. Согласно Л. А. Антоновой и Г. С. Иванову-Холодному [112], например, возможным источником ночной ионизации в ионосфере являются потоки мягких электронов.

Хартек и Ривс [113] рассмотрели возможные ионно-молекулярные процессы в ионосфере, выделив процессы перезарядки и процессы с переходом тяжелой частицы. При этом на основании экспериментов по ионному составу, проведенных Джонсоном и др. [6], авторы пришли к некоторым выводам об относительной интенсивности указанных процессов. Отсутствие на высотах 100—200 *км* ионов N_2^+ и N^+ свидетельствует, видимо, о том, что время жизни этих ионов по ионно-молекулярным реакциям очень мало (порядка 100 *сек*), что говорит о высоком сечении этих реакций, вероятно, превосходящем газокинетическое. Изменение ото дня к ночи концентрации ионов O_2^+ позволило авторам [113] оценить константу процесса (23): $\gamma_{23} < 10^{-14}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Существование ночью ионов O^+, зарегистрированное в тех же экспериментах Джонсона и др. [6], приводит к выводу, что константы процессов уничтожения этих ионов γ_{16} и γ_{15} не могут быть больше 10^{-12} и 10^{-13} *см*^{3}*сек*$^{-1}$ соответственно [113].

В работе А. Д. Данилова [114] был рассмотрен вопрос об ионизации аргона в верхней атмосфере. Отсутствие ионов Ar^+ на высотах 100—200 *км* указывает, видимо, на то, что на этих высотах исчезновение указанных ионов происходит в результате ионно-молекулярного процесса

$$Ar^+ + N_2 \begin{cases} \nearrow Ar + N_2^+, \\ \searrow ArN^+ + N. \end{cases} \tag{32}$$

Оценка константы этой реакции, полученная в работе [114], $\gamma_{32} > 10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ при использовании завышенных данных об интенсивности ионизации в атмосфере должна быть понижена примерно на порядок. Таким образом, в настоящее время можно сказать, что ионосферные данные дают для константы γ_{32} такую оценку: $\gamma_{32} > 10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

С. П. Яценко [30] на основании самых общих соображений построил кривые изменения с высотой концентраций ионов, исчезающих

в результате различных процессов. Как показало сопоставление этих кривых с экспериментальным ходом ионных концентраций, полученным В. Г. Истоминым [8], атомные ионы O^+ и N^+ исчезают в результате ионно-молекулярных реакций с нейтральными молекулами, а молекулярные ионы — в результате диссоциативной рекомбинации.

В обзорной статье В. И. Красовского [115], посвященной в основном исследованиям реакций с участием нейтральных частиц, приведен список возможных ионно-молекулярных процессов, происходящих в верхней атмосфере, с указанием их энерговыделения. При этом в работе высказывается идея, что основная ионно-молекулярная реакция в ионосфере (16) обратима и может идти как в ту, так и в другую сторону:

$$O^+ + N_2 \rightleftarrows NO^+ + N. \qquad (33)$$

В работе Нортона и др. [64] была предпринята попытка построения теоретического распределения ионных концентраций в интервале высот 100—200 *км*. Авторы предполагали выполнение фотохимического равновесия во всем интервале высот. Нейтральный состав атмосферы был взят в предположении, что уровень разделения O и N_2 находится на высоте 110 *км*. Такое предположение привело к существенно атомной атмосфере (на высоте 200 *км* $[O] \sim 4\ [N_2]$), что противоречит данным масс-спектрометрических измерений [100, 101], но согласуется с данными Хинтереггера [116]. Рассмотрение всех имеющихся данных об измерениях нейтрального состава атмосферы показывает [117], однако, что принятый в [64] состав неверен и до высоты примерно 300 *км* молекулярный азот преобладает над атомарным кислородом. Согласие теоретических и экспериментальных данных о ионном составе получается в [64], если предполагается интенсивное исчезновение ионов N_2^+ по реакции

$$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$$

с коэффициентом скорости порядка 10^{-11} *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Необходимо, однако, отметить, что авторы проводили сравнение с экспериментальными данными В. Г. Истомина, приведенными в книге Б. А. Миртова [118], не учитывая того, что эти данные получены при различных зенитных углах Солнца. В то же время изменение относительных и абсолютных концентраций различных ионов со временем суток должно наряду с высотным распределением этих ионов служить важным критерием правильности рассматриваемых систем реакций (см. ниже).

В недавней работе Николе и Свидера [107] приведен подробный обзор различных процессов в ионосфере и их относительной роли в разных областях ионосферы. Из большого числа возможных процессов выбраны основные с точки зрения образования или исчезновения основных ионов и приведены уравнения для равновесных концентраций. Так же как и в работе Нортона и др. [64], высказывается мысль, что процесс диссоциативной рекомбинации ионов N_2^+ не может являться основным механизмом исчезновения этих ионов и что более быстрым путем исчезновения ионов N_2^+ должны являться ионно-молекулярные реакции с атомарным и молекулярным кислородом.

В работе А. Д. Данилова [74] детально рассмотрен вопрос об основных процессах, контролирующих распределение ионов в области 100—200 *км* на основании экспериментальных данных об изменении ионного состава с высотой и зенитным углом Солнца. Составлены уравнения для равновесных концентраций ионов O^+, O_2^+, NO^+ и N_2^+, которые практически совпадают с аналогичными уравнениями, приведенными в указанной работе Николе и Свидера [107]. Поскольку рассмотренные раньше схемы фотохимических превращений в ионосфере не объяснили того факта, что, не-

смотря на обилие молекул азота, число азотных ионов составляет лишь небольшую долю в общей ионной плотности, этот вопрос рассмотрен подробно. Показано, что, видимо, основным процессом исчезновения ионов N_2^+ является их «перекачка» с помощью реакций перезарядки (13) в ионы O^+. Показано также, что выбор системы основных процессов, контролирующих распределение ионов с высотой для каждого момента времени, может быть сделан независимо от принятия тех или иных данных об интенсивности солнечного ионизующего излучения, которое определенным образом связано с абсолютными величинами констант всех реакций. Система процессов ионизации O, O_2 и N_2, ионно-молекулярных реакций (13), (15) и (16) и диссоциативной рекомбинации ионов NO^+ и O_2^+ приводит к удовлетворительному согласию теоретического и экспериментального распределения рассматриваемых ионных концентраций с высотой и хорошо объясняет наблюдаемое изменение этого распределения с зенитным углом Солнца (в пределах рассмотренных значений $Z_\odot$ от 90 до 50°). Поскольку в настоящее время, по-видимому, достаточно надежной величиной потока ионизующего излучения следует считать значение ~ 3—10 *эрг/см²сек*, можно на основании рассмотрения указанной системы процессов получить основные константы этих процессов в атмосфере. В работе [74] получены следующие величины констант:

$$\gamma_{15} = (5 \div 10) \cdot 10^{-13}\ см^3 сек^{-1}, \qquad \gamma_{16} = (2{,}5 \div 5) \cdot 10^{-12}\ см^3 сек^{-1},$$
$$\gamma_{13} = (3 \div 6) \cdot 10^{-11}\ см^3 сек^{-1},$$

причем указывается, что дальнейшее уточнение основных параметров атмосферы: нейтрального и ионного состава, электронной концентрации и интенсивности ультрафиолетового излучения Солнца, позволит на основании этих данных и теории ионосферных процессов получать вполне надежные значения констант этих процессов. Последнее имеет полный смысл, поскольку, как будет показано ниже, лабораторные данные не дают пока сколько-нибудь надежных и согласующихся между собой данных о коэффициентах скорости основных ионосферных процессов.

В работе Уиттена и Поппоффа [77] поставлена аналогичная задача — определить константы некоторых ионно-молекулярных процессов в ионосфере на основании сопоставления расчетных и экспериментальных данных об ионном составе. В отличие от работы [74], авторы [77] на основании анализа лабораторных данных приняли известными константы диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов N_2^+, O_2^+ и NO^+ и их зависимость от температуры. Основываясь на этих константах и данных о нейтральном составе атмосферы и скорости ионизации основных компонент, взятых из работы Нортона и др. [61], Уиттен и Поппофф получили оценки констант скорости для выбранных ими основных ионно-молекулярных реакций $\gamma_{16} = 2 \cdot 10^{-11}\ см^3 сек^{-1}$, $\gamma_{13} = 2 \cdot 10^{-11}\ см^3 сек^{-1}$, $\gamma_{15} = 2 \cdot 10^{-12}\ см^3 сек^{-1}$ и $\gamma_{35} = 2 \cdot 10^{-10}\ см^3 сек^{-1}$, где γ_{35} — константа скорости реакции

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO. \tag{34}$$

Рассмотрев имеющиеся лабораторные данные, авторы [77] считают, что все полученные значения констант, кроме γ_{15}, не противоречат лабораторным измерениям, что же касается полученной величины γ_{15}, Уиттен и Поппофф [77] думают, что она получена слишком низкой из-за заниженного значения принятой величины $\alpha^*_{NO^+}$.

В упоминавшейся выше работе Нисбета и Квинна [91] на основании ионосферных значений коэффициента β (см. § 2, А, ж) была сделана попытка оценить константу основной ионно-молекулярной реакции в области максимума ионосферы. На высоте 300 *км* величина β была принята согласно экспериментальным данным равной $6{,}5 \cdot 10^{-5}\ сек^{-1}$. Поскольку в области

$F2$, где $[O^+] \gg [NO^+] + [O_2^+]$, справедливо соотношение

$$\beta = \gamma_{16}[O_2] + \gamma_{15}[N_2], \tag{35}$$

можно, приняв концентрации нейтральных частиц, оценить величины γ. Нисбет и Квинн, считая, что основным процессом исчезновения O^+ на 300 *км* является реакция (16) и что вторым членом в правой части (35) можно пренебречь, получили при $[O_2]$, взятой согласно модели Харриса и Пристера, $\gamma_{16} = (4{,}5 \pm 1{,}5)\cdot 10^{-12}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Фактически, однако, эта величина является верхней границей γ_{16}, поскольку член $\gamma_{15}[N_2]$ может быть сравним или даже (что вероятнее) больше члена $\gamma_{16}[O_2]$. Аналогичным образом, взяв величину $[N_2]$ для 300 *км* равной 10^8, можно получить оценку сверху для константы γ_{15}: $\gamma_{15} \leqslant 6{,}5\cdot 10^{-13}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Поскольку, вероятнее всего, вклад члена $\gamma_{16}[O_2]$ в равенстве (34) невелик, полученная оценка не должна сильно отличаться от реальной величины γ_{15} в слое $F2$ ионосферы.

Недавно Сагалин и Смидди [119] на основании собственных измерений ионного состава ионосферы выше 230 *км* и концентраций N_2, взятых из модели атмосферы Харриса и Пристера [120], оценили величину константы скорости реакции (15): $\gamma_{15} = (1{,}6 \div 3{,}2)\cdot 10^{-12}$ *см*$^{-3}$*сек*$^{-1}$. Необходимо, однако, отметить, что модель Харриса и Пристера дает заниженные концентрации N_2 на больших высотах. Принятие более высоких величин $[N_2]$ приведет, видимо, к уменьшению полученной величины γ_{15}.

Итак, рассмотрев теоретические работы о значении ионно-молекулярных процессов диссоциативной рекомбинации в ионосфере, мы видим, что если определяющая роль этих процессов в образовании и поведении ионосферы в настоящее время общепринята, то вопрос о величине константы является предметом активной дискуссии. Чтобы попытаться решить этот вопрос, естественно обратиться к лабораторным исследованиям интересующих нас реакций.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

А. Диссоциативная рекомбинация

Первые лабораторные исследования послесвечения плазмы, проведенные Бионди и Брауном [121,122] и Холтом и др.[123] при помощи нового микроволнового метода, показали, что скорость процессов рекомбинации α^* в атмосферных газах N_2 и O_2 оказалась необычайно большой, порядка 10^{-6} *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и даже выше. Сочетание микроволнового метода с методом исследования зависимости от времени интенсивности и спектра послесвечения позволило отделить мешающий эффект диффузии и провести целую серию измерений скорости рекомбинации тепловых электронов с положительными ионами в газах. Первые опыты были начаты еще в 1946 г.; особенно много экспериментов проведено в 1950—1952 гг. и в последнее время. Результаты всех имеющихся лабораторных измерений коэффициентов рекомбинации суммированы ниже. Бионди и Гольштейн [124,125] на примере инертных газов гелия и неона впервые показали, что большая величина α обусловлена тем, что в плазме при достаточно низких давлениях происходит не обычная рекомбинация ионов с электронами, а диссоциативная рекомбинация молекулярных ионов с образованием возбужденных атомов. Поэтому процессы рекомбинации сопровождаются излучением спектральных линий атомов. Представляется, что наиболее просто процесс диссоциативной рекомбинации можно наблюдать в послесвечении инертных газов, поэтому эти газы изучены более подробно.

Теоретический анализ высокой скорости рекомбинации электронов в гелии был произведен Бейтсом [126]. Он показал, что наблюдавшаяся

высокая скорость $\alpha = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ [121] не может быть объяснена ни радиативной рекомбинацией ($\alpha = 4 \cdot 10^{-12}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$), ни тройной рекомбинацией, ни захватом электронов на примесях. Единственным возможным путем объяснения была признана реакция диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов He_2^+, которые могут быть образованы в достаточно плотной плазме в результате тройных столкновений. Первые теоретические оценки величины скорости таких реакций, произведенные Бейтсом [12], показали, что $\alpha^* \approx 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ при $T = 250°$ К. Таким образом, были объяснены результаты лабораторных опытов. Однако последующие эксперименты дали результаты, отличающиеся от первых данных [121–125]; они обнаружили сильную зависимость α^* от условий эксперимента и вызвали даже известное недоверие к лабораторным данным. Бейтс и Николе [35] высказали мнение, что в ионосфере, возможно, и протекают реакции диссоциативной рекомбинации, однако скорость их весьма мала: $\alpha^* \approx \approx 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. В связи с этим представляет особый интерес рассмотрение имеющихся данных, полученных в лабораторных экспериментах.

Следует заметить, что проведение лабораторных опытов по определению α^* связано с рядом трудностей. Например, при исследовании водородной плазмы Варнерин [127] нашел, что при низком давлении (1—2 *мм* рт. ст.) $\alpha^*_{H_2^+} = 3{,}5 \cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Это значение почти на полпорядка меньше значения, определенного первоначально Бионди и Брауном [122] и позже Ричардсоном и Холтом [128]. Для бо̀льших давлений им также получены более низкие значения α^*. Варнерин объясняет это расхождение данных тем, что авторы работ [122,128] использовали недостаточно очищенный водород. Персон и Браун [129] провели исследование в специально очищенном водороде при давлениях от 7,5 до 37,6 *мм* рт. ст., учли эффект диффузии ионов и при этом не обнаружили никакого влияния эффекта диссоциативной рекомбинации, получив, что α^* меньше $3 \cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Исчезновение ионов происходило в результате рекомбинации на стенках камеры, к которым ионы перемещались под действием амбиполярной диффузии. Поэтому ранее полученные другими авторами бо̀льшие значения α^* Варнерин [127] приписал влиянию загрязнений и примесей в водороде, хотя, по-видимому, основное различие заключалось в разной оценке роли диффузии при интерпретации экспериментальных данных. Расхождение данных наблюдалось и для других газов; было замечено резкое увеличение α^* при добавлении даже очень небольших примесей паров воды, обладающих высоким значением $\alpha^* \approx 3 \cdot 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ [130]. Другая важная особенность, которую нашел Варнерин [127], состояла в том, что при увеличении давления водорода коэффициент рекомбинации возрастал. Поскольку коэффициент диссоциативной рекомбинации не должен зависеть от давления p, эффект увеличения α^*, подчинявшийся закону $\alpha^* = = \alpha_0 + Ap^2$, где A — константа, был приписан им влиянию отрицательных ионов, которые эффективно образуются при достаточно высоких давлениях газа.

Зависимость от давления наблюдалась и для других газов. Для иона N_2^+ такая зависимость была обнаружена в экспериментах Бриана и др. [104], и Биалека и Доугала [131], а также в недавней работе Ментцони [132]. Это указывает на сложность процессов, протекающих в плазме при ее послесвечении.

Леб [133] дал подробную сводку всех измерений коэффициентов α^*, произведенных до 1955 г. Учитывая, что коэффициенты рекомбинаций получены слишком большими по сравнению с ранее определенными экспериментально коэффициентами радиативной рекомбинации атомных ионов $\sim 10^{-12}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, он высказывает сомнение в правильности интерпретации полученных результатов как эффектов диссоциативной рекомбинации.

Указывая, что к тому времени никто с определенностью не регистрировал предполагаемые молекулярные ионы, Леб подчеркивает, что в ряде экспериментов при низких давлениях недоучитывали роли диффузии ионов к стенкам камеры, а при высоких давлениях — роли процесса прилипания электронов к атомам и молекулам, на что указывает зависимость α^* от давления. Указаны также трудности теоретического характера при объяснении явления диссоциативной рекомбинации. Леб предпринял попытку объяснить все проведенные эксперименты на основе явлений, не связанных с диссоциативной рекомбинацией. Смысл работ Леба [133] и Персона и Брауна [129] фактически состоит в том, что они указывают на возможность интерпретации данных эксперимента не при помощи концепции диссоциативной рекомбинации, а при помощи гипотезы амбиполярной диффузии. К этому же сводится и работа Брёмера [134], в которой также исследуется послесвечение, но при интерпретации явления ослабления свечения плазмы в молекулярных полосах большее значение придается диффузии, а не явлению диссоциативной рекомбинации ионов молекулярного азота. Им оценена величина $\alpha^*_{N_2^+} \leqslant 10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Данные о коэффициентах амбиполярной диффузии в настоящее время даже более неопределенны, чем данные о коэффициентах скорости диссоциативной рекомбинации. Поэтому чем бо́льшие скорости диффузии принимаются при интерпретации лабораторных данных, тем меньшие значения α^* получаются. Эта альтернативная задача была недавно рассмотрена Грэем и Керром [135,136], которые показали, каким образом недоучет одного из явлений (рекомбинации или диффузии) приводит к переоценке другого. Примером конкретного анализа в этом отношении является работа Кенти [137], в которой показано, как соотношение скоростей вышеуказанных процессов определяет характер распределения концентрации ионов и электронов в положительном столбе разряда. Количественное исследование этого явления может служить хорошим методом определения констант рекомбинации и диффузии.

В последнее время стали особенно интенсивно исследоваться скорости процессов диффузии и диссоциативной рекомбинации (ср. последние обзоры Дальгарно [138], Бейтса и Дальгарно [139], Бионди [140–143], Ментцони [132], Уиттена и Поппоффа [77]). Было предпринято несколько попыток исследования вопроса о том, действительно ли в указанных лабораторных экспериментах происходила рекомбинация электронов и ионов внутри объема, а не прилипание электронов к нейтральным молекулам или диффузия ионов к стенкам камеры, и участвуют ли в диссоциации предполагаемые молекулярные ионы.

В работе Бионди [125] проверялось предположение о том, что в диссоциации участвуют молекулярные ионы, а не атомные. Были поставлены два различных эксперимента: в чистом аргоне и в гелии или неоне с примесью $\sim 0{,}1\%$ аргона. В первом случае наблюдалась характерная для молекулярных ионов быстрая рекомбинация с $\alpha^* = 8{,}8 \cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, обусловленная, по-видимому, процессом $Ar_2^+ + e \rightarrow Ar^* + Ar$, а во втором случае, в отличие от условий чистого газа, быстрой рекомбинации не было, рассасывание электронов происходило на три порядка медленнее за счет диффузии. Во втором случае в результате процессов перезарядки из-за большой плотности газа атомы аргона быстро отбирали заряд у молекулярных ионов He_2^+ или Ne_2^+ и медленно рекомбинировали; при этом ионы Ar_2^+ не образовывались из-за малой концентрации Ar. Тем самым было продемонстрировано, что быстрые процессы рекомбинации действительно вызваны молекулярными ионами.

Одним из основных аргументов в пользу протекания реакции диссоциативной рекомбинации, при которой образуются возбужденные атомы,

Бионди [143] считает присутствие в спектре послесвечения, например, неона и аргона, интенсивных атомных линий излучения. Яркость этих линий на несколько порядков больше, чем может дать обычная радиативная рекомбинация.

Был также применен другой способ проверки основного предположения. Если возбуждение атомов в плазме происходит в результате реакции диссоциативной рекомбинации (1), то образующиеся атомы должны обладать определенной скоростью движения в результате перехода части энергии диссоциации в кинетическую энергию, а наблюдающиеся линии излучения должны быть расширены (Бионди [144]). Роджерс и Бионди [145-147] при помощи интерферометра Фабри — Перо исследовали линию *He* 5876 Å, которая действительно оказалась расширенной. Эквивалентная кинетическая энергия атома была определена равной 0,08 *эв*, что соответствует предполагавшейся величине. Таким образом, подтвердился эффект, предсказанный на основании теории диссоциативной рекомбинации. При этом, как подчеркнул Бионди [110], в указанном эксперименте не были обнаружены отрицательные ионы. В работе [143] сообщается, что недавно было найдено расширение линии 5852 Å в послесвечении неона. Расширение линии соответствует кинетической энергии диссоциации ~ 1 *эв*, как и ожидалось теоретически.

Высказывалось мнение [133], что предполагаемые в экспериментах Бионди и др. молекулярные ионы фактически не были зарегистрированы (ср. также Олсен и Хаксфорд [118]). Однако в действительности в спектре послесвечения фиксировались полосы молекулярных ионов [101,134], о чем говорилось выше. Кроме того, Фелпс и Браун [149] при исследовании послесвечения гелия непосредственно при помощи масс-спектрометра регистрировали ионы He^+ и He_2^+, а Казпер и др. [150] регистрировали ионы N_2^+. Керром и Леффелом [151] было обнаружено, что молекулярные ионы He_2^+ более эффективно образуются при давлениях > 3 *мм* рт. ст.

Рассмотрим основные результаты лабораторных исследований коэффициента диссоциативной рекомбинации для атмосферных ионов N_2^+, O_2^+ и NO^+. Все опубликованные результаты собраны в сводной табл. III. В этой таблице приведены также наиболее надежные оценки α^* на основании ионосферных данных.

Ион N_2^+. Первые эксперименты до 1958 г. проводились при сравнительно высоком давлении, что приводило к зависимости от давления из-за эффекта образования отрицательных ионов и других эффектов.

Влияние эффекта отрицательных ионов должно сильно уменьшаться при малых давлениях, однако экспериментально нельзя сильно продвинуться по этому пути, так как со снижением давления резко возрастает эффект диффузии, обратно пропорциональный давлению, что затрудняет и даже делает невозможным измерение α^*. Фэр и др. [168] обошли эту трудность при помощи остроумного приема: они как бы разбавляли N_2, добавляя большое количество инертного гелия. Таким образом удалось произвести измерения $\alpha^*_{N_2^+}$ при парциальных давлениях N_2 вплоть до 0,01 *мм* рт. ст. [105]. При окончательном обсуждении результатов своей работы Фэр и др. [153] указали, что некоторое влияние эффекта диффузии приходится все же учитывать, что приводило ранее к некоторому завышению α. Было найдено, что при уменьшении давления величина α уменьшается, а при давлениях N_2, меньших 4 *мм* рт. ст., остается примерно постоянной и равной сравнительно малой величине $3{,}9 \cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ при $T = 400°$ K.

Большую работу по исследованию $\alpha_{N_2^+}$ недавно провели Ментцони и др. [132, 157] при различных температурах (300—735° K) и давлении

Таблица III

Реакция	Автор	Год	Константа α^*, $см^3 сек^{-1}$	Температура, °К
$N_2^+ + e \rightarrow N' + N$	Бионди и др. [122]	1949	$1,4 \cdot 10^{-6}$	300
	Сэйерс [152]	1956	$1,1 \cdot 10^{-7}$	3200
	Сэйерс (по [138])	1956	$1,4 \cdot 10^{-7}$	2500
	Бриан и др. [104]	1957	$(3 \div 23) \cdot 10^{-7}$	(300)
	Биалек и др. [131]	1958	$7 \cdot 10^{-7}$	200—300
			$2 \cdot 10^{-6}$	92
	Фэр и др. [105]	1958	$4 \cdot 10^{-7}$	300
	Фэр и др. [153]	1959	$3,9 \cdot 10^{-7}$	400
	Брёмер [134]	1960	$\sim 10^{-10}$	
	Бионди, Казнер, Роджерс [143, 150, 154, 155]	1961—1964	$(2,8 \pm 0,5) \times 10^{-7}$	300
	Кинг [156]	1961	$5 \cdot 10^{-7}$	1600
			$6,5 \cdot 10^{-7}$	2000
	Ментцони, Монтгомери, Роу [132, 157]	1962	$1 \cdot 10^{-8}$?	725
			$1 \cdot 10^{-7}$	525
			$2 \cdot 10^{-7}$	300
	Ионосферные данные		$7 \cdot 10^{-7}$	300 (?) (1000)
			10^{-6}—10^{-5}?	~ 1000
$O_2^+ + e \rightarrow O' + O$	Бионди и др. [122]	1949	$3 \cdot 10^{-7}$	300
	Сэйерс [152]	1956	$4 \cdot 10^{-8}$	(2000)
	Холт [158]	1959	$3 \cdot 10^{-7}$	300
	Сэйерс (по [138, 159])	1960	$(2 \div 3) \cdot 10^{-7}$	2500
	Бионди, Казнер, Роджерс [143, 150, 154, 155]	1961—1964	$(1,7 \pm 1) \times 10^{-7}$	300
	Ментцони [160]	1964	$3,7 \cdot 10^{-7}$	300
			$(1,7 \cdot 10^{-7})$	569
			$1,4 \cdot 10^{-7}$	894
	Ионосферные данные		$\leqslant (1,5—4) \times 10^{-7}$	~ 270
			$\geqslant 5 \cdot 10^{-7}$	200
			$3,3 \cdot 10^{-8}$	420
			$8,8 \cdot 10^{-8}$	623
			$\leqslant 2 \cdot 10^{-8}$	~ 2000
$NO^+ + e \rightarrow N' + O$	Лэмб и др. [161]	1957	10^{-6}—10^{-7}	300
	Лоу и др. [162]	1959	10^{-6}	(4000)
	Лин (по [138])	1961	10^{-9}	4000
	Гунтон, Инн, Шоу [163, 164]	1961	$1,3 \cdot 10^{-6}$	450
	Дёринг, Махан [165, 166]	1961	$(0,4 \div 2) \times 10^{-6}$	300
	Сугден (см. [165])			
	Сиверсон и др. [167]	1961	10^{-7}	2000
	Штейн и др. (см. [77])	1962	$1,3 \cdot 10^{-7}$	3000
		1963	$4 \cdot 10^{-8}$	3000
	Ионосферные данные		$3—5 \cdot 10^{-7}$	~ 200
			$(5—13) \times 10^{-8}$	~ 300
			$\leqslant 3 \cdot 10^{-8}$	~ 1500
			$1 \cdot 10^{-8}$	~ 2000
			$\leqslant 1,2 \cdot 10^{-8}$	420
			$6,3 \cdot 10^{-8}$	623

0,5—6,0 *мм* рт. ст. Получен важный вывод о том, что $\alpha^* \propto T^{-3/2}$ для температур $< 600°$ К в согласии с теоретическими расчетами, однако при дальнейшем увеличении температуры константа α^* начинает уменьшаться очень резко. При температуре 735° К получены значения α^* даже меньше, чем у Сэйерса и Кинга для температур 1600—3200° К. Наиболее неприятным в этих данных, так же как и в данных Фэра и др., является обнаружение зависимости величины α^* от давления, чего не должно быть.

Недавно появилась работа Кречмера и Петерсона [169], в которой сообщается о результатах исследования диссоциативной рекомбинации ионов Ar^+, O_2^+, N_2^+ и др., измеренных в разрядах газов при помощи лэнгмюровского зонда. Измерения проводились при сравнительно высоком давлении газа от 0,1 до 20 *мм* рт. ст. Константы скорости рекомбинации для атмосферных газов, азота и кислорода также оказались зависящими от давления, что указывает на сложность протекающих в плазме процессов и на влияние различных ионно-молекулярных реакций в этих экспериментах. Экстраполированная к нулевому значению давления величина $\alpha^*_{O_2^+}$ оказалась равной $2 \cdot 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, а минимальное значение величины $\alpha^*_{N_2^+}$ равно $1{,}7 \cdot 10^{-7}\, p$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$*тор*$^{-1}$, где p — давление в *мм* рт. ст. (*тор*), хотя при наиболее низком давлении было получено весьма высокое значение $\alpha^*_{N_2^+} = 5 \cdot 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

Яркий свет на проблему зависимости α^* от давления, как и вообще на проблему сравнительно высоких значений α^*, полученных в первых экспериментах с атмосферными ионами, пролила работа, проведенная под руководством Бионди [141]. При помощи масс-спектрометрических измерений было показано, что наряду с двухатомными ионами N_2^+ и O_2^+, при достаточно больших давлениях образуются более сложные ионы N_3^+, N_4^+ и O_3^+, которые обладают более высокими значениями скорости рекомбинации, чем двухатомные ионы. Образование сложных ионов в плазме при давлении ~ 1 *мм* рт. ст. изучалось при помощи масс-спектрометров также Ньюстаббом и Тикнером [170] и Керраном [171]. Помимо указанных ионов ими обнаружено образование и более сложных ионов.

Подробные результаты исследования коэффициентов рекомбинации с использованием масс-спектрометров изложены в работах Казнера, Роджерса и Бионди [150, 154, 155] и в обзорах Бионди [141-143]. Двухатомные молекулярные ионы N_2^+ и O_2^+ в чистом виде, без примесей N_3^+, N_4^+ и O_3^+, появлялись лишь при давлениях менее 10^{-2} *мм* рт. ст. В смесях азота с гелием при давлении 0,1—7 *мм* рт. ст. основными ионами были N_3^+ и N_4^+ с коэффициентом рекомбинации $\geqslant 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. В связи с этим наблюдались значительные изменения величины коэффициента рекомбинации электронов и ионов в смеси азота с гелием между указанными значениями давления. Таким образом, естественно объясняются высокие значения α^* почти во всех прежних экспериментах, а также зависимость α^* от давления. При очень низких давлениях основным механизмом потери ионов плазмой являлась амбиполярная диффузия их к стенкам камеры. В результате этих экспериментов были уточнены коэффициенты амбиполярной диффузии. Было обнаружено, что в целях предотвращения влияния диффузии в качестве примеси лучше брать не гелий, который применялся ранее, а неон. Получены новые величины коэффициентов α^* для ионов N_2^+ и O_2^+. Эти величины рекомендованы в качестве наиболее надежных для атмосферных исследований [68]. Следует, однако, заметить, что в литературе неоднократно использовались опубликованные ранее более высокие, чем приведенные в табл. III, значения $\alpha^*_{N_2^+} = (5{,}9 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ и $\alpha^*_{O_2^+} = (3{,}8 \pm 1) \cdot 10^{-7}$. Эти значения оказались завышенными из-за ошибок

калибровки при проведении измерений электронной концентрации микроволновым методом [142, 143].

Уиттен и Поппофф [77] сопоставили на одном графике в зависимости от температуры результаты различных измерений $\alpha^*_{N_2^+}$ и пришли к выводу, что $\alpha^*_{N_2^+} = 5 \cdot 10^{-5}\ T^{-3/4}$, хотя из-за большого разброса данных показатель степени у T может лежать в пределах от —1 до —0,5. В работе [77] были учтены не все данные, приведенные в табл. III. Новые величины α^*, полученные Казнером и др., а также Ментцони и др., оказываются значительно более низкими, а данные Кинга значительно более высокими, чем по другим измерениям, особенно в области высоких температур. Эти величины не соответствуют формуле, выведенной Уиттеном и Поппоффом.

Странно, что ионосферные оценки $\alpha^*_{N_2^+}$, приведенные в табл. III, оказываются сильно завышенными по сравнению с лабораторными определениями, хотя для других ионов наблюдается обратная картина. Очень высокую скорость исчезновения ионов N_2^+, превосходящую скорость диссоциативной рекомбинации на порядок и более, а также ее пропорциональность концентрации нейтральных частиц в верхней атмосфере нашли Литтл и Хантен [172] в результате исследования сумеречного свечения полосы N_2^+ 3914 Å. Предложенный ими механизм быстрого уничтожения N_2^+ (22) не обладает достаточной скоростью. Аналогичные реакции N_2^+ с O_2 (35) и N (14) недостаточно интенсивны из-за низкой концентрации O_2 и N; Хантен [173] рассматривает также реакцию (13), для которой требуется константа скорости $\sim 0{,}1\%$ от газокинетической. Аналогичную проблему необходимости быстрого отвода ионов N_2^+ по реакциям (22) и (13), поскольку диссоциативная рекомбинация не обладает достаточной скоростью, рассматривали в фотохимических исследованиях ионного состава верхней атмосферы Нортон и др. [61], Уиттен и Поппофф [77], Николе и Свидер [107] и Данилов [74] (см. § 2, Б). Таким образом, ионосферные данные о скорости уничтожения иона N_2^+ нельзя сопоставлять с лабораторными данными об $\alpha^*_{N_2^+}$, так как в нижней части ионосферы ион N_2^+ быстрее уничтожается по реакции (22) или, что более вероятно, по реакции (13) [74, 77].

Разброс данных в табл. III настолько велик, что трудно сделать какие-нибудь определенные заключения о температурной зависимости $\alpha^*_{N_2^+}$, можно лишь приближенно оценить значение $\alpha^*_{N_2^+}$ для температуры $\sim 300°$ K. Исходя из ряда последних лабораторных экспериментов, по-видимому, для $T = 300$—$400°$ K следует принять коэффициент скорости реакции $N_2^+ + e \rightarrow N' + N$ равным $\alpha^*_{N_2^+} = (2{,}5 \div 4) \cdot 10^{-7}$ *см³сек⁻¹*. Аналогичный вывод был сделан ранее Чемберленом и Саганом [171] по данным работ [131] и Герцбергом [36] по данным работ [105, 122, 123].

Ион O_2^+. Для диссоциативной рекомбинации O_2^+, как это видно из табл. III, получено меньше данных, чем для N_2^+. Однако следует заметить, что данные, полученные Бионди и Брауном [122], были подтверждены также в опытах Бриана, как сообщалось в [104]. Аналогичная величина была получена и Холтом [158]. После работы [152] вышла большая обзорная статья Дальгарно [138], в которой сообщается о новых результатах определения $\alpha^*_{O_2^+}$ Сэйерсом (указано в табл. III). В работах Казнера, Роджерса и Бионди для $T = 300°$ K получено значение $\alpha^*_{O_2^+}$, равное $(1{,}7 \pm 1) \times 10^{-7}$ *см³сек⁻¹*. Новые данные недавно сообщил Ментцони для трех температур: 300, 569 и 894° K.

Уиттен и Поппофф [77] сопоставили на графике, аналогичном N_2^+, лабораторные определения $\alpha^*_{O_2^+}$ в зависимости от температуры и нашли, что они хорошо согласуются с различными ионосферными данными. При этом ими было получено $\alpha^*_{O_2^+} = 7 \cdot 10^{-5}\ T^{-1}$, что дает значение $\alpha^*_{O_2^+} \approx$

$\approx 3\cdot 10^{-7}$ при температуре 300° К, практически мало отличающееся от значения $\alpha^*_{N_2^+}$ при той же температуре. Зависимость α^* от температуры для иона O_2^+ получилась более определенной, чем для иона N_2^+; она хорошо представляет и все новые данные об $\alpha^*_{O_2^+}$, не использованные в [77], кроме данных Сэйерса (1960 г.). Таким образом, для иона O_2^+, для которого имеется меньше всего ионосферных данных, различные лабораторные эксперименты дают хорошо согласующиеся между собой величины α^* и их зависимость от температуры.

Ион NO^+. Основным молекулярным ионом на высотах $\leqslant 500$ *км* является ион NO^+, поэтому важно знать α^* именно для реакции (17). Многие экспериментальные данные дают для этой реакции примерно такую же величину, как и для реакции диссоциативной рекомбинации других молекулярных ионов, т. е. 10^{-6}—10^{-7} *см*^{3}*сек*$^{-1}$. В самое последнее время появилось несколько экспериментальных работ [163-167], в которых для величины $\alpha^*_{NO^+}$ получены именно такие значения. Желательно, однако, дальнейшее уточнение этой величины. Это тем более важно, что в работе Дёринга и Махана [166] при определении $\alpha^*_{NO^+}$ по измерению при помощи зонда равновесного значения n_e, образующегося при фотоионизации под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения криптоновой лампы 1236 Å, получилась величина $2\cdot 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, а по измерению времени уменьшения n_e после прекращения облучения — величина $4\cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Причина этого сильного различия данных полностью не выяснена, но второй метод считается более надежным.

Большой разброс величин $\alpha^*_{NO^+}$ получен для высоких температур. Лин при $T = 5000°$ К нашел для процесса (17) константу $\alpha^* = 10^{-9}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, что значительно меньше, чем оценивалось ранее Лоу для $T = 4000°$ К, а также получено недавно Сугденом, Сиверсоном и др. [167] и Штейном и др. (см. [77]) при несколько меньшей температуре, причем последние данные завышены и по сравнению с ионосферными оценками. Если справедливы данные Лина (см. [135, 138, 107]), то в сочетании с лабораторными данными $\alpha^*_{NO^+} \approx (3 \div 10)\cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ при $T = 300$—$450°$ К они указывают на существование очень резкой зависимости $\alpha^*_{NO^+} \propto T^{-3}$, как это следует и из ионосферных данных (см. § 2, А). Тогда в F-области ионосферы, где температура меняется в пределах от 1800° до 800° К, величина $\alpha^*_{NO^+}$ должна изменяться в пределах от $5\cdot 10^{-9}$ до $5\cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. При этом величина $\alpha^*_{NO^+}$ должна испытывать заметные суточные вариации. Хотя эти выводы о величине $\alpha^*_{NO^+}$ не сильно противоречат ионосферным оценкам, приведенным в табл. III, однако никаких указаний на существование суточных вариаций $\alpha^*_{NO^+}$ в верхней атмосфере пока не было получено.

В работе Уиттена и Поппоффа [77] принимается некоторая обобщенная формула $\alpha^*_{NO^+} = 1{,}5\cdot 10^{-3}\ T^{-3/2}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$*град*$^{2/3}$, которая практически не отличается от формулы $\alpha^*_{NO^+} = 3\cdot 10^{-3}\ T^{-3/2}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ *град*$^{2/3}$, полученной Лином и Тиром [175] на основании использования, с одной стороны, экспериментальных данных о реакции

$$N + O \rightarrow NO^+ + e, \tag{36}$$

обратной реакции диссоциативной рекомбинации иона NO^+, и, с другой стороны, константы равновесия для этих двух реакций. При этом была использована лишь наименее сильная зависимость от температуры, тогда как экспериментальные данные допускают и значительно более крутую зависимость от температуры. Предложенные формулы дают для температур 200°, 300° и 2000° К величины $\alpha^*_{NO^+}$, равные примерно $(0{,}5 \div 1)\cdot 10^{-6}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, $(3 \div 6)\cdot 10^{-7}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ и $(1{,}5 \div 3)\cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, т. е. величины, сильно отличающиеся и от лабораторных данных для высокой температуры, и от ионосферных определений $\alpha^*_{NO^+}$. Важно,

однако, отметить, что в этой формуле, так же как и в нашем предыдущем рассуждении, отражена значительно более сильная зависимость $\alpha^*_{NO^+}$ от температуры, чем это можно ожидать для ионов O_2^+ и N_2^+.

Таким образом, сопоставление ионосферных и лабораторных данных об α^* показывает, что благополучное согласие их наблюдается лишь для иона O_2^+. Для иона N_2^+ ионосферные данные фактически отсутствуют, а для иона NO^+ большинство лабораторных данных дает завышенные значения α^* по сравнению с более надежными ионосферными величинами. В настоящее время лабораторные исследования приводят к большему, чем это наблюдается в различных ионосферных исследованиях, разбросу данных, что подтверждает меньшую надежность лабораторных данных.

Б. Ионно-молекулярные процессы

Лабораторные эксперименты по исследованию ионно-молекулярных процессов относятся в основном к реакциям с участием водорода, инертных газов и углеводородов. В настоящее время имеется очень большое число работ подобного рода, среди которых существенное место занимает серия экспериментов Стивенсона и Шисслера [176–178], однако мы здесь на этих лабораторных работах останавливаться не будем, поскольку имеются недавние подробные обзоры В. Л. Тальрозе [97] и Гиза и Мейера [179,180]. Перезарядка ионов на сложных молекулах подробно рассмотрена в работе Г. К. Лавровской и др. [181]. Отметим только один важный результат, полученный в результате экспериментов с инертными газами [178], а именно, зависимость сечения этих реакций от температуры в виде $\sigma \sim 1/\sqrt{T}$. Последнее означает, что для относительно простых исследовавшихся процессов константа реакции γ, которая пропорциональна $\sigma\sqrt{T}$, практически не зависит от температуры [97]. Однако это положение может и не быть справедливо для более сложных реальных процессов, происходящих в атмосфере.

Рассмотрим относительно небольшое число экспериментов по исследованию констант процессов, протекающих в ионосфере.

В 1955 г. появилась работа Поттера [182] по определению константы реакции (15) на основании данных масс-спектрометрических измерений. При работах с масс-спектрометром в спектре воздуха наблюдался ион с массовым числом 30. Потенциал появления этого иона был близок к потенциалу появления иона кислорода, а не молекулы окиси азота. На основании этого, а также в свете незадолго перед тем появившейся работы Бейтса [98], предсказывавшей высокую скорость ионно-молекулярных процессов типа (11), автор приписал появление ионов NO^+ реакции (15). Сделав некоторые предположения о геометрии камеры, где происходило взаимодействие O^+ и N_2, Поттер [182] на основании изменения со временем отношения ионных токов O^+ и NO^+ получил весьма большую величину коэффициента скорости реакции (15), равную $(1{,}0 \pm 0{,}25)\cdot 10^{-8}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

Бейтс и Николе [35] высказали сомнение в том, что результаты работы Поттера [182] заслуживают доверия. По их мнению, сомнительно, чтобы процесс (15) в рассматриваемом случае был ответствен за образование ионов NO^+; поэтому, по мнению авторов [35], указанный эксперимент не дает даже оснований считать, что процесс (15) вообще является быстрым процессом.

Весьма интересным для исследования верхней атмосферы является эксперимент Дикинсона и Сэйерса [183], в котором исследовалась скорость ионно-молекулярного процесса (16) по исчезновению ионов O^+, возникших в результате газового разряда. Первое упоминание об этом эксперименте имеется в статье Сэйерса [152], где указывается, что константа процесса (16)

имеет порядок 10^{-10} *см*^{3} *сек*$^{-1}$. В более поздней работе [183] авторы приводят подробное описание методики и результатов. Как указывалось, процесс (16) может идти либо с перезарядкой (10), либо с переходом тяжелой частицы (11). Оба пути в данном случае неразличимы, однако на основании теоретических предпосылок (Бейтс [98]) авторы считают, что их измерения относятся к более быстрому процессу с переходом тяжелой частицы. При давлениях от $2\cdot10^{-3}$ до $2{,}5\cdot10^{-5}$ *мм* рт. ст. Дикинсон и Сэйерс [183] получили для константы реакции (16) величину $(2{,}5 \pm 0{,}1)\cdot10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. При изменении температуры от 200 до 300° К авторы не получили никакой систематической зависимости величины константы γ_{16} от T.

С. Я. Пшежецкий и М. Т. Дмитриев [184] нашли, что энергия активации реакции (35) велика и составляет 7 *ккал/моль*. Это значит, что данная реакция не может идти с высоким коэффициентом скорости. Последнее было подтверждено в экспериментах В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевича [185] по исследованию образования ионов NO^+ в ионном источнике масс-спектрометра с использованием кислородно-азотной смеси.

В эксперименте В. Л. Тальрозе с сотрудниками [186] исследовалась константа очень важного для ионосферы процесса (15). Величина константы определялась на основании наклона кривой изменения ионного тока ионов NO^+ при изменении ионного тока ионов O^+. Поскольку эксперименты не дали заметного изменения I_{30} при возрастании I_{16}, для оценки величины константы сверху была взята максимальная возможная ошибка в тангенсе наклона кривой I_{30}/I_{16}. Для учета возможного «выметания» ионов NO^+ из ионного источника использовалась реакция

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3, \qquad (37)$$

константа которой достаточно хорошо известна. В работе авторов, доложенной на заседании Фарадеевского общества [186], приведена полученная указанным выше образом оценка константы γ_{15}, равная $\gamma_{15} < 6{,}75\cdot10^{-12}$ *см*^{3} *сек*$^{-1}$. Однако в эту величину вкралась опечатка. Как легко видеть непосредственно из графика экспериментальных данных, приведенных в указанной работе [186], верхняя граница константы получается равной $6{,}75\times$ $\times10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

На той же сессии Фарадеевского общества, где был представлен доклад В. Л. Тальрозе и др. [186], было кратко сообщено еще о двух экспериментальных работах по исследованию важных для верхней атмосферы ионно-молекулярных процессов. Используя тот же метод, что и в упомянутом эксперименте Дикинсона и Сэйерса [183], Лэнгстроф и Хастед [187] получили для основных ионно-молекулярных процессов в ионосфере (15) и (16) следующие значения констант: $\gamma_{16} = (1{,}8 \pm 0{,}2)\cdot10^{-12}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, $\gamma_{15} = (4{,}7 \pm 0{,}5)\cdot10^{-12}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Файт с сотрудниками [188] сообщили, что согласно их измерениям константа процесса (16) γ_{16} заключена в пределах 10^{-10}—10^{-11} *см*^{3}*сек*$^{-1}$, а константа реакции (20) γ_{20} составляет примерно $5\cdot10^{-10}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$.

В работе А. Д. Данилова и С. П. Яценко [189] описан первый пробный эксперимент по исследованию констант основных ионосферных процессов непосредственно в верхней атмосфере. На основании исследования токов ионов NO^+ и O_2^+ в масс-спектрометре, образованных в результате взаимодействия атмосферных ионов O^+ с молекулами N_2 и O_2 воздуха, выпущенного на ракете с помощью специального приспособления, было получено, что в атмосфере отношение констант процессов (15) и (16) равно

$$\frac{\gamma_{15}}{\gamma_{16}} \leqslant 0{,}1.$$

Как показано в работе [74], такое отношение констант γ_{15}/γ_{16} необходимо принимать для наилучшего согласования теоретических и эксперимен-

тальных данных о распределении концентраций основных ионов в ионосфере.

В работе Стеббингса и др. [190] измерялись сечения перезарядки ионов N^+, N_2^+, NO^+ и O_2^+ с атомами и молекулами кислорода и ионов He^+ с молекулами O_2 и N_2. Приведенные в этих работах кривые дают детальную картину поведения сечений перезарядки указанных ионов в интервале энергий 10—6500 *эв*. Однако отсутствие данных о сечениях рассмотренных процессов при тепловых энергиях ионов не позволяет непосредственно использовать результаты этой работы при рассмотрении скоростей ионообразования в верхней атмосфере.

В статье Вольпи с сотрудниками [191] с помощью того же метода, что и в описанной работе Тальрозе и др [186], было исследовано образование ионов NO^+ в результате ионно-молекулярных процессов. Вопреки выводам работы [186], Вольпи и др. [191] получили, что роль нейтральных молекул NO в образовании NO^+ мала и ею можно пренебрегать. При исследовании процессов (34) и (23) была получена слабая зависимость интенсивности тока I_{30} от токов I_{28} и I_{32}, что позволило сделать оценки верхних границ констант этих реакций: $\gamma_{34} \leqslant 2{,}1\cdot10^{-13}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, $\gamma_{23} \leqslant 2{,}1\cdot10^{-13}$ *см*$^3\times$ $\times$*сек*$^{-1}$. Малая величина константы (34) согласуется с высокой энергией активации этой реакции, полученной Пшежецким и Дмитриевым [184]. Исследование процесса (15) показало [191], что потенциал появления иона NO^+ совпадает с потенциалом появления O^+. Однако авторы получили, что наклон кривой, отображающей зависимость I_{30} от I_{16}, существенно зависит от энергии электронного пучка. Последнее авторы объясняют влиянием образования ионов NO^+ по реакциям (20) и (38):

$$N^+ + CO_2 \rightarrow NO^+ + CO. \qquad (38)$$

Оценки авторов на основании тех же экспериментальных данных дали для констант этих реакций значения $\gamma_{20} \approx 1\cdot10^{-10}$ *см*^{3}*см*$^{-1}$, $\gamma_{38} \approx$ $\approx 3\cdot10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Полученная величина γ_{20} согласуется с данными, полученными Файтом с сотрудниками [188]. Существует, как это указывают сами авторы [191], некоторая неопределенность интерпретации, связанная с возможной ролью электронно-возбужденных ионов O^+ или ионов с высокой кинетической энергией. При сделанных оговорках авторы на основании изменения отношения I_{30}/I_{16} оценили величину константы процесса (15) : $\gamma_{15} \approx 2{,}2\cdot10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Эта величина не противоречит оценке Тальрозе и др. [186], но противоречит данным Хастеда [187]. Возможные причины расхождения авторы не рассматривают.

В недавнем обзоре Паульсона [192] подробно описываются и сопоставляются три основных метода, применяющиеся при лабораторных исследованиях ионно-нейтральных реакций: метод первоначальной ионизации, метод послесвечения и метод ионных пучков. В этой работе приводится сводная таблица результатов, полученных всеми тремя методами для реакций с участием водорода, дейтерия, гелия, азота и кислорода. В работе [192] сообщается также, что согласно неопубликованным измерениям Паульсона и Мошера константа γ_{15} меньше $5\cdot10^{-11}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$ для энергий $\leqslant 1$ *эв*.

Большой обзор работ по исследованию реакций перезарядки приведен в статье Файта [192], однако автор рассматривает только эксперименты, проведенные при высоких энергиях частиц.

Все сказанное о лабораторных исследованиях важных для ионосферы ионно-молекулярных процессов можно просуммировать в виде табл. IV и V.

Как видно из табл. IV и V, наибольшее количество лабораторных исследований проведено для основной ионосферной ионно-молекулярной

реакции (15). Однако эти исследования не позволяют пока получить (хотя бы с точностью до фактора 2—3) какое-нибудь определенное значение величины γ_{15}, поскольку результаты экспериментов очень сильно различаются между собой. С точки зрения сопоставления с ионосферными данными, описанными выше, наиболее реальной представляется наименьшая из величин $\gamma_{15} = 4{,}7 \cdot 10^{-12}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$, полученная Лэнгстрофом и Хастедом [187]. Однако следует иметь в виду, что это значение сильнее всего отличается от результатов других лабораторных измерений константы скорости

Таблица IV

Автор	$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$
Поттер [182]	$\sim 10^{-8}$	
Дикинсон и Сэйерс [183]		$2{,}5 \cdot 10^{-11}$
Тальрозе и др. [186]	$\leqslant 6{,}7 \cdot 10^{-11}$	
Лэнгстроф и Хастед [187]	$4{,}7 \cdot 10^{-12}$	$1{,}8 \cdot 10^{-12}$
Файт и др. [188]	$10^{-10} - 10^{-11}$	
Вольпи и др. [191]	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$	
Сэйерс и Смит [194]	$2{,}7 \cdot 10^{-11}$	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$
Паульсон (по [192])	$\leqslant 5 \cdot 10^{-11}$	

Таблица V

Реакция	Файт и др. [198]	Вольпи и др. [191]
$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$
$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$		$2{,}1 \cdot 10^{-13}$
$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	$2 \cdot 10^{-10}$	

реакции (15), дающих величины γ_{15} порядка нескольких единиц на 10^{-11} *см*^{3}*сек*$^{-1}$ (см. табл. IV). Сильно различаются между собой и результаты лабораторных измерений величины γ_{16}. Таким образом, данные лабораторных экспериментов не могут служить основанием для соответствующих расчетов в ионосфере. В свете этого становится понятной предпринятая в работах [74, 77] попытка получения более достоверных сведений о константах ионосферных процессов на основании данных о параметрах верхней атмосферы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешное развитие спутниковых и ракетных исследований приблизило к земной физике и химии круг геофизических и астрофизических вопросов, связанных с изучением верхней атмосферы Земли. Одной из интересных задач, поставленных в результате ионосферных исследований, является выяснение роли и относительной эффективности различных элементарных процессов с участием заряженных частиц. При решении этой задачи выясняется ведущая роль процессов диссоциативной рекомбинации и ионно-молекулярных реакций в ионосфере и возникает большая потребность в развитии лабораторных исследований этих реакций.

В настоящее время очевидно, что на основании анализа различных ионосферных данных мы знаем основные процессы с участием заряженных

частиц, происходящие в верхней атмосфере. Дальнейшее уточнение параметров верхней атмосферы и их вариаций, ведущееся в настоящее время весьма активно, позволит, видимо, в ближайшее время более точно выяснить относительную роль различных реакций в образовании и исчезновении ионов и электронов и дать надежные оценки констант реакций. Естественно, что при этом существенным контролем полученных результатов было бы сопоставление констант, полученных из ионосферных данных, с лабораторными измерениями тех же величин. Однако, к сожалению, лабораторные данные об основных процессах (ионно-молекулярные реакции и диссоциативная рекомбинация) продолжают на сегодняшний день оставаться весьма скудными и противоречивыми. Для основной ионно-молекулярной реакции в ионосфере разброс результатов лабораторных измерений константы очень велик и не позволяет выбрать какое-либо более или менее надежное среднее значение с точностью, превышающей порядок величины. Для диссоциативной рекомбинации хотя и имеется уже довольно много измерений, но по-прежнему неясен вопрос о зависимости величин констант от температуры. Очевидно, необходимы тщательные измерения в большом интервале температур, чтобы этот вопрос был окончательно разрешен.

Успешное решение указанных проблем в лаборатории позволит сделать целый ряд новых важных шагов в изучении элементарных процессов, идущих в верхних слоях земной атмосферы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Грингауз, ДАН СССР **120** (6), 1234 (1958).
2. К. И. Грингауз, Искусственные спутники Земли, вып. 1, 62 (1958).
3. В. И. Красовский, Искусственные спутники Земли, вып. 2, 36 (1958).
4. Я. Л. Альперт, УФН **71**(3), 369 (1960); Искусственные спутники Земли, вып. 7, 125 (1961).
5. H. E. Newell, в сб. Physics of the Upper Atmosphere, Acad. Press, N. Y.— London, 1960 (см. перевод в сб. «Физика верхней атмосферы», М., ИЛ, 1963, стр. 74).
6. К. И. Джонсон, Э. Б. Мидоус, Дж. К. Холмс, Дж. П. Хеннер, в сб. «Исследования верхней атмосферы с помощью ракет и спутников», М., ИЛ, 1961, стр. 254, 257.
7. В. Г. Истомин, Искусственные спутники Земли, вып. 4, 171 (1960); ДАН СССР **129** (1), 81 (1959).
8. В. Г. Истомин, Искусственные спутники Земли, вып. 7, 64 (1961).
9. В. Г. Истомин, Искусственные спутники Земли, вып. 11, 95 (1962).
10. А. Д. Данилов, Искусственные спутники Земли, вып. 17, 19 (1963).
11. Г. С. Иванов-Холодный, ДАН СССР **137**(2), 327 (1961).
12. D. R. Bates, Phys. Rev. **78**, 492 (1950).
13. E. Bauer, T.-Y. Wu, Canad. J. Phys. **34**, 1436 (1956).
14. R. C. Stabler, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 313 (1962).
15. S. N. Ghosh, S. P. Khare, J. Sci. and Industr. Res. (India) **A21**, 365 (1962).
16. R. C. Stabler, Phys. Rev. **131**, 1578 (1963).
17. H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. **A158**, 542 (1937).
18. D. R. Bates, H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. **187**, 261 (1946).
19. D. R. Bates, H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. **A192** (1028), 1 (1947).
20. E. Gerjouy, M. A. Biondi, J. Geophys. Res. **58**, 295 (1953).
21. J. H. Piddington, J. Geophys. Res. **56**, 409 (1951).
22. T. Yonezawa, Rep. Ionosph. Res. Japan **9**, 17 (1955).
23. T. Yonezawa, J. Radio Res. Labor. **3**, 1 (1956).
24. J. A. Ratcliffe, J. Atm. Terr. Phys. **8**, 260 (1956).
25. А. Д. Данилов, ДАН СССР **137** (5), 1098 (1961).
26. А. Д. Данилов, Искусственные спутники Земли, вып. 5, 60 (1960).
27. А. Д. Данилов, Искусственные спутники Земли, вып. 7, 56 (1961).
28. А. Д. Данилов, Искусственные спутники Земли, вып. 8, 72 (1961).
29. Г. С. Иванов-Холодный, Геомагнетизм и аэрономия **2** (3), 377 (1962).
30. С. П. Яценко, Геомагнетизм и аэрономия **2**(5), 873 (1962).
31. J. A. Ratcliffe, K. Weekes, в сб. Physics of the Upper Atmosphere, Acad. Press, N. Y.— London, 1960, стр. 338.

32. Б. А. Багаряцкий, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 9, 1359 (1959).
33. В. И. Красовский, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4, 504 (1957).
34. A. P. Mitra, J. Geophys. Res. **64**, 733 (1959).
35. D. R. Bates, M. Nicolet, J. Atm. Terr. Phys. **18**, 65 (1960).
36. M. Hertzberg, J. Geophys. Res. **63**, 856 (1958).
37. M. Hertzberg, J. Atm. Terr. Phys. **20**, 177 (1961).
38. Я. Л. Альперт, Распространение радиоволн и ионосфера, М., Изд-во АН СССР, 1960.
39. Г. В. Букин, М. Д. Флигель, Геомагнетизм и аэрономия **2**, 1103 (1963).
40. Г. С. Иванов-Холодный, Геомагнетизм и аэрономия **2**(4), 674 (1962).
41. J. A. Ratcliffe, Suppl. J. Atm. Terr. Phys. **6**, 1 (1956).
42. K. Bibl, F. Delobeau, Zs. Geophys. **21**, 215 (1955).
43. J. Hunaert, M. Nicolet, J. Geophys. Res. **60**, 537 (1955).
44. C. M. Minnis, Nature **178**, 33 (1956).
45. C. M. Bonnet, J. Hunaert, M. Nicolet, Bull. des Séances, Acad. Roy. Sci. Coloniales, n. s. III, 4, 964 (1957).
46. J. A. Ratcliffe, Suppl. J. Atm. Terr. Phys. **6**, 306 (1956).
47. M. W. McElhinny, J. Atm. Terr. Phys. **14**, 273 (1959).
48. J. A. Gledhill, J. Atm. Terr. Phys. **16**, 367 (1959).
49. T. A. Chubb, H. Friedman, R. W. Kreplin, R. L. Blake, A. E. Unzicker, Mem. Soc. Roy. Sci., Liege. 4, 228 (1961) (см. перевод: Ультрафиолетовое излучение Солнца и межпланетная среда, М., ИЛ, 1962, стр. 129).
50. И. Н. Одинцова, М. Б. Огирь, Изв. Крымской астрофиз. абс. **29**, 175 (1963).
51. Г. Несторов, Ю. Таубенхайм, Изв. Геофиз. ин-та Болг. АН, **3**, 259 (1962).
52. Г. Несторов, Ю. Таубенхайм, Геомагнитная аэрономия **3**, 277 (1963).
53. G. Nestorov, J. Taubenheim, Докл. Болг. АН **15**, 131 (1962).
54. G. Nestorov, J. Taubenheim, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin **4**, 191 (1962).
55. G. Nestorov, J. Taubenheim, J. Atm. Terr. Phys. **24**, 633 (1962).
56. K. B. Serafimov, Pure and Appl. Geophys. **57**, 133 (1964).
57. S. Jasiński, Prace Inst. łączn. **9**, 23 (1962).
58. Solar Eclipse and the Ionosphere (ed. W. J. G. Beynon, G. M. Brown), Pergamon Press, London — N. Y., 1956.
59. Advances in Upper Atmosphere Research (ed. B. Landmark), Pergamon Press, 1963.
60. Electron Densitiy Profiles in the Ionosphere and Exosphere (ed. B. Maehlum), Pergamon Press, 1962.
61. Proceedings of the International Conference on the Ionosphere, Inst. Physics and Phys. Soc., London, 1963.
62. R. C. Whitten, I. G. Poppoff, J. Geophys. Res. **66**, 2779 (1961).
63. K. Watanabe, H. E. Hiteregger, J. Geophys. Res. **67**, 999 (1962).
64. R. B. Norton, T. E. Van Zandt, J. S. Denison, в сб. Proc. Internat. Conference Ionosphere, London, 1963, стр. 26.
65. H. E. Hiteregger, L. A. Hall, G. Schmidtke, в сб. Solar XUV Radiation and Neutral Particle Distribution in July 1963 Thermosphere, V COSPAR Intern. Conference, Florence, 1964 (препринт).
66. L. G. Smith, C. A. Accardo, L. H. Weeks, P. J. McKinnon, в сб. Rocket Measurements in the Ionosphere during the Eclipse of 20 July 1963, V COSPAR Internat. Conference, Florence, 1964 (препринт).
67. L. G. Smith, J. Geophys. Res. **67**, 1658 (1962).
68. Trans. Amer. Geophys. Union **44**, 965 (1963).
69. J. E. Titheridge, J. Atm. Terr. Phys. **17**, 126 (1959).
70. A. P. Mitra, J. Atm. Terr. Phys. **10**, 140 (1957).
71. A. P. Mitra, Adv. in Upper Atm. Res. (ed. B. Landmark), 1963, стр. 57.
72. D. R. Bates, M. R. C. McDowell, J. Atm. Terr. Phys. **10**, 96 (1957).
73. S. A. Bowhill, J. Atm. Terr. Phys. **20**, 19 (1961).
74. А. Д. Данилов, Космические исследования **2**(6), 865 (1964).
75. J. C. Holms, C. Y. Johnson, J. M. Young, Ionospheric Chemistry, COSPAR V Internat. Conference, Florence, 1964 (препринт).
76. R. C. Whitten, I. G. Poppoff, J. Geophys. Res. **67**, 3000 (1962).
77. R. C. Whitten, I. G. Poppoff, J. Atm. Sci. **21**, 117 (1964).
78. R. E. LeLevier, J. Geophys. Res. **69**, 481 (1964).
79. R. S. Narcisi, A. D. Bailey, Mass Spectrometric Measurements of Positive Ions at Altitude from 64 to 112 Kilometers, COSPAR V Internat. Conference, Florence, 1964 (препринт).

80. F. F. Marmo, J. Pressman, L. M. Ashenbrand, A. S. Jursa, M. Zelikoff, Threshold of Space, Pergamon Press, 1957, стр. 232.
81. F. F. Marmo, L. M. Ashenbrand, J. Pressman, Planet and Space Sci. **1**, 227 (1959).
82. H. E. Hinteregger, K. Watanabe, J. Geophys. Res. **67**, 3373 (1962).
83. L. Wallace, R. A. Niedey, J. Geophys. Res. **69**, 471 (1964).
84. F. K. Odencrantz, P. Saint-Ameand, J. G. Moore, J. Geophys. Res. **67**, 4091 (1962).
85. D. R. Bates, Proc. Roy. Soc. **196**, 562 (1949).
86. J. A. Ratcliffe, E. R. Schmerling, C. S. G. K. Setty, J. O. Thomas, Phil. Trans. Roy. Soc. **A248**, 621 (1956).
87. E. R. Schmerling, J. O. Thomas, Phil. Trans. Roy. Soc. **A248**, 609 (1956).
88. T. E. Van Zandt, R. B. Norton, G. H. Stonehocker, J. Geophys. Res. **65**, 2002 (1960).
89. H. Rishbeth, C. S. G. K. Setty, J. Atm. Terr. Phys. **20**, 263 (1961).
90. В. М. Поляков, Геомагнетизм и аэрономия **3**, 868 (1963).
91. J. S. Nisbet, T. P. Quinn, J. Geophys. Res. **68**, 1031 (1963).
92. H. W. Bergh, J. Atm. Terr. Phys. **24**, 949 (1962).
93. L. Q. Orsini, R. H. Mazzilli, Nature **193**, 462, 1962.
94. Г. М. Никольский, Геомагнетизм и аэрономия **3**, 793 (1963).
95. L. A. Hall, K. R. Damon, H. E. Hinteregger, Space Research, vol. 3, Amsterdam, 1963, стр. 745 (см. перевод: Коротковолновое излучение небесных тел, М., ИЛ, 1963, стр. 101).
96. А. Д. Данилов, Г. С. Иванов-Холодный, Геомагнетизм и аэрономия **3**, 850 (1963).
97. V. L. Talrose, Pure Appl. Chem. **5**, 455 (1962).
98. D. R. Bates, Proc. Phys. Soc. **A68**, 344 (1955).
99. L. E. Miller, J. Geophys. Res. **62**, 351 (1957).
100. А. А. Похунков, Искусственные спутники Земли, вып. 7, 89 (1961).
101. А. А. Похунков, Искусственные спутники Земли, вып. 13, 110 (1962).
102. D. R. Bates, Proc. Roy. Soc. **A253**, 451 (1959).
103. T. Yonezawa, H. Takahashi, Y. Arima, J. Radio Res. Labor. **6**, 21 (1959).
104. R. B. Bryan, R. B. Holt, O. Oldenberg, Phys. Rev. **106**, 83 (1957).
105. A. C. Faire, O. T. Fundingsland, A. L. Aden, K. S. Champion, J. Appl. Phys. **29**, 928 (1958).
106. С. П. Яценко, Искусственные спутники Земли, вып. 7, 61 (1961).
107. M. Nicolet, W. Swider, Jr., Planet and Space Sci. **11**, 1459 (1963).
108. М. Николе, Аэрономия, М., Изд-во «Мир», 1964.
109. A. S. Jursa, Y. Tanaka, F. LeBlanc, Planet and Space Sci. **1**, 1 (1959).
110. D. R. Bates, M. Nicolet, J. Atm. Terr. Phys. **21**, 286 (1961).
111. D. R. Bates, Some Problems on the Upper Atmosphere, в сб. XIII Astronautical Congress, (Varna, 1962), Springer Verlag, Wien—N. Y., 1964.
112. Л. А. Антонова, Г. С. Иванов-Холодный, Геомагнетизм и аэрономия **1**(2), 64 (1961).
113. P. Harteck, R. R. Reeves, в сб. Chemical Reactions in Low and Upper Atmosphere, N. Y.— London, Interscience, 1961, стр. 219.
114. А. Д. Данилов, Космические исследования **1**(2), 256 (1963).
115. В. И. Красовский, Искусственные спутники Земли, вып. 17, 3 (1963).
116. H. E. Hinteregger, J. Atm. Sci. **19**, 351 (1962).
117. А. Д. Данилов, Космические исследования 4(2) (1964).
118. Б. А. Миртов, Газовый состав атмосферы и методы его исследования, М, Изд-во АН СССР, 1961.
119. R. C. Sagalyn, M. Smiddy, J. Geophys. Res. **69**, 1809 (1964).
120. I. Harris, W. Priester, Space Research, vol. 3 (ed. W. Priester), Amsterdam, 1963, стр. 53.
121. M. A. Biondi, S. C. Brown, Phys. Rev. **75**, 1700 (1949).
122. M. A. Biondi, S. C. Brown, Phys. Rev. **76**, 1697 (1949).
123. R. B. Holt, J. M. Richardson, B. Howland, B. T. McClure, Phys. Rev. **77**, 239 (1950).
124. M. A. Biondi, T. Holstein, Phys. Rev. **82**, 961 (1951).
125. M. A. Biondi, Phys. Rev. **83**, 1078 (1951).
126. D. R. Bates, Phys. Rev. **77**, 718 (1950).
127. L. J. Varnerin, Jr., Phys. Rev. **84**, 563 (1951).
128. J. M. Richardson, R. B. Holt, Phys. Rev. **81**, 153 (1951).
129. K. B. Persson, S. C. Brown, Phys. Rev. **100**, 729 (1955).

130. S. Takeda, A. A. Dougal, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 2, 4, 113 (1959).
131. E. P. Bialecke, A. A. Dougal, J. Geophys. Res. 63, 539 (1958).
132. M. H. Mentzoni, J. Geophys. Res. 68, 4181 (1963).
133. L. B. Loeb, Basic Processes of Gaseous Electronics, Los Angeles, 1955, стр. 563.
134. H. H. Brömer, Zs. Phys. 158, 133 (1960).
135. E. P. Gray, D. E. Kerr, Proceedings of the Fourth International Conference on Ionization Phenomena in Gases, Amsterdam, vol. 1, 1960, стр. 84.
136. E. P. Gray, D. E. Kerr, Ann. Phys. 17, 276 (1962).
137. C. Kenty, Phys. Rev. 126, 1235 (1962).
138. A. Dalgarno, Ann. Geophys. 17, 16 (1961) (см. перевод: УФН 79(1), 115 (1963).
139. D. R. Bates, A. Dalgarno, в сб. Atomic and Molecular Processes, (ed. D. R. Bates), 1962, стр. 244.
140. M. A. Biondi, Planet. and Space Sci. 3, 104 (1961).
141. M. A. Biondi, в сб. Chemical Reactions in Low. and Upper Atmosphere, N. Y. — London, Interscience, 1961, стр. 353.
142. M. A. Biondi, Adv. Electronics and Electr. Phys. 18, 67 (1963).
143. M. A. Biondi, Ann. Geophys. 20, 34 (1964).
144. M. A. Biondi, Phys. Rev. 93, 650 (1954).
145. W. A. Rogers, M. A. Biondi, Phys. Rev. 99, 1657 (1955).
146. W. A. Rogers, M. A. Biondi, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 2, 2, 87 (1957).
147. W. A. Rogers, M. A. Biondi, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 2, 4, 113 (1959).
148. H. N. Olsen, W. S. Huxford, Phys. Rev. 87, 922 (1952).
149. A. V. Phelps, S. C. Brown, Phys. Rev. 86, 102 (1952).
150. W. H. Kasner, W. A. Rogers, M. A. Biondi, Phys. Rev. Letts. 7, 321 (1962).
151. D. E. Kerr, C. S. Leffel, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 2, 4, 113 (1959).
152. J. Sayers, Suppl. J. Atm. Terr. Phys. 6, 212 (1956).
153. A. C. Fair, K. S. W. Champion, Phys. Rev. 113, 1 (1959).
154. W. H. Kasner, W. A. Rogers, M. A. Biondi, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 131 (1962).
155. W. H. Kasner, M. A. Biondi, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 184 (1964).
156. G. A. H. King, J. Chem. Phys. 35, 380 (1961).
157. M. Mentzoni, C. Montgomery, R. Row, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 636 (1962).
158. E. H. Holt, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 112 (1959).
159. A. Dalgarno, Trans. Amer. Geophys. Union 41, 624 (1960).
160. M. H. Mentzoni, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 184 (1964).
161. L. Lamb, Shao-Chi Lin, J. Appl. Phys. 28, 754 (1957).
162. W. Low, Y. Manheimer, XI Internat. Astronautical Congress (Amsterdam, 1958), Wien, 1959, стр. 20.
163. R. C. Gunton, E. C. Inn, J. Chem. Phys. 35, 1896 (1961).
164. R. C. Gunton, E. C. Inn, T. M. Shaw, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 132 (1962).
165. J. P. Doering, B. H. Mahan, в сб. Chemical Reactions in Low. and Upp. Atmosphere, N. Y.— London, Interscience, 1961, стр. 327 и 329.
166. J. P. Doering, B. H. Mahan, J. Chem. Phys. 36, 669 (1962).
167. M. W. Syverson, R. P. Stein, T. M. Shaw, M. Scheive, R. C. Gunton, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 378 (1962).
168. A. C. Faire, O. T. Fundingsland, A. L. Aden, Phys. Rev. 93, 650 (1954).
169. C. B. Kretschmer, H. L. Petersen, J. Appl. Phys. 34, 3209 (1963).
170. P. F. Knewstubb, A. W. Tickner, J. Chem. Phys. 37, 2941 (1962).
171. R. K. Curran, J. Chem. Phys. 38, 2974 (1963).
172. E. A. Lytle, D. M. Hunten, Canad. J. Phys. 40, 1370 (1962).
173. D. M. Hunten, Planet and Space Sci. 10, 37 (1963).
174. J. W. Chamberlain, C. Sagan, Planet and Space Sci. 2, 157 (1960).
175. S. C. Lin, J. D. Teare, Phys. Fluids 6, 355 (1963) (см. перевод: Вопросы ракетной техники, № 5, 16 (1964)).
176. D. P. Stevenson, D. O. Schissler, J. Chem. Phys. 23, 1353 (1955)
177. D. P. Stevenson, D. O. Schissler, J. Chem. Phys. 24, 924 (1956).
178. D. P. Stevenson, D. O. Schissler, J. Chem. Phys. 29, 292 (1958).
179. C. F. Giese, W. Maier, J. Chem. Phys. 35, 1913 (1961).
180. C. F. Giese, W. Maier, J. Chem. Phys. 39, 740 (1963).
181. Г. К. Лавровская, М. И. Маркин, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ 2, 21 (1961).

182. R. F. Potter, J. Chem. Phys. **23**, 2462 (1955).
183. P. H. D. Dickinson, J. Sayers, Proc. Phys. Soc. **76**, 137 (1960).
184. С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев, ДАН СССР **103**, 647 (1950).
185. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ЖФХ **36**, 2709 (1960).
186. V. L. Talrose, I. M. Markin, I. K. Larin, Disc. Farad. Soc. **33**, 257 (1962).
187. G. F. O. Langstroth, J. B. Hasted, Disc. Farad. Soc. **33**, 298 (1962).
188. W. L. Fite, J. A. Rutherford, W. R. Snow, V. A. J. Van Lint, Disc. Farad. Soc. **33**, 246 (1962).
189. А. Д. Данилов, С. П. Яценко, Космические исследования **2**(2), 276 (1964).
190. R. F. Stebbings, A. C. H. Smith, H. Ehrhardt, J. Chem. Phys. **39**, 968 (1963).
191. A. Gall, A. Giardini-Guidoni, G. G. Volpi, J. Chem. Phys. **39**, 518, 1963.
192. J. F. Paulson, Ann. Geop. **20**, 75 (1964).
193. W. L. Fite, Ann. Geophys. **20**, 47 (1964).
194. J. Sayers, D. Smith, Third International Conference on Physic of Electronic and Atomic Collisions, London, 1963.