

541[.132+.49]

КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ В ГАЗАХ

Б. М. Смирнов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	231
2. Энергия разрыва связи комплексных ионов	232
3. Образование сложных и комплексных ионов при тройных столкновениях	234
4. Диссоциативная рекомбинация комплексного иона и электрона	241
5. Ион-молекулярные реакции с участием комплексных ионов	245
6. Комплексные ионы в верхней атмосфере Земли	246
7. Заключение	249
Цитированная литература	255

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения ионов богаче и разнообразнее, чем соединения атомов, ибо взаимодействие иона с атомом и молекулой более сильное, чем взаимодействие нейтральных частиц. Поэтому даже в газе одного элемента мы имеем дело с большим числом сортов ионов. Например, в гелии при нормальных условиях основными сортами ионов являются He^+ и He_2^{+1} , при температуре жидкого азота к ним добавляются ионы He_3^+ , He_4^{+2} , в азоте при нормальных условиях основными сортами ионов являются N^+ , N_2^+ , N_3^+ , N_4^{+3} , а при низкой температуре к ним добавляются N_5^+ , N_6^+ , N_7^+ , N_8^+ , N_9^{+4-6} и т. д. Тем самым в слабоионизованном газе может реализоваться большое число сортов ионов.

Соединения ионов мы разобьем на два класса. Будем называть сложными ионами такие соединения с участием ионов, связь в которых осуществляется за счет валентных сил. По энергиям связи эти соединения подобны химическим соединениям. Из перечисленных ионов к сложным относятся He_2^+ , N_2^+ , N_3^+ . Другой тип соединений ионов с атомами и молекулами, где связь осуществляется за счет дальнего действующего взаимодействия ионов с атомами или молекулами, носит название комплексных ионов. Энергия разрыва связи комплексных ионов заметно меньше энергии разрыва связи химических соединений и составляет порядка десятых долей электрон-вольта. Поэтому изменение параметров слабоионизованного газа (температуры и давления) влияет на сорта ионов, присутствующих в нем.

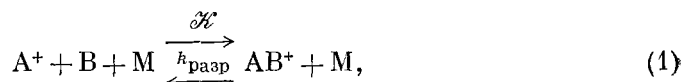
От типа ионов, реализующихся при рассматриваемых условиях в слабоионизованном газе, зависят и свойства этого газа. В качестве примера рассмотрим газовый разряд, создаваемый в инертном газе. Если газ достаточно плотный, а температура его не очень высока, то в нем образуются молекулярные ионы типа Ar_2^+ . Эти ионы эффективно рекомбинируют с электронами. Если поднять температуру газа, то основными ионами в газе станут простые ионы типа Ar^+ , скорость их рекомбинации с электронами на несколько порядков меньше, чем скорость рекомбинации молекулярных ионов.

Образование сложных комплексных ионов в газе влияет как на параметры слабоионизованного газа, так и на процессы, протекающие с их участием, и продукты реакции, появляющиеся при этом. Комплексные ионы достаточно эффективно образуются при низких температурах и не очень низких давлениях, так что их исследование в первую очередь представляет интерес для низкотемпературного слабоионизованного газа. В частности, основным сортом положительных ионов в D -слое атмосферы Земли *) являются ионы $H^+ \cdot H_2O$ и $H^+ \cdot (H_2O)_2$ ^{7,8}. Имеются ионы $H^+ \cdot (H_2O)_3$ ^{7,8}, $Na^+ \cdot H_2O$, $NO^+ \cdot H_2O$ ⁸, $NO_3^- \cdot HNO_3$ ⁹ и т. д. Еще более эффективно комплексные ионы образуются в неравновесных условиях при низких температурах. В частности, при бомбардировке поверхности твердого водорода ионами калия в работе ¹⁰ наблюдались ионы типа $K^+ \cdot (H_2)_n$ вплоть до $n = 32$.

Комплексные ионы, как сложные и слабо связанные образования, проявляют свою специфику в различных процессах и явлениях, происходящих в слабоионизованном низкотемпературном газе. Цель данного обзора — в краткой форме дать представление о характере и особенностях процессов, протекающих с участием комплексных ионов, а также собрать информацию по параметрам комплексных ионов и по константам скоростей процессов, в которых они участвуют **).

2. ЭНЕРГИЯ РАЗРЫВА СВЯЗИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Одним из основных параметров комплексных ионов, характеризующих возможность присутствия комплексных ионов при рассматриваемых равновесных условиях, является энергия диссоциации комплексных ионов. Пусть имеем сложный или комплексный ион AB^+ , так что A^+ — атомный или молекулярный ион, B — атом или молекула. В газе, состоящем из атомов или молекул сорта M , рассматриваемый комплексный ион образуется и разрушается в результате следующих процессов:



причем над стрелкой указана константа скорости соответствующего процесса.

Если ионы достаточно долго находятся внутри данного объема и процессы (1) происходят скорее, чем другие возможные процессы с изменением сорта ионов (например, процессы рекомбинации, взаимодействия со стенкой, процессы излучения и т. д.), то между рассматриваемыми сортами ионов устанавливается термодинамическое равновесие. В этом случае соотношение между плотностью сложных и простых ионов определяется формулой, аналогичной формуле Саха:

$$\frac{[AB^+]}{[A^+][B]} = \frac{\mathcal{K}}{k_{\text{разр}}} \equiv K(T) = f(T) e^{D/T};$$

здесь $[AB^+]$, $[A^+]$ — плотности соответствующих ионов, $[B]$ — плотность частиц сорта B , $K(T)$ — константа равновесия для процесса (1), T — температура газа, D — энергия диссоциации комплексного иона, т. е. энергия разрыва связи $A^+ - B$, $f(T)$ — некоторая функция от температуры, которая с изменением температуры меняется медленнее, чем экспонента.

*) Высота D -слоя 80 км, температура примерно 190 °K, давление воздуха порядка 10^{-5} атм.

**) Большая информация по свойствам комплексных ионов, включающих в себя ядра одного сорта, содержится в обзоре Кулика, Нормана и Полака ²²⁷.

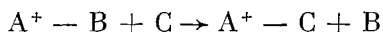
При равновесных условиях, когда соотношение между плотностями ионов определяется представленным соотношением, достигается максимальная плотность комплексных ионов при заданных условиях (полной плотности ионов, температуре и давлении газа). Это соотношение положено в основу наиболее распространенного метода определения энергии разрыва связи комплексного иона. Если к рассматриваемому объему газа приложить небольшое электрическое поле, то это вызовет появление ионных токов, причем отношение сил токов для ионов разных сортов практически пропорционально отношению плотностей рассматриваемых ионов в объеме.

Таким образом, измерение отношения токов ионов дает возможность определить отношение плотностей комплексных и простых ионов. Это отношение экспоненциально зависит от температуры, так что измерение отношения токов для комплексных и простых ионов позволяет восстановить энергию разрыва связи комплексного иона. Из соотношения (2) имеем для константы равновесия

$$\ln K = \text{const} + \frac{D}{T}.$$

Это соотношение и составляет основу рассматриваемого метода определения энергии диссоциации комплексного иона. Константа равновесия $K(T)$ пропорциональна отношению токов ионов, константа в правой части этого соотношения слабо зависит от температуры. Эта зависимость, тем не менее, ограничивает точность определения энергии разрыва связи рассматриваемым методом, которая восстанавливается на основе полученных соотношений с точностью до тепловой энергии.

Более грубый метод определения энергии разрыва связи комплексных ионов основан на исследовании ион-молекулярных реакций. Если процесс



имеет место, то отсюда можно сделать вывод, что энергия диссоциации иона $A^+ - B$ не выше, чем энергия диссоциации иона $A^+ - C$. Если такой процесс исследуется при однократном столкновении и измеряется энергия ионов до и после реакции, то в результате этого можно получить разность энергий диссоциации для рассматриваемых ионов. При этом, конечно, необходимо предположить, что ионы до и после реакции находятся в основном состоянии.

В табл. I—III приводятся значения энергий разрыва связи для ряда сложных и комплексных ионов, полученных описанными методами. Обратим внимание на одно соображение, которое можно получить из анализа этих таблиц. Энергия разрыва связи $A^+ \cdot (H_2O)_n - H_2O$, $A^- \cdot (H_2O)_n - H_2O$ по мере увеличения числа молекул воды в комплексном ионе падает и приближается к значению 0,42 эв, которое представляет собой энергию отрыва молекулы воды с поверхности водяной капли. Количество такого типа комплексных ионов, для которых энергия разрыва связи не сильно отличается от приведенной величины 0,42 эв, мал. В рассматриваемой системе всегда термодинамически более выгодно либо образовываться более простым ионам (при высокой температуре), либо парам воды объединиться в каплю (при более низкой температуре), причем центром конденсации может служить ион. Тем самым из анализа табл. III следует, что вероятность обнаружить в системе комплексные ионы с количеством молекул воды $n > 4$ мала.

Это заключение может быть отнесено к другим ионам. Так, в табл. I приведены энергии диссоциации комплексных ионов $O_{2n}^+ - O_2$, которые с увеличением числа молекул кислорода в комплексном ионе падают и при-

ближаются к величине 0,07 эв, представляющую собой энергию связи молекулы кислорода с поверхностью жидкого или твердого кислорода. Следовательно, вероятность обнаружить в кислороде ион O_{2n}^+ с $n > 3$ мала при любой температуре и давлении кислорода.

Таким образом, мы приходим к выводу, что относительное число комплексных ионов в системе с большим числом молекул при любых условиях мало. Масс-спектрометрические измерения позволяют зарегистрировать экзотические комплексные ионы, такие, как O_{2n}^+ , $n \leq 9$ ¹⁹, Ar_n^+ , $n \leq 33$ ⁶⁹, $K^+ \cdot (H_2)_n$, $n \leq 32$ ^{10, 11}, Ag_n^+ , $n \leq 30$ ⁷⁰. Однако надо понимать, что в газовой фазе при равновесных условиях доля ионов с большим числом атомов и молекул весьма мала.

3. ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ПРИ ТРОЙНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Сложные и комплексные ионы образуются в газе в результате тройных соударений согласно схеме:



где A^+ — атомный или молекулярный ион, B , M — атом или молекула, причем частице M отдается избыток энергии при образовании связанного состояния частиц A^+ и B . Процесс (2) характеризуется константой скорости процесса \mathcal{K} , так что уравнение баланса для плотности образующихся ионов при наличии только процесса (2) имеет вид

$$\frac{d[AB^+]}{dt} = \mathcal{K} [A^+] [B] [M], \quad (3)$$

где $[X]$ — плотность частиц рассматриваемого сорта. Константа скорости \mathcal{K} для тройного процесса имеет размерность $см^6/сек$.

Величина константы образования сложного или комплексного иона зависит от характера взаимодействия частиц A^+ и B и возможности образования при их соударении долгоживущего комплекса. Если долгоживущий комплекс при соударении частиц A^+ и B не образуется, то величина константы образования иона AB^+ может быть оценена по теории Томсона. Хотя теория Томсона впервые была использована для оценки тройной рекомбинации положительного и отрицательного иона^{71, 72}, ее результаты легко распространяются на любой другой тройной процесс, в котором связанное состояние двух классических частиц образуется при одновременном соударении с третьей частицей. Эта теория далее и будет рассмотрена.

Суть теории Томсона состоит в следующем. Для того чтобы частицы A^+ и B образовали связанное состояние, необходимо, чтобы в момент их сильного взаимодействия произошло соударение одной из них с третьей частицей M . Эта частица заберет избыток энергии, так что частицы A^+ и B окажутся в связанном состоянии.

Будем считать, что массы частиц A^+ и M одного порядка — порядка m . Следуя Томсону, введем критический радиус b на основании соотношения

$$U(b) \sim T, \quad (4)$$

где $U(R)$ — потенциал взаимодействия рекомбинирующих частиц A^+ и B . Процесс образования связанного состояния частиц A^+ и B происходит следующим образом. В процессе столкновения частиц, когда энергия притяжения частиц A^+ и B оказывается порядка тепловой энергии T , происходит столкновение частицы A^+ и M , так что частице M передается энергия

порядка тепловой T . В результате частицы A^+ и B оказываются в связанном состоянии.

Частота превращения иона A^+ в ион AB^+ как результат процесса (2) является произведением частоты столкновения частицы A^+ с M с обменом энергией между ними порядка тепловой $[M] \bar{v} \sigma$ на вероятность того, что расстояние от A^+ до ближайшей частицы B при этом окажется меньше критического радиуса $[B] b^3$. На основании этого получим уравнение баланса для плотности образующихся ионов

$$\frac{d[AB^+]}{dt} \sim [A^+] [M] \bar{v} \sigma [B] b^3.$$

Сравнивая его с уравнением (3), имеем следующую оценку для константы образования иона AB^+ :

$$\mathcal{K} \sim \bar{v} \sigma b^3, \quad (5)$$

где \bar{v} — характерная скорость частиц A^+ и M , σ — характерное сечение столкновения этих частиц, отвечающее обмену энергией порядка T . При рассматриваемых условиях оно совпадает с сечением упругого рассеяния частиц A^+ и M на большой угол.

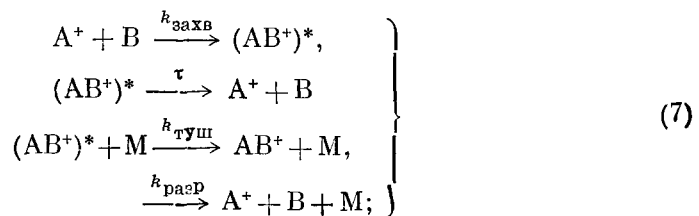
Полученная оценка (5) для константы тройного процесса справедлива при малой плотности частиц третьего сорта, когда длина пробега ионов в газе частиц третьего сорта велика по сравнению с критическим радиусом:

$$[M] \sigma b \ll 1. \quad (6)$$

В этом случае трехчастичные столкновения происходят значительно реже парных и рассматриваемый процесс носит тройной характер.

Рассмотрим другой механизм образования сложных и комплексных ионов, когда в процессе столкновения рекомбинирующих частиц образуется долгоживущий комплекс. Время жизни долгоживущего комплекса значительно больше времени столкновения рекомбинирующих частиц, которое по порядку величины составляет $10^{-13} - 10^{-12}$ сек. Поэтому и константа скорости образования сложных и комплексных ионов при наличии долгоживущего комплекса значительно больше, чем при прямом механизме этой реакции.

Напишем схему процессов, протекающих при образовании сложного или комплексного иона через промежуточное долгоживущее состояние. В этом случае процесс происходит в две стадии, первая — образование долгоживущего комплекса, вторая — переход долгоживущего комплекса в устойчивое состояние. Уравнения протекающих при этом процессов имеют такой вид:



здесь $(AB^+)^*$ — долгоживущий комплекс, образующий при столкновении рекомбинирующих частиц A^+ и B , над стрелками указаны константы скоростей соответствующих процессов, τ — время жизни долгоживущего комплекса.

С учетом процессов (7) уравнение баланса для плотностей ионов в автоионизационном состоянии и образующихся ионов имеют вид

$$\frac{d[(AB^+)^*]}{dt} = [A^+][B]k_{\text{захв}} - [(AB^+)^*] \left\{ \frac{1}{\tau} + (k_{\text{туш}} + k_{\text{разр}})[M] \right\},$$

$$\frac{d[AB^+]}{dt} = [(AB^+)^*][M]k_{\text{туш}}.$$

Будем считать, что плотность частиц третьего сорта невелика, так что мы имеем дело с тройным процессом:

$$[M](k_{\text{туш}} + k_{\text{разр}})\tau \ll 1. \quad (8)$$

Полагая, что характерные исследуемые времена много больше времени жизни долгоживущего комплекса, получим $d[(AB^+)^*]/dt = 0$. Определим отсюда плотность ионов в автоионизационном состоянии. С учетом формулы (8) получим

$$[(AB^+)^*] = [A^+][B]k_{\text{захв}}\tau. \quad (9)$$

Подставляя это соотношение в уравнение баланса для плотности образующихся ионов и сравнивая это уравнение с уравнением (3), получим для константы тройного процесса:

$$\mathcal{K} = k_{\text{захв}}k_{\text{туш}}\tau. \quad (10)$$

Полученная формула принимает простой вид, если в качестве констант захвата и тушения использовать константы поляризационного захвата иона нейтральными частицами. Поляризационный захват приводит к сильному сближению, а следовательно, к сильному взаимодействию сталкивающихся частиц, так что поляризационный захват должен предшествовать как образованию долгоживущего комплекса, так и процессу перехода иона в устойчивое состояние. Соответственно константы захвата и тушения меньше или равны константам поляризационного захвата, поэтому заменяя в формуле (10) $k_{\text{захв}}$ и $k_{\text{туш}}$ константами поляризационного захвата, мы получим верхний предел для константы тройного образования комплексного иона.

Константа поляризационного захвата иона молекулой равна ⁷³

$$k_{\text{пол}} = 2\pi \sqrt{\frac{\beta e^2}{\mu}}, \quad (11)$$

где β — поляризуемость молекулы, μ — приведенная масса сталкивающихся иона и молекулы. Подставляя подобные выражения вместо константы захвата и тушения в формулу (10), преобразуем ее к виду ⁷⁴

$$\mathcal{K} = 4\pi e^2 \sqrt{\beta_{\text{В}}\beta_{\text{М}}} \sqrt{\frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3}} \tau. \quad (12)$$

Наряду с двумя рассмотренными механизмами образования сложного и комплексного иона при тройных столкновениях, один из которых связан с упругим соударением трех частиц и описывается теорией Томсона, а другой сопровождается образованием долгоживущего комплекса, существует промежуточный случай. Именно, при упругом столкновении двух частиц, потенциал взаимодействия которых не содержит барьера, из-за центростремительного потенциала взаимодействия могут образоваться автоионизационные связанные состояния этих частиц (рис. 1). Тогда подбарьерный переход при соударении частиц A^+ и B приводит к образованию квазисвязанных состояний этих частиц с большим временем жизни по сравнению со временем столкновения. Тем самым даже при отсутствии внутренних

степеней свободы у рекомбинирующих частиц A^+ и B и простом виде потенциала их взаимодействия возможно образование долгоживущего комплекса сталкивающихся частиц, ведущее к образованию их устойчивого связанного состояния⁷⁵⁻⁷⁸.

Выясним роль подбарьерных переходов при рекомбинации простого иона с атомом и молекулой. Установим связь между временем жизни отдельного автоионизационного состояния и другими параметрами задачи. Подставим в формулу (9) распределение Саха, устанавливающее связь между плотностью ионов, молекул и сложных ионов в заданном автоионизационном состоянии

$$\frac{[A^+][B]}{[(AB^+)^*]} = \frac{g_{A^+}g_B}{g_{AB^+}} \left(\frac{\mu T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E/T},$$

где g_{A^+} , g_B , g_{AB^+} — статистический вес, отвечающий электронному состоянию соответствующей частицы, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц A^+ и B , E — энергия возбуждения рассматриваемого автоионизационного уровня, отсчитанная от границы непрерывного спектра. Отсюда получим

$$k_{\text{захв}}\tau = \frac{g_{A^+}}{g_{A^+}+g_B} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{3/2} e^{-E/T}.$$

Подставляя это выражение в формулу (10) для константы тройного образования сложного или комплексного иона и суммируя по всем автоионизационным уровням, получим

$$\mathcal{K} = \frac{g_{AB^+}}{g_{A^+}+g_B} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{3/2} \sum_{j,v} (2j+1) k_{\text{туш}}(j,v) e^{-E_{j,v}/T}, \quad (13)$$

где индексы v, j характеризуют колебательное и вращательное состояние для рассматриваемого уровня, $2j+1$ представляет собой статистический вес вращательного состояния.

Оценим величину константы тройного образования сложного иона, если процесс протекает через образование автоионизационного состояния сталкивающихся иона и молекулы. При этом будем исходить из того, что основной вклад в формулу (13) вносят автоионизационные состояния, энергия возбуждения которых порядка тепловой энергии. При этом характерное расстояние между частицами R_0 в области их классического движения в связанном состоянии может быть оценено из соотношения $U(R_0) \sim T$ и согласно формуле (4) оно оказывается порядка критического радиуса. С учетом этого из условия квантования Бора имеем, что число колебательных уровней, вносящих вклад в сумму (13), по порядку величины равно $v \sim (1/\hbar) \sqrt{\mu T b}$. Основной вклад в сумму (13) вносят вращательные состояния с центробежной энергией порядка [тепловой энергии $\hbar^2 j^2 / \mu b^2 \sim T$.

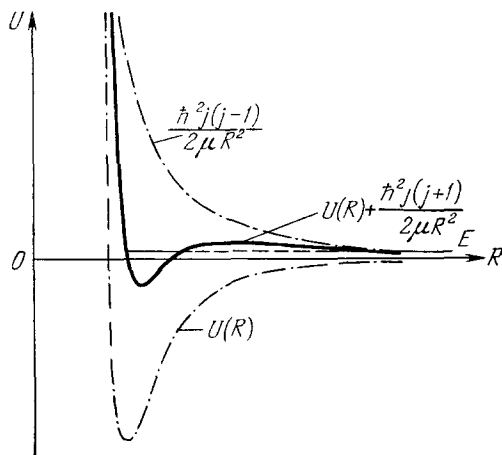


Рис. 1. Потенциал взаимодействия иона и атома в зависимости от расстояния R между ними при заданном моменте количества движения j .

Поскольку центробежная энергия отвечает отталкиванию, в суммарном эффективном потенциале появляется горб, что связано с наличием автоионизационных состояний. Одно из этих состояний с энергией E показано на рисунке.

Используя характерные значения вращательного и колебательного квантовых чисел, определяющих величину суммы (13), получаем следующую оценку для константы тройного процесса исследуемого механизма:

$$\mathcal{K} \sim k_{\text{туш}} b^3.$$

Тушение автоионизационного состояния в рассматриваемом случае представляет собой столкновение образуемого иона в автоионизационном состоянии и частицы третьего сорта, при котором частице третьего сорта передается энергия порядка T . Тем самым константа тушения $k_{\text{туш}}$ в полученной формуле играет ту же роль, что величина $\bar{\nu}\sigma$ в формуле Томсона (5). Таким образом, рассматриваемый механизм приводит к величине константы образования сложного иона того же порядка величины, что дает и формула Томсона. Поэтому в дальнейшем мы не будем рассматривать данный механизм как самостоятельный, а включим его в формулу Томсона (5).

Кроме исследованных механизмов образования сложных и комплексных ионов при тройных столкновениях возможны другие каналы протекания этого процесса, связанные главным образом с переходом между различными поверхностями электронной энергии, т. е. между различными электронными состояниями системы сталкивающихся частиц. Эти вопросы представлены в монографии ⁷⁹, так что далее на них мы останавливаться не будем.

Перейдем к экспериментальным методам исследования процесса образования сложных и комплексных ионов. Эти методы подробно изложены в монографии ⁸⁰ и основная их идея состоит в следующем. Ионы впрыскиваются в дрейфовую трубку, заполненную газом, и движутся к катоду, на котором с помощью масс-спектрометра измеряется зависимость тока для ионов данного сорта от времени. Изменяя плотность газа или расстояние между электродами, по измеряемому току можно установить константы скоростей протекающих в газе ион-молекулярных реакций, в том числе и константу образования сложных и комплексных ионов. Наряду с этим константа скорости образования молекулярных ионов может быть измерена при исследовании параметров распадающейся плазмы или параметров положительного столба газового разряда.

В табл. IV приведены экспериментальные значения константы образования сложных ионов в атомных газах при тройных соударениях. Остановимся подробнее на процессе



где A — атом. В этом случае константа образования молекулярного иона определяется формулой Томсона (5):

$$\mathcal{K} = C \sqrt{\frac{T}{M}} b^5, \quad (15)$$

где C — постоянный множитель, M — масса атома, b — критический радиус (4). Представим потенциал взаимодействия иона и атома в виде суммы поляризационного и обменного взаимодействий, так что соотношение (4) для критического радиуса имеет вид

$$|U(b)| = \frac{\beta e^2}{2b^4} + \Delta(b) = T; \quad (16)$$

здесь β — поляризуемость атома, $\Delta(b)$ — потенциал обменного взаимодействия иона и атома ¹¹⁵, экспоненциально убывающий при больших расстояниях между ними.

Если обменным взаимодействием иона и атома можно пренебречь по сравнению с поляризационным взаимодействием, то согласно формулам

(15), (16) константа скорости процесса (14) следующим образом зависит от параметров задачи ¹¹⁶:

$$K \sim (\beta e^2)^{3/4} M^{-1/2} T^{-3/4}. \quad (17)$$

Заметим, что эту зависимость можно получить из соображений размерности. Действительно, из параметров βe^2 , M и T можно составить только одну комбинацию с размерностью см⁶/сек, которая соответствует формуле (17).

В табл. IV в скобках приведены значения константы скорости процесса (14), рассчитанные по формулам (15), (16). При этом параметры потенциала обменного взаимодействия иона и атома в формуле (16) взяты из монографии ¹¹⁵, а постоянный множитель в формуле (15) ($C = 13$) выбран из условия, чтобы рассчитанное по этой формуле значение константы образования молекулярного иона гелия совпало с данными табл. IV. Молекулярные ионы инертных газов, за исключением гелия, могут находиться

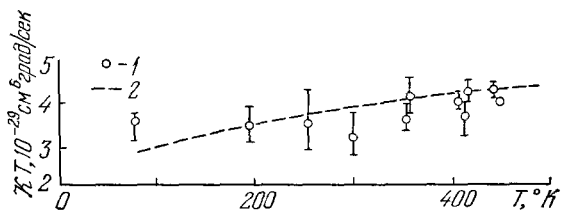


Рис. 2. Зависимость $K \cdot T$ (K — константа скорости процесса $\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$) от температуры.

1 — эксперимент ⁸⁵, 2 — теория ¹¹⁶.

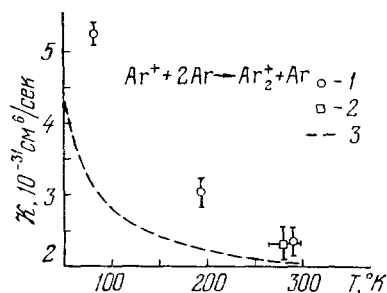


Рис. 3. Константа скорости процесса $\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ как функция температуры.

1 — ¹⁰³, 2 — совокупность экспериментов табл. IV, 3 — расчет по формулам (15), (16).

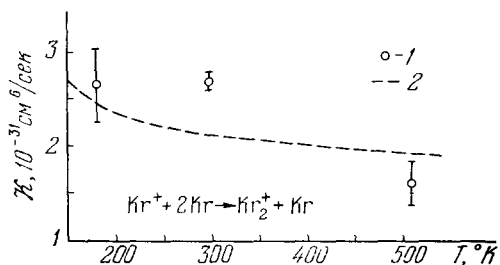


Рис. 4. Константа скорости процесса $\text{Kr}^+ + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{Kr}$ как функция температуры.

1 — эксперимент ¹⁰⁵, 2 — расчет по формулам (15), (16).

в трех электронных состояниях, которым соответствуют разные потенциалы обменного взаимодействия. В формуле (16) использован средний потенциал обменного взаимодействия иона с тем из атомов, с которым это взаимодействие больше.

Согласно формуле (17) при поляризационном законе взаимодействия иона с атомом зависимость константы образования молекулярных ионов от температуры имеет вид $K \sim T^{-3/4}$. Обменное взаимодействие иона с атомом делает эту зависимость более плавной. На рис. 2—4 приведена температурная зависимость для константы образования молекулярных ионов He_2^+ , Ar_2^+ и Kr_2^+ в собственных газах.

В табл. V даются экспериментальные значения константы образования сложных и комплексных положительных ионов в молекулярных газах, в табл. VI — константа образования положительных комплексных ионов, включающих молекулу воды, а в табл. VII — измеренные значения кон-

стант образования сложных и комплектных отрицательных ионов. Процесс образования комплектных ионов протекает через промежуточный долгоживущий комплекс. Поэтому константа образования комплектных ионов значительно превышает константу образования сложных ионов. Кроме того, время жизни долгоживущего комплекса резко падает с увеличением температуры газа, ибо при этом на внутренние степени свободы следует передать большую энергию. Поэтому константа образования комплектных ионов резко падает с ростом температуры газа. На рис. 5—7 представлена температурная зависимость констант образования ионов O_4^+ , O_6^+ , $H^+ \cdot (H_2O)_3$, $H^+ \cdot (H_2O)_4$ в кислороде и комплексного иона $NO^+ \cdot N_2$ в азоте.

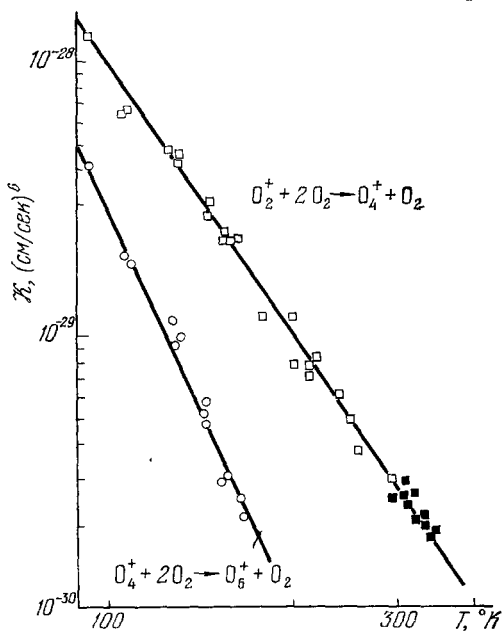


Рис. 5. Зависимость констант образования молекулярных ионов O_4^+ и O_6^+ от температуры ¹³¹.

Из совокупности теоретических и экспериментальных результатов, относящихся к образованию сложных и комплектных ионов при тройных

столкновениях, приходим к следующим выводам. Имеются два основных механизма образования сложных и комплектных ионов. Один из них

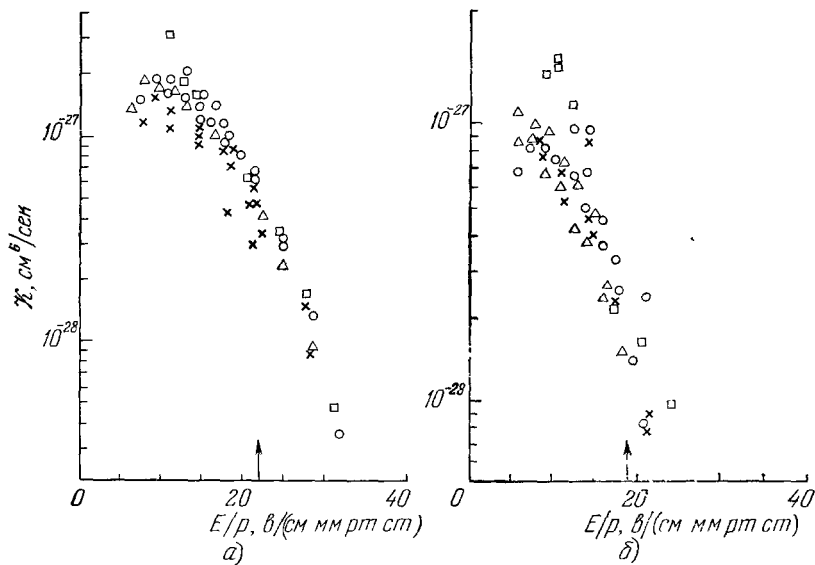


Рис. 6. Зависимость константы образования комплектных ионов ¹²⁷ от напряженности электрического поля при тройных соударениях:

а) $H^+ \cdot (H_2O)_2 + H_2O + O_2 \rightarrow H^+ \cdot (H_2O)_3 + O_2$; б) $H^+ \cdot (H_2O)_3 + H_2O + O_2 \rightarrow H^+ \cdot (H_2O)_4 + O_2$. Стрелками указаны значения напряженностей поля, при которых средняя энергия иона вдвое превышает тепловую.

связан с упругим соударением трех частиц и описывается теорией Томсона, другой проходит через образование промежуточного долгоживущего

комплекса \cdot сталкивающихся частиц, причем третьей частице передается внутреннее возбуждение этого комплекса. Константа скорости процесса образования комплексных ионов при наличии промежуточного

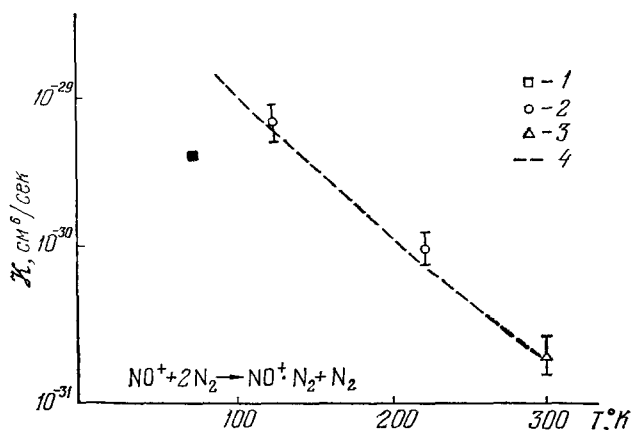


Рис. 7. Зависимость константы скорости процесса $\text{NO}^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ \cdot \text{N}_2 + \text{N}_2$ от температуры.

1 — 148 , 2 — 28 , 3 — 144 , 4 — зависимость $2 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{сек} (300/T)^{4,2}$, где T — температура газа в градусах.

долгоживущего комплекса по порядку величины превышает характерное значение этой величины, отвечающей упругому соударению частиц. При этом промежуточный комплексный ион обладает тем большим временем жизни, чем более сложный комплексный ион при этом образуется и чем ниже температура газа.

4. ДИССОЦИАТИВНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА И ЭЛЕКТРОНА

Эффективное разрушение комплексных ионов в слабоионизованном газе обусловлено их рекомбинацией с электронами. Диссоциативная рекомбинация электрона и молекулярного иона протекает через образование автоионизационного состояния молекул. Характер диссоциативной рекомбинации электрона и иона двухатомной молекулы представлен на рис. 8. Особенность рекомбинации с участием комплексного иона состоит в том, что в этом случае имеется много автоионизационных состояний для системы, состоящей из электрона и комплексного иона. Далее мы проведем исследование процесса рекомбинации электрона и комплексного иона на простейших моделях, которые учитывают сложность иона и влияние, которое это оказывает на процесс рекомбинации.

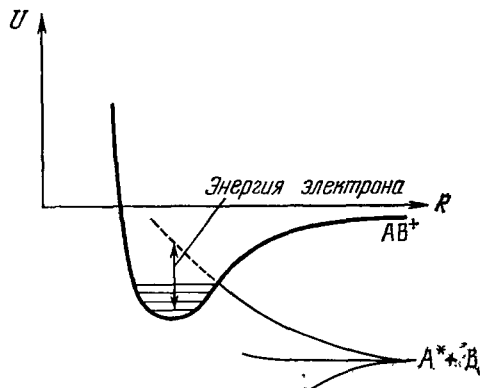


Рис. 8. Термы возбужденной молекулы $\text{A}^* + \text{B}$ и молекулярного иона AB^+ при диссоциативной рекомбинации.

Электрон, сталкиваясь с молекулярным ионом, захватывается в автоионизационное состояние, которое при разлете ядер распадается на два атома.

Оценим величину коэффициента диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона α , который вводится на основе соотношения

$$\frac{dN_i}{dt} = -\alpha N_e N_i, \quad (18)$$

где N_i — плотность ионов, N_e — плотность электронов. Попадая в область нахождения комплексного иона, электрон сильно взаимодействует с ним, в результате чего происходит рекомбинация. Учитывая это, введем следующую модель для рекомбинации электрона и комплексного иона. Введем размер R_0 комплексного иона и будем считать, что рекомбинация происходит как только электрон попадает внутрь области радиуса R_0 .

Используя классический закон движения электрона, имеем следующую связь между расстоянием наименьшего сближения электрона и иона r_{\min} и прицельным параметром столкновения ρ с учетом нуклоновского взаимодействия между ними⁷³:

$$\frac{\rho^2}{r_{\min}^2} = 1 + \frac{e^2}{r_{\min} \varepsilon},$$

где ε — энергия электрона. Отсюда находим сечение рассматриваемого процесса, в которое включаются все соударения с расстояниями наименьшего сближения, не превышающими R_0 :

$$\sigma = \pi \rho^2 = \pi R_0^2 \left(1 + \frac{e^2}{R_0 \varepsilon} \right). \quad (19)$$

Мы определили сечение соударения электрона и иона, при котором расстояние наименьшего сближения меньше R_0 , и согласно рассматриваемой модели оно является сечением рекомбинации электрона и комплексного иона.

В пределе малых энергий $\varepsilon \ll e^2/R_0$ найдем отсюда коэффициент диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона, который равен⁷⁹

$$\alpha = \bar{\nu} \sigma = \frac{2 \sqrt{2\pi} R_0 e^2}{\sqrt{mT}}; \quad (20)$$

здесь черта сверху означает усреднение по скоростям электронов с максвелловской функцией распределения электронов по скоростям, T — температура электронов.

Выясним теперь справедливость классического закона движения электрона, который мы использовали для данной оценки. Использование классического закона движения оправдано, если основной вклад в сечение рекомбинации вносят столкновения с большими значениями момента столкновения l . В рассматриваемом случае характерные значения момента столкновения равны

$$l \sim \frac{m\rho v}{\hbar} \sim \frac{m \sqrt{\sigma(\varepsilon/m)}}{\hbar} \sim \sqrt{\frac{R_0}{a_0}},$$

где $a_0 = \hbar^2/me^2$ — радиус Бора. Характерный размер комплексного иона R_0 значительно превышает радиус Бора. Поэтому, хотя характерный момент столкновения l электрона составляет несколько единиц, мы не приходим к противоречию, если будем относиться к полученному выражению для коэффициента рекомбинации как к оценке.

Подойдем к исследуемому процессу с несколько иных позиций. Будем рассматривать процесс диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона как результат захвата электрона комплексным ионом с образованием автоионизационного состояния взаимодействующей системы. Это автоионизационное состояние имеет большое время жизни в связи

с большим числом степеней свободы, и его распад приводит к образованию нейтральных частиц в силу того, что их статистический вес больше, чем статистический вес электрона и комплексного иона. Тогда сечение рекомбинации определяется формулой Брейта — Вигнера¹⁷², которая в данном случае может быть представлена в виде

$$\sigma_{\text{рек}} = \frac{\pi \hbar^2}{2m\varepsilon} \sum_k \left\langle \frac{\Gamma_{ih}\Gamma_{eh}}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + (\Gamma_k^2/4)} \right\rangle; \quad (21)$$

здесь ε — энергия электрона, Γ_k , ε_k — ширина k -го автоионизационного уровня и энергия его возбуждения, Γ_{eh} — ширина, отвечающая упругому рассеянию, Γ_{ih} — ширина автоионизационного уровня, соответствующая неупругому процессу распада. Данные величины зависят от конфигурации ядер в комплексном ионе и угловые скобки означают усреднение по конфигурации ядер в комплексном ионе, суммирование проводится по всем возможным каналам реакции.

Запишем формулу (21) в виде

$$\sigma_{\text{рек}} = \frac{2\pi \hbar^2}{m\varepsilon} n(\varepsilon), \quad (22)$$

где

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{4} \sum_k \left\langle \frac{\Gamma_{eh}\Gamma_{ih}}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + (1/4)\Gamma_k^2} \right\rangle.$$

В случае, когда ширина автоионизационного уровня Γ_k достаточно велика, величина n не зависит от энергии автоионизационного состояния. При малой ширине неупругого канала $\Gamma_{eh} \ll \Gamma_k$ полная ширина автоионизационного уровня Γ_k совпадает с упругой шириной Γ_{eh} . Тогда величина

$$\frac{1}{4} \left\langle \frac{\Gamma_{eh}\Gamma_{ih}}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + (1/4)\Gamma_k^2} \right\rangle = \left\langle \frac{\Gamma_{ih}}{\Gamma_k} \right\rangle$$

совпадает с вероятностью рекомбинации электрона по данному каналу, а величина

$$n(\varepsilon) = \sum_k \left\langle \frac{\Gamma_{ih}}{\Gamma_k} \right\rangle$$

представляет собой сумму таких вероятностей или эффективное число автоионизационных уровней, приводящих к рекомбинации.

Таким образом, мы использовали два подхода при оценке сечения диссоциативной рекомбинации комплексного иона и электрона. В первом из этих подходов мы считали, что имеется некоторая область внутри комплексного иона, в которой осуществляется сильное взаимодействие электрона и комплексного иона. Попадание в нее электрона приводит к рекомбинации электрона и иона. Во втором случае мы полагали, что имеется некоторое число автоионизационных состояний электрона и комплексного иона с большой шириной автоионизационных уровней. Эти автоионизационные состояния и обеспечивают сильное взаимодействие электрона и иона при рекомбинации. Сравнение сечений диссоциативной рекомбинации, получаемых на основе этих моделей в предположении малой энергии электрона и сильного взаимодействия электрона и иона в некоторых автоионизационных состояниях, показывает аналогию формул для сечений диссоциативной рекомбинации в данных случаях. Отсюда можно сделать вывод, что при сильном взаимодействии электрона и комплексного иона сечение диссоциативной рекомбинации обратно пропорционально энергии налетающего электрона. При этом величина R_0 в первой модели эквивалентна величине $2a_0n$ во второй модели.

Из формулы (22) имеем для коэффициента диссоциативной рекомбинации

$$\alpha = \frac{4 \sqrt{2\pi} \hbar^2 \bar{n}}{m \sqrt{mT}}, \quad (23)$$

где черта сверху означает усреднение по энергиям электронов. При сильном взаимодействии электрона и комплексного иона величина \bar{n} не зависит от температуры электронов *), так что коэффициент диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона обратно пропорционален корню квадратному из температуры. При комнатной температуре формула (23) дает

$$\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ (см}^3/\text{сек)} \bar{n} \quad (24)$$

и так как $\bar{n} \sim 1$, то по порядку величины коэффициент диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона порядка $10^{-6} \text{ см}^3/\text{сек}$.

Перейдем к анализу экспериментальных данных по диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона. Мы не будем останавливаться на методах измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации, которые достаточно подробно исследованы в обзорах 79, 173, 174. Отметим только, что

Рис. 9. Диссоциативная рекомбинация электрона и иона H_3^+

Кружки — эксперимент ¹⁸¹; сплошная кривая получена на основе экстраполяционной зависимости для сечения диссоциативной рекомбинации $\sigma \sim \epsilon^{-0,87}$, восстановленной из обработки данных пучковых экспериментов ¹⁸³; штриховая кривая отвечает зависимости $\sigma \sim T^{-1/2}$.

в последние годы получил широкое распространение пучковый метод измерения сечений диссоциативной рекомбинации ¹⁷⁵⁻¹⁸⁴, в котором исследуется рекомбинация при взаимодействии пучков ионов и электронов. Для простых ионов, таких, как O_2^+ и NO^+ , измеренное сечение диссоциативной рекомбинации ¹⁸⁴ имеет резонансную структуру, для комплексного иона H_3^+ сечение диссоциативной рекомбинации ¹⁸³ плавно измеряется с энергией электрона и в исследуемой области энергий от 0,38 до 4 эВ хорошо аппроксимируется формулой $\sigma_{\text{рек}} = 10 \text{ \AA}^2 \epsilon^{-0,87}$, где энергия электрона ϵ дана в электронвольтах. Обработка этой зависимости по формуле (22) дает при нижнем значении энергии $\epsilon = 0,38 \text{ эВ}$ величину $n = 0,19$. Сечение рекомбинации электрона и комплексного иона $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ при малых энергиях согласно пучковым измерениям ²²⁴ хорошо аппроксимируется зависимостью $\sigma = 60 \text{ \AA}^2 \cdot \epsilon^{-1}$ (энергия электрона ϵ дана в электрон-вольтах) в соответствии с формулами (19) и (22). Восстановленное на основе формулы (22) среднее число автоионизационных состояний, участвующих в рекомбинации, согласно этой зависимости равно $n = 1,2$.

В табл. VIII приведены экспериментальные значения коэффициентов диссоциативной рекомбинации электрона и ряда комплексных ионов.

*) Отметим, что при слабом взаимодействии электрона и комплексного иона, когда ширина автоионизационного уровня мала по сравнению с характерной энергией его возбуждения, величина \bar{n} зависит от температуры как $\bar{n} \sim 1/T$ или слабее. Однако в этом случае величина коэффициента диссоциативной рекомбинации заметно меньше, причем при наличии одного автоионизационного уровня $\bar{n} \ll 1$. В частности, при $\epsilon_i, \Gamma_i \ll T$ на основе формул (21), (22) для одного автоионизационного уровня получим $\bar{n} = \pi \Gamma / 2 T$.

Анализ этих результатов показывает, что эффективное число автоионизационных состояний \bar{n} для системы, состоящей из комплексного иона и электрона, которые принимают участие в рассматриваемом процессе, порядка единицы. На рис. 9—11 представлены температурные зависимости для коэффициентов диссоциативной рекомбинации с участием ионов.

Анализ полученных результатов по диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона и представленных в табл. VIII и на рис. 9—11 приводит к следующим выводам относительно этого процесса. Диссоциативная рекомбинация является результатом сильного взаимодействия

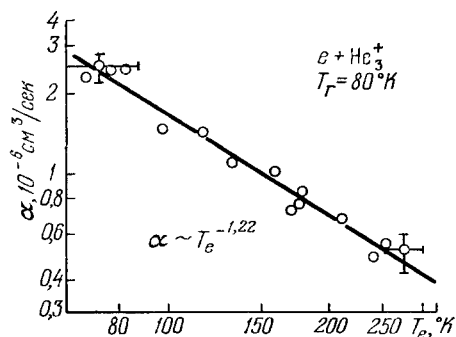


Рис. 10. Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации электрона и иона He_3^+ от электронной температуры¹⁹⁰ при температуре газа 80°K.

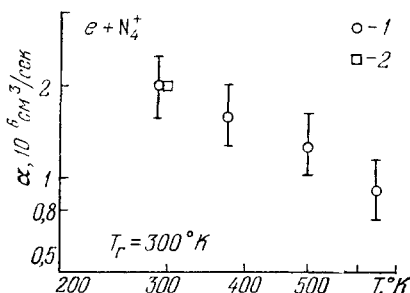


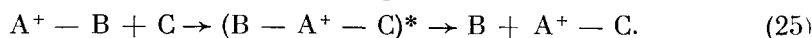
Рис. 11. Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации электрона и иона N_4^+ от температуры электронов при температуре газа 300°K.

1 — ¹⁸⁷, 2 — ¹⁸⁸.

электрона и комплексного иона. Основанные на этом различные модели данного процесса приводят к обратно пропорциональной зависимости сечения рекомбинации $\sigma_{\text{рек}}$ от энергии электрона ϵ ($\sigma_{\text{рек}} \sim 1/\epsilon$) и к зависимости коэффициента рекомбинации α от температуры T электронов как $\alpha \sim T^{-1/2}$. При этом по порядку величины сечение диссоциативной рекомбинации электрона и комплексного иона принимает значения $\alpha \sim 10^{-6} \text{ см}^3/\text{сек}$ при тепловых энергиях. Эти закономерности в среднем подтверждаются экспериментом.

5. ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Процессы, протекающие с участием комплексных ионов, связаны с образованием промежуточного долгоживущего комплекса. Соответственно ион-молекулярная реакция обмена проходит согласно схеме:



При этом время жизни промежуточного долгоживущего комплекса велико по сравнению со временем столкновения частиц. Учитывая механизм ион-молекулярной реакции с участием комплексного иона, имеем для константы скорости процесса (25):

$$k = k_{\text{захв}} \zeta, \quad (26)$$

где $k_{\text{захв}}$ — константа захвата комплексным ионом молекулы C , ζ — вероятность того, что распад промежуточного долгоживущего комплекса пойдет по исследуемому каналу.

Константа захвата $k_{\text{захв}}$ в формуле (26) порядка константы поляризационного захвата молекулы с комплексным ионом, хотя отличается

от этой величины, ибо размер комплексного иона достаточно велик и его взаимодействие с налетающей молекулой отличается от поляризационного. Считая величину $\zeta \sim 1$, находим, что эндотермическая реакция с участием комплексного иона характеризуется константой скорости порядка константы поляризационного захвата комплексного иона молекулой, которая по порядку величины составляет $10^{-10} - 10^{-9}$ см³/сек.

В табл. IX даны экспериментальные значения для констант скоростей ион-молекулярных реакций, протекающих с участием комплексных ионов. Как видно, для эндотермических реакций порядок констант скоростей совпадает с порядком приведенной величины. Кроме того, в табл. IX для сравнения приведены значения для констант поляризационного захвата комплексного иона молекулой:

$$k_{\text{пол}} = 2\pi \sqrt{\frac{\beta e^2}{\mu}}, \quad (27)$$

где β — поляризуемость молекулы, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц. Анализируя данные табл. IX, можно прийти к заключению, что в большинстве исследованных случаев константа скорости ион-молекулярной реакции с участием комплексных ионов оказывается порядка константы поляризационного захвата, что по порядку величины составляет 10^{-9} см³/сек. Тем самым всякое сближение комплексного иона и молекулы с вероятностью порядка единицы заканчивается химической реакцией, если, конечно, такая реакция энергетически выгодна. Это дает возможность оценивать константу скорости эндотермичной ион-молекулярной реакции, протекающей с участием комплексных ионов, как величину порядка 10^{-9} см³/сек.

6. КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Верхняя атмосфера Земли на высотах менее 100 км представляет собой объект, удобный для образования комплексных ионов. Температура в этой области атмосферы заметно меньше комнатной, ультрафиолетовое излучение Солнца поглощается в более высоких слоях атмосферы, и ионы, образующиеся на больших высотах, проникают в эти слои атмосферы. Кроме того, здесь в небольшом количестве имеются молекулы типа H_2O , CO_2 , которые легко объединяются в комплексы. Поэтому, хотя давление атмосферы на этих высотах невелико, за относительно большие времена здесь образуются комплексные ионы разных типов.

Наиболее благоприятные условия для образования комплексных ионов создаются в так называемом D-слое, где температура верхней атмосферы минимальна и составляет примерно 190 °K. Высота этого слоя над поверхностью Земли равна 80 км, давление воздуха примерно 10^{-6} атм. В этой области атмосферы протекает целый цикл процессов, в результате которых простые ионы, образующиеся в более высоких слоях атмосферы, преобразуются в сложные и комплексные ионы. Отдельные детали общей картины такого рода превращений могут быть восстановлены на основе лабораторных измерений констант скорости отдельных процессов.

На высоте свыше 100 км основными сортами положительных ионов являются NO^+ и O_2^+ ¹⁹⁷⁻²⁰⁰, причем концентрация ионов O_2^+ в несколько раз меньше, чем концентрация NO^+ . По мере движения в более низкие слои атмосферы эти ионы испытывают цепь превращений, так что основными сортами ионов на высоте 80 км являются $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{7, 199, 215}. Используя константы скоростей различных процессов, измеренных в лабораторных условиях, можно составить общую картину процессов, происходящих на каждой высоте, и тем самым описать химию ионов на данной

высоте. Такой подход неоднократно предпринимался²⁰¹⁻²⁰⁶. На рис. 12 дается схема процессов, протекающих в *D*-слое атмосферы с положительными ионами, а на рис. 13 — схема процессов, в которых участвуют

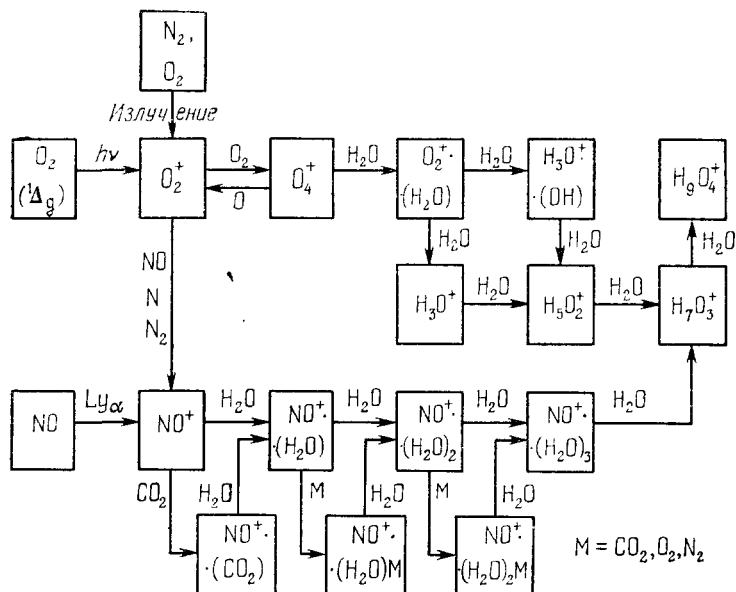


Рис. 12. Схема процессов, протекающих с участием положительных ионов в *D*-слое верхней атмосферы Земли^{201, 202}.

отрицательные ионы. Как показывают измерения^{9, 207}, основными сортами отрицательных ионов на высоте в районе 80 км (отрицательный заряд на

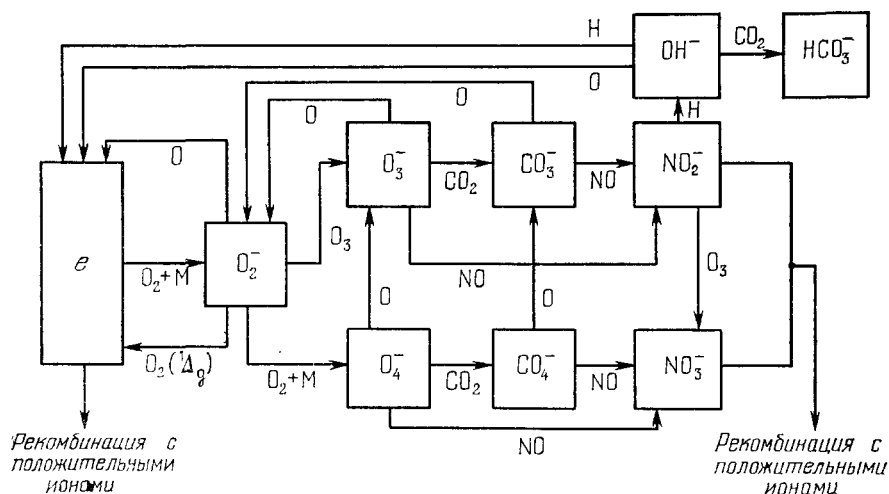


Рис. 13. Схема процессов, протекающих с участием отрицательных ионов в *D*-слое верхней атмосферы Земли^{201, 202}.

этой высоте связан с отрицательными ионами) являются ионы CO_3^- , CO_4^- . В меньшем количестве наблюдаются ионы Cl^- , O_2^- , HCO_3^- , NO_3^- , $NO_3^- \cdot HNO_3$ и $O_2^- \cdot (H_2O)_2$.

Более внимательные лабораторные исследования процессов, описывающих химию ионов в верхней атмосфере, позволяют, с одной стороны, несколько изменить представленную на рис. 12, 13 картину процессов, правильную в общих чертах. С другой стороны, это создает противоречия, которые могут иметь принципиальные изменения. Остановимся на характере превращения положительного иона NO^+ . Анализ лабораторных измерений²⁸ показал, что комплексные ионы $\text{NO}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуются из ионов NO^+ в D-слое атмосферы Земли через образование комплексного иона $\text{NO}^+ \cdot \text{N}_2$. На рис. 14 представлены возможные каналы образования этого иона и времена соответствующих переходов, рассчитанные на основе лабораторных измерений. Из этого рисунка следует, что превращение иона

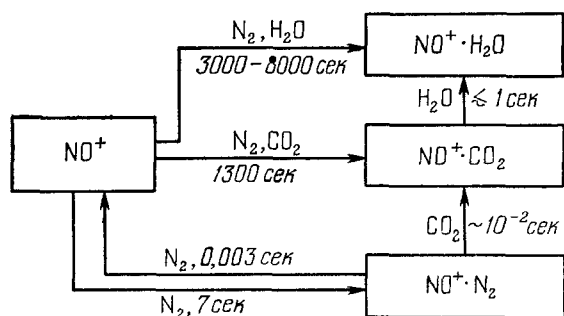


Рис. 14. Превращения иона NO^+ и времена переходов в D-слое верхней атмосферы Земли.

NO^+ в комплексный ион $\text{NO}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит примерно за полминуты. Дальнейшее превращение ионов $\text{NO}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ в более сложные комплексные ионы $\text{NO}^+ \times (\text{H}_2\text{O})_n$ в D-слое атмосферы происходит за времена порядка 10^3 сек, что можно получить на основе данных табл. VI. Следующий шаг, состоящий в переходе от комплексных ионов типа $\text{NO}^+ \times (\text{H}_2\text{O})_n$ к комплексным ионам серии $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, которые являются основными сортами положительных ионов

в D-слое атмосферы, трудно понять. Дело в том, что, основываясь на лабораторных измерениях, трудно подобрать реакции, в результате которых может быть осуществлен переход к рассматриваемым сортам ионов за разумные времена.

Видимо, это противоречие может быть объяснено тем, что верхняя атмосфера Земли не находится в равновесных условиях. Излучение Солнца и процессы, происходящие в верхней атмосфере, приводят к образованию частиц в колебательно-возбужденных и электронно-возбужденных состояниях.

Например, плотность колебательно-возбужденных молекул кислорода O_2 ($^1\Delta_g$) на высотах 50–80 км оказывается порядка 10^{10} см^{-3} ^{198, 208–210}, т. е. того же порядка, что и плотность молекул воды. Участие возбужденных частиц в реакциях может привести к новым каналам процессов, отличающихся от тех, которые протекают в лабораторных условиях.

Наряду с химическими реакциями, протекающими с участием комплексных ионов, важную роль в верхней атмосфере Земли могут играть процессы поглощения солнечного излучения комплексными ионами. В лабораторных условиях такие процессы начинают изучаться. Имеются измерения сечений фоторазрушения отрицательных комплексных ионов $\text{O}^- \cdot \text{CO}_2$, $\text{OH}^- \cdot \text{CO}_2$, $\text{O}^- \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{39, 211, 216, 217}, комплексных ионов O_3^- , O_4^- ^{218–220}, а также положительных комплексных ионов N_4^+ ²²¹ и $\text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²²². Почти для всех исследованных комплексных ионов сечение фоторазрушения в оптической области спектра оказывается порядка 10^{-18} см^2 *). На рис. 15

*) В этом отношении исключением среди исследованных ионов является ион N_3^+ , который не разрушается фотонами в области длин волн в районе 6000 Å ²²¹. Это может быть объяснено большой энергией разрыва связи для данного иона (см. табл. I).

в качестве примера представлены сечения фоторазрушения ионов $O^- \cdot CO_2$ и $O^- \cdot CO_2 \cdot H_2O$ ²¹⁷.

При сечении фоторазрушения комплексных ионов порядка 10^{-18} см^2 характерное время их разрушения в верхней атмосфере под действием солнечного излучения оказывается порядка 10 сек, что на несколько порядков меньше характерного времени прохождения ионами *D*-слоя атмосферы. Тем самым солнечное излучение существенным образом включается в процессы переходов между сортами ионов, так что сорта комплексных ионов в верхней атмосфере могут различаться в дневное и ночное время, т. е. при наличии и в отсутствие солнечного излучения в атмосфере.

Комплексные ионы могут присутствовать и в атмосфере других планет Солнечной системы. Чем дальше планета расположена от Солнца, тем более низкую температуру она имеет и тем в большей части атмосферы планеты заряженные частицы могут быть связаны с комплексными ионами. Однако в настоящее время атмосферы других планет исследованы недостаточно полно, чтобы можно было обсуждать их свойства в связи с комплексными ионами.

Таким образом, верхняя атмосфера Земли представляет собой наиболее исследованный объект, где комплексные ионы достаточно эффективно образуются. При этом информация о комплексных ионах и о процессах, протекающих с их участием, которой мы располагаем из лабораторных измерений, позволяет объяснить основные закономерности, относящиеся к комплексным ионам в верхней атмосфере. В то же время более детальные данные наблюдения комплексных ионов в верхней атмосфере не могут быть объяснены на основе имеющейся в настоящее время информации по комплексным ионам. Поэтому проблема, связанная с поведением комплексных ионов в верхней атмосфере Земли, требует более внимательного исследования.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из данного обзора, комплексные ионы представляют собой своеобразный объект, исследование которого относится к пограничной области между физикой плазмы и химической физикой. В этой области накоплено достаточно информации, чтобы получить общее представление о свойствах комплексных ионов и процессах, в которых они участвуют. Следует заметить, что до сих пор исследования комплексных ионов поддерживались в основном за счет изучения верхней атмосферы Земли; благодаря этим исследованиям получена основная часть информации, представленной в обзоре. Однако современное развитие физики слабоионизованного газа при низких температурах может стать новым толчком к расширению исследований по комплексным ионам, ибо в условиях низкотемпературного слабоионизованного газа комплексные ионы образуются достаточно эффективно. Это потребует новой информации о комплексных ионах и расширит наши представления об их свойствах.

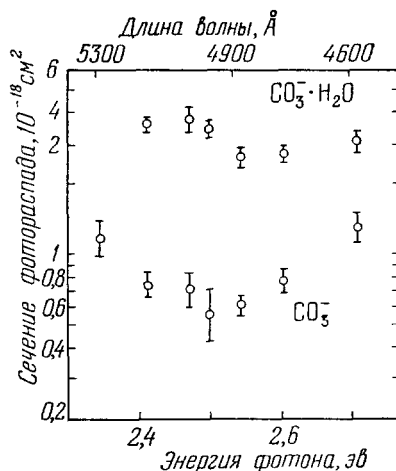


Рис. 15. Сечение фотораспада отрицательных ионов $CO_3^- \cdot H_2O$ и CO_3^- .

Таблица I

Энергия разрыва связи сложных и комплексных ионов

Ион	Энергия разрыва связи, эв	Литература	Ион	Энергия разрыва связи, эв	Литература
$N^+ - N_2$	2,6 *)	12, 13	$NO^+ - CO_2$	0,4	30
$N_2^+ - N_2$	0,8	14-16	$H_3^+ - H_2$	0,25	31-33
$O_2^+ - O_2$	0,44	17-21	$Cs^+ - CO_2$	0,27	34
$O_2^+ - N_2$	0,24	22	$Cs^+ - SO_2$	0,5	34
$O_2^+ - H_2$	< 0,2	23	$He_2^+ - He$	0,17	35
$O_4^+ - O_2$	0,28	19, 21	$O^- - O_2$	1,4	36
$O_6^+ - O_2$	0,13	19, 24	$O_2^- - O_2$	0,09	37, 38
$O_4^+ - O_2$	0,12	19, 24	$O^- - CO_2$	2,0	39
$O_{10}^+ - O_2$	0,11	19, 24	$O_2^- - CO_2$	0,6	27, 40
$O_2^+ - H_2O$	0,7	23, 25, 26	$OH^- - CO_2$	2,5	39
$O_2^+ - N_2O$	0,56	27	$SF_5^- - F$	1,4	41
$NO^+ - N_2$	0,18	28	$NO_3^- - H_2O$	0,5	42, 43
$NO^+ - H_2O$	0,8	29	$NO_3^- - HNO_3$	0,9	42

*) Здесь и в последующих таблицах темные цифры являются усреднением результатов нескольких указанных далее работ.

Таблица II

Энергия сродства атомов и молекул к протону *)

Атом, молекула	Энергия связи с протоном, эв	Литература	Атом, молекула	Энергия связи с протоном, эв	Литература
H	2,65	44	CO	5,6	45, 55, 56
O	4,9	44	NO	5,5	57
He	2,0	45	H_2O	7,0	58
Ne	2,3	45	H_2S	7,4	59, 60
Ar	3,7	46-48	N_2O	5,8	47
Kr	4,4	45	CO_2	5,3	49, 60
Xe	6,7	45	NH_3	8,9	60
F	4,5	44	HNO_2	8,1	42
Cl	4,6	44	HNO_3	7,7	42
H_2	4,3	49-52	CH_4	5,5	61
N_2	4,8	47, 49, 53	CF_4	5,2	47
O_2	4,1	54	SF_6	3,7	49

*) По определению, энергия сродства частицы А к протону есть энергия разрыва связи $H^+ - A$.

Таблица III

Энергия разрыва связи $A^+ \cdot (H_2O)_n - H_2O$, $A^- \cdot (H_2O)_n - H_2O$ (в эв) *)

n	Ион													
	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	Pb+	Bi+	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	O ₂ ⁻	
0	1,50	1,04	0,78	0,69	0,56	0,97	0,99	1,01	0,57	0,55	0,44	0,98	0,80	
1	1,12	0,86	0,70	0,59	0,52	0,73	0,77	0,72	0,55	0,53	0,42	0,71	0,75	
2	0,90	0,68	0,57	0,53	0,45	0,53	0,61	0,59	0,51	0,50	0,41	0,65	0,67	
3	0,71	0,60	0,51	0,48	0,46	0,47	0,52	0,58	0,48	0,47	—	0,62	—	
4	0,60	0,52	0,46	0,45	—	0,43	0,46	0,57	—	—	—	0,61	—	
5	0,52	0,46	0,43	—	—	0,42	0,42	—	—	—	—	—	—	

*) Результаты работ 62-68, 212, 213.

*) Результаты работ 62-68, 212, 213.

Таблица IV

Константа скорости образования сложных и комплексных ионов в атомных газах при тепловых энергиях *) (в ед. 10^{-31} см⁶/сек)

Процесс	Константа скорости процесса, 10^{-31} см ⁶ /сек	Литература
$\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	1,0	81-92
$\text{Ne}^+ + 2\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}_2^+ + \text{Ne}$	0,60 (0,62)	84, 87, 91, 93-98
$\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$	2,2 (2,0)	82, 95, 96, 99-103
$\text{Kr}^+ + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{Kr}$	2,3 (2,2)	104, 105
$\text{Xe}^+ + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{Xe}$	2,8 (3,1)	105-106
$\text{Cs}^+ + 2\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}_2^+ + \text{Cs}$	150 (130)	107
$\text{Hg}^+ + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{Hg}$	1, $T = 700$ °K (3,1)	108
$\text{He}_2^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_3^+ + \text{He}$	1,7, $T = 77$ °K	35
$\text{Ar}_2^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_3^+ + \text{Ar}$	32, $T = 77$ °K	103
$\text{Ar}_2^+ + \text{Ar} + \text{He} \rightarrow \text{Ar}_3^+ + \text{He}$	5,5, $T = 80$ °K	11
$\text{Cs}_2^+ + 2\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}_3^+ + \text{Cs}$	300	107
$\text{Ne}^+ + \text{Ne} + \text{He} \rightarrow \text{Ne}_2^+ + \text{He}$	3,0	89, 109
$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{He} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{He}$	1,0, 16, $T = 82$ °K	74, 89, 110
$\text{Kr}^+ + \text{Kr} + \text{He} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{He}$	0,6	111
$\text{Xe}^+ + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{He}$	1,3	111
$\text{Hg}^+ + \text{Hg} + \text{He} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{He}$	1,7, $T = 700$ °K	108
$\text{Ne}^+ + 2\text{He} \rightarrow (\text{NeHe})^+ + \text{He}$	0,21	109
$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ne} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ne}$	3	89
$\text{HeH}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2\text{H}^+ + \text{He}$	0,4, $T = 200$ °K	112
$\text{H}_3^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{H}_3^+ \cdot \text{Ar} + \text{Ar}$	1	114
$\text{Li}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Li}^+ \cdot \text{Ar} + \text{Ar}$	1,8	226

*) В тех случаях, когда температура газа заметно отличается от комнатной, она указывается.

Таблица V

Константа образования положительных сложных и комплексных ионов в молекулярных газах при комнатной температуре

Процесс	Константа скорости, 10^{-30} см ⁶ /сек	Литература
$\text{H}^+ + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}_2$	30	117-120
$\text{D}^+ + 2\text{D}_2 \rightarrow \text{D}_3^+ + \text{D}_2$	30	117, 120
$\text{H}_3^+ + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5^+ + \text{H}_2$	0,65	31, 33, 118
$\text{D}_3^+ + 2\text{D}_2 \rightarrow \text{D}_5^+ + \text{D}_2$	0,45	31
$\text{N}^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{N}_2$	30	121-123
$\text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{He}$	30; 70, $T = 80$ °K	74, 124
$\text{N}_3^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_5^+ + \text{N}_2$	85	121-123, 125, 126
$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{He}$	36; 120, $T = 80$ °K	74, 124
$\text{O}_2^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{O}_2$	2,5; 10, $T = 200$ °K; 160, $T = 80$ °K	18, 127-131
$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{He}$	1,5; 2,4, $T = 200$ °K;	
$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{Kr} \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{Kr}$	31, $T = 82$ °K	74, 128, 132
$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	8, $T = 180$ °K	133
$\text{O}_2^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ \cdot \text{N}_2 + \text{N}_2$	1,5	129
	0,8	128

Продолжение табл. V

Процесс	Константа скорости, 10 ⁻³⁰ см ⁶ /сек	Литература
$O_2^+ + N_2 + He \rightarrow O_2^+ \cdot N_2 + He$	19, $T = 80^\circ K$	132
$O_2^+ + H_2 + He \rightarrow O_2^+ \cdot H_2 + He$	0,74, $T = 80^\circ K$	132
$O_2^+ + O_3 + He \rightarrow O_2^+ \cdot O_3 + He$	100, $T = 200^\circ K$	30
$O^+ + N_2 + He \rightarrow O^+ \cdot N_2 + He$	54, $T = 80^\circ K$	74
$NO^+ + 2NO \rightarrow NO^+ \cdot NO + NO$	5	134
$CO^+ + 2CO \rightarrow CO^+ \cdot CO + CO$	140	130, 135, 136
$CO_2^+ + 2CO_2 \rightarrow CO_2^+ \cdot CO_2 + CO_2$	320	130, 137
$C_2H_5^+ + 2C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ \cdot C_2H_4 + C_2H_4$	2000	138
$O_2^+ + CO_2 + He \rightarrow O_2^+ \cdot CO_2 + He$	23	} $T = 200^\circ K$
$O_2^+ + N_2O + He \rightarrow O_2^+ \cdot N_2O + He$	52	
$O_2^+ + SO_2 + He \rightarrow O_2^+ \cdot SO_2 + He$	600	
$Mg^+ + O_2 + Ar \rightarrow Mg^+ \cdot O_2 + Ar$	2,5	139
$Ca^+ + O_2 + Ar \rightarrow Ca^+ \cdot O_2 + Ar$	6,6	139
$Fe^+ + O_2 + Ar \rightarrow Fe^+ \cdot O_2 + Ar$	1,0	139
$Na^+ + O_2 + Ar \rightarrow Na^+ \cdot O_2 + Ar$	0,2	140
$K^+ + O_2 + Ar \rightarrow K^+ \cdot O_2 + Ar$	< 0,2	140
$Li^+ + 2N_2 \rightarrow Li^+ \cdot N_2 + N_2$	2,0	141
$Li^+ + 2O_2 \rightarrow Li^+ \cdot O_2 + O_2$	1,1	225
$Na^+ + 2O_2 \rightarrow Na^+ \cdot O_2 + O_2$	0,1, $T = 193^\circ K$	142
$Li^+ \cdot N_2 + 2N_2 \rightarrow Li^+ \cdot (N_2)_2 + N_2$	2,2	141
$O_2^+ \cdot N_2 + N_2 + He \rightarrow O_2^+ \cdot (N_2)_2 + He$	10, $T = 80^\circ K$	132
$O_4^+ + O_2 + He \rightarrow O_4^+ \cdot O_2 + He$	5, $T = 80^\circ K$	132, 143
$O_4^+ + N_2 + He \rightarrow O_4^+ \cdot N_2 + He$	10, $T = 80^\circ K$	132
$O_4^+ + 2O_2 \rightarrow O_6^+ + O_2$	0,07; 1, $T = 200^\circ K$; 50, $T = 80^\circ K$; 25, $T = 90^\circ K$	131 131 144
$NO^+ + 2N_2 \rightarrow NO^+ \cdot N_2 + N_2$	0,2	144
$NO^+ + 2O_2 \rightarrow NO^+ \cdot O_2 + O_2$	0,09	144
$NO^+ + 2CO_2 \rightarrow NO^+ \cdot CO_2 + CO_2$	24	144
$NO^+ + CO_2 + He \rightarrow NO^+ \cdot CO_2 + He$	4; 10, $T = 200 K$	143
$NO^+ + CO_2 + Ar \rightarrow NO^+ \cdot CO_2 + Ar$	25, $T = 200^\circ K$	143
$NO^+ + CO_2 + N_2 \rightarrow NO^+ \cdot CO_2 + N_2$	30, $T = 200^\circ K$	142
$NO^+ + 2NH_3 \rightarrow NO^+ \cdot NH_3 + NH_3$	54	145
$NH_4^+ + NH_3 + O_2 \rightarrow NH_4^+ \cdot NH_3 + O_2$	1800	146
$Na^+ + 2CO_2 \rightarrow Na^+ \cdot CO_2 + CO_2$	50	142
$Na^+ \cdot CO_2 + 2CO_2 \rightarrow Na^+ \cdot (CO_2)_2 + CO_2$	0,05	142
$Cs^+ + SO_2 + N_2 \rightarrow Cs^+ \cdot SO_2 + N_2$	30	34

Таблица VI

Константы скорости процесса $A^+ + H_2O + M \rightarrow A^+ \cdot H_2O + M$

A ⁺	M	Константа скорости, 10 ⁻²⁹ см ⁶ /сек	Литература	A ⁺	M	Константа скорости, 10 ⁻²⁹ см ⁶ /сек	Литература
Na ⁺	He	0,47	147	Xe ⁺	He	1,5	148
Na ⁺	H ₂ O	10	147	NO ⁺	He	3,4	149, 150
K ⁺	He	0,26	147	NO ⁺	Ar	8,2	149, 150
K ⁺	H ₂ O	4,5	147	NO ⁺	N ₂	15	149, 150, 214, 223
Cs ⁺	N ₂	0,9	34	NO ⁺	O ₂	8,6	149, 150

Продолжение табл. VI

A ⁺	M	Константа скорости, 10 ⁻²⁹ см ⁶ /сек	Литература	A ⁺	M	Константа скорости, 10 ⁻²⁹ см ⁶ /сек	Литература
NO ⁺	NO	15	150-152	H ⁺ ·H ₂ O	Ar	4	154, 155
NO ⁺	H ₂ O	15	152, 153	H ⁺ ·H ₂ O	N ₂	34	123, 127
NO ⁺ ·H ₂ O	He	30	149, 150	H ⁺ ·H ₂ O	O ₂	27	127, 129
NO ⁺ ·H ₂ O	Ar	90	149, 150	H ⁺ ·(H ₂ O) ₂	Ar	3,4	154, 155
NO ⁺ ·H ₂ O	N ₂	110	25, 149, 150, 223, 214	H ⁺ ·(H ₂ O) ₂	N ₂	23	123
				H ⁺ ·(H ₂ O) ₂	O ₂	15	127, 129
				H ⁺ ·(H ₂ O) ₃	Ar	1,6	154, 155
NO ⁺ ·H ₂ O	O ₂	80	150	H ⁺ ·(H ₂ O) ₃	N ₂	24	123
NO ⁺ ·H ₂ O	NO	110	150	H ⁺ ·(H ₂ O) ₃	O ₂	20	127
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₂	He	36	149, 150	H ⁺ ·(H ₂ O) ₄	Ar	0,07	155
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₂	Ar	140	149, 150	H ⁺ ·(H ₂ O) ₄	O ₂	9	127
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₂	N ₂	180	25, 149, 150, 214, 223	NO ₂ ⁺	N ₂	50	42
				NO ₂ ⁺ ·H ₂ O	N ₂	200	42
				O ₂ ⁺			25, 128, 132
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₂	O ₂	90	150	O ₂ ⁺	He	8,7	132
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₂	NO	190	150	O ₂ ⁺	N ₂	27	25, 128, 127, 128,
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₃	He	28	149, 150				153, 154
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₃	Ar	90	149, 150		O ₂	20	25, 128,
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₃	N ₂	140	149, 150	O ₂ ⁺			154
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₃	O ₂	80	150	O ₂ ⁺ ·H ₂ O	Ar	17	127
NO ⁺ ·(H ₂ O) ₃	NO	190	150		O ₂	13	
H ⁺ ·H ₂ O	He	12	128				

Таблица VII

Константа образования сложных и комплексных отрицательных ионов при тепловых энергиях

Процесс	Константа скорости 10 ⁻³⁰ см ⁶ /сек	Литература
O ⁻ + 2O ₂ → O ₃ ⁻ + O ₂	0,9	156-163
O ₂ ⁻ + 2O ₂ → O ₄ ⁻ + O ₂	0,4	163-166
O ₂ ⁻ + O ₂ + He → O ₄ ⁻ + He	0,34, T = 200 °K	132
O ⁻ + CO ₂ + He → CO ₃ ⁻ + He	150; 260, T = 200 °K	44, 132
O ⁻ + 2CO ₂ → CO ₃ ⁻ + CO ₂	90	161
O ₂ ⁻ + CO ₂ + He → CO ₄ ⁻ + He	47, T = 200 °K	132
O ₂ ⁻ + 2CO ₂ → CO ₄ ⁻ + CO ₂	9	161
O ₃ ⁻ + CO ₂ + O ₂ → CO ₄ ⁻ + O ₂	20	161
O ⁻ + N ₂ + He → O ⁻ ·N ₂ + He	1,3, T = 82 °K; 0,04, T = 200 °K	167, 132
O ₂ ⁺ + N ₂ + He → O ₂ ⁻ ·N ₂ + He	0,04, T = 200 °K	132
O ⁻ + H ₂ O + O ₂ → O ⁻ ·H ₂ O + O ₂	100	166
O ₂ ⁻ + H ₂ O + O ₂ → O ₂ ⁻ ·H ₂ O + O ₂	160	163
O ₃ ⁻ + H ₂ O + O ₂ → O ₃ ⁻ ·H ₂ O + O ₂	210	166
O ₂ ⁻ ·H ₂ O + H ₂ O + O ₂ → O ₂ ⁻ ·(H ₂ O) ₂ + O ₂	540	163
NO ⁻ + CO ₂ + Ar → NO ⁻ ·CO ₂ + Ar	56	168, 169
NO ⁻ + N ₂ O + Ar → NO ⁻ ·N ₂ O + Ar	7,8	168, 169
NO ₂ ⁻ + H ₂ O + NO → NO ₂ ⁻ ·H ₂ O + NO	150	151
NO ₃ ⁻ + HNO ₃ + N ₂ → NO ₃ ⁻ ·HNO ₃ + N ₂	≥ 10 ⁴	42
Br ⁻ + 2Br ₂ → Br ₃ ⁻ + Br ₂	29	170
Cl ⁻ + H ₂ O + NO → Cl ⁻ ·H ₂ O + NO	120	151
WO ₃ ⁻ + O ₂ + Ar → WO ₅ ⁻ + Ar	10 ³	171

Таблица VIII

Коэффициент диссоциативной рекомбинации электронов
и комплексных ионов при тепловых энергиях

Комплексный ион	O_2^+	N_2^+	$NO^+ \cdot NO$	He_2^+	H_3^+	H_6^+	NH_4^+
Коэффициент диссоциативной рекомбинации, $10^{-6} \text{ см}^3/\text{сек}$	2,0, $T=200^\circ \text{K}$	2,0	1,7	3,4, $T=80^\circ \text{K}$	0,23,	3,6, $T=205^\circ \text{K}$	1,8
\bar{n}	0,8	1	0,8	0,9	0,12	1,5	0,9
Литература	133, 185	185-188	189	190	191	191, 192	192

Комплексный ион	$Na^+ \cdot O_2$	$Na^+ \cdot CO_2$	$H^+ \cdot H_2O$	$H^+ \cdot (H_2O)_2$	$H^+ \cdot (H_2O)_3$	$H^+ \cdot (H_2O)_4$	$H^+ \cdot (H_2O)_5$	$H^+ \cdot (H_2O)_6$
Коэффициент диссоциативной рекомбинации, $10^{-6} \text{ см}^3/\text{сек}$	5	5	1,2	2,2	3,8	4,9	6, $T=205^\circ \text{K}$	10, $T=205^\circ \text{K}$
\bar{n}	2,5	2,5	0,6	1,1	1,9	2,4	2,5	4,1
Литература	193	193	194, 195	194	194	194	194	194

Таблица IX

Константы скорости ион-молекулярных реакций
комплексных ионов при тепловых энергиях

Процесс	Константа поляриза- ционного захвата, $10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$	Константа ско- рости процесса, $10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$	Литература
$O_2^+ \cdot N_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ \cdot O_2 + N_2$	6,4	0,5, $T=80^\circ\text{K}$	23
$O_2^+ \cdot O_2 + N_2O \rightarrow O_2^+ \cdot N_2O + O_2$	7,8	2,5, $T=200^\circ\text{K}$	23
$O_2^+ \cdot O_2 + SO_2 \rightarrow O_2^+ \cdot SO_2 + O_2$	8,0	4,2; 8,2, $T=200^\circ\text{K}$	23
$O_2^+ \cdot N_2O + SO_2 \rightarrow O_2^+ \cdot SO_2 + N_2O$	7,7	5,6, $T=200^\circ\text{K}$	23
$O_2^+ \cdot N_2O + H_2O \rightarrow O_2^+ \cdot H_2O + N_2O$	7,4	} > 1	23
$O_2^+ \cdot SO_2 + H_2O \rightarrow O_2^+ \cdot H_2O + SO_2$	7,2		23
$O_2^+ \cdot O_2 + H_2O \rightarrow O_2^+ \cdot H_2O + O_2$	7,5	18	25, 127
$O_2^+ \cdot H_2O + H_2O \rightarrow O_2^+ \cdot H_2O \cdot OH + O_2$	7,3	14	25, 127
$H^+ \cdot H_2O \cdot OH + H_2O \rightarrow H^+ \cdot (H_2O)_2 + OH$	8,1	21	25, 127
$H_3^+ + H_2O \rightarrow H^+ \cdot H_2O + H_2$	18	29	167
$NO^+ \cdot H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + HNO_2$	10	10	29
$NO^+ \cdot (H_2O)_2 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ \cdot H_2O + HNO_2$	9,6	10	29
$NO^+ \cdot (H_2O)_3 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ \cdot (H_2O)_2 + HNO_2$	9,4	10	29
$NO^+ \cdot (H_2O)_3 + H_2O \rightarrow H^+ \cdot (H_2O)_3 + HNO_2$	7,3	0,7	25, 127, 153
$NO^+ \cdot N_2 + CO_2 \rightarrow NO^+ \cdot CO_2 + N_2$	7,6	10	143
$NO^+ \cdot CO_2 + H_2O \rightarrow NO^+ \cdot H_2O + CO_2$	7,4	10	144
$O_2^- \cdot O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- \cdot H_2O + O_2$	7,5	1	23
$O^- \cdot O_2 + CO_2 \rightarrow O_2^- \cdot CO_2 + O_2$	7,4	4,3	196

Продолжение табл. IX

Процесс	Константа поляризационного захвата, 10^{-10} см ³ /сек	Константа скорости процесса, 10^{-10} см ³ /сек	Литература
$O_2^- \cdot O_2 + NO \rightarrow O_2^- \cdot NO + O_2$	6,8	2,5	196
$O_2^- \cdot O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- \cdot N_2 + O_2$	7,0	< 0,1	23
$O_2^- \cdot O_2 + CO \rightarrow O_2^- \cdot CO + O_2$	7,4	< 0,2	23
$O_2^- \cdot O_2 + N_2O \rightarrow O_2^- \cdot N_2O + O_2$	7,8	< 0,01	23
$O_2^- \cdot H_2O + CO_2 \rightarrow O_2^- \cdot CO_2 + H_2O$	7,8	5,8	23
$O_2^- \cdot H_2O + NO \rightarrow O_2^- \cdot NO + H_2O$	6,5	3,1	23
$O_2^- \cdot CO_2 + NO \rightarrow O_2^- \cdot NO + CO_2$	6,3	4,8	196

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Hornbeck, Phys. Rev. 84, 615 (1951).
2. C. P. DeVriens, H. J. Oskam, Phys. Lett. A29, 299 (1969).
3. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме М., Атомиздат, 1968.
4. H. H. Bromer, K. Fette, Phys. Lett. A28, 127 (1968).
5. R. N. Varney, Phys. Rev. 174, 165 (1968).
6. D. K. Bohme et al., J. Chem. Phys. 51, 863 (1969).
7. R. S. Narcisi, A. D. Bailey, J. Geophys. Res. 70, 3787 (1965).
8. R. S. Narcisi, W. Roth, Adv. Electron. and Electr. Phys. 29, 79 (1970).
9. F. Arnold et al., J. Atmos. and Terr. Phys. 33, 1169 (1971).
10. P. Clappitt, D. K. Jefferis, Nature 226, 141 (1970).
11. R. Clappitt, in: 10th of Intern. Conference on Ionization Phenomena in Gases, Survey papers, Oxford, 1971, p. 43.
12. J. L. Franklin et al., J. Amer. Chem. Soc. 80, 298 (1958).
13. M. Saporoschenko, Phys. Rev. A139, 352 (1965).
14. R. N. Varney, Phys. Rev. 89, 708 (1953); J. Chem. Phys. 31, 1314 (1959).
15. R. N. Varney, Phys. Rev. 174, 165 (1968).
16. J. D. Payzant, P. Kebarle, J. Chem. Phys. 53, 4723 (1970).
17. J. H. Yang, D. C. Conway, ibid. 40, 1729 (1964).
18. D. A. Durden, P. Kebarle, A. Good, J. Chem. Phys. 50, 805 (1969).
19. D. C. Conway, G. S. Janik, ibid. 53, 1859 (1970).
20. J. Dutton, P. Howells, J. Phys. B1, 1160 (1968).
21. Б. М. Смирнов, С. Г. Щегольков, ТВТ 10, 512 (1976).
22. G. S. Janik, D. C. Conway, J. Phys. Chem. 71, 823 (1967).
23. N. G. Adams et al., J. Chem. Phys. 52, 3133 (1970).
24. D. C. Conway, ibid., p. 2689.
25. F. C. Fehsenfeld, M. Mosesman, E. E. Ferguson, ibid. 55, 2115 (1971).
26. J. C. Howard et al., ibid. 47, 5325 (1967).
27. N. G. Adams et al., Bull. Am. Phys. Soc. 15, 420 (1970).
28. R. Johnsen, C. M. Huang, M. A. Biondi, J. Chem. Phys. 63, 3374 (1975).
29. F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, ibid. 54, 438 (1971).
30. F. C. Fehsenfeld, ibid. 61, 1588 (1974).
31. У. А. Арифов и др., Химия выс. энергий 5, 81 (1971).
32. J. T. J. Huang, M. E. Schwartz, G. V. Pfeiffer, J. Chem. Phys. 56, 755 (1972).
33. M. T. Elford, H. B. Milloy, Austral. J. Phys. 27, 795 (1974).
34. L. G. McKnight, J. M. Sawina, J. Chem. Phys. 57, 5156 (1973).
35. P. L. Patterson, ibid. 48, 3625 (1968).
36. R. H. Wood, L. A. D. Orazio, ibid. 69, 2562 (1965).
37. D. C. Conway, ibid. 36, 2549 (1962).
38. R. E. Voshall, J. L. Pack, A. V. Phelps, ibid. 43, 1990 (1965).
39. P. C. Cosby et al., in: 4th Int. Conference on Atomic Physics, Heidelberg, 1974.
40. J. L. Pack, A. V. Phelps, J. Chem. Phys. 45, 4316 (1966).
41. C. i Chen, P. J. Chantry, Bull. Amer. Phys. Soc. 15, 1515 (1970).

42. F. C. Fehsenfeld et al., *J. Chem. Phys.* **63**, 2835 (1975).
43. J. D. Payzant, R. Yamdagni, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **50**, 2230 (1972).
44. В. И. Веденеев и др., *Энергии разрыва химических связей. Справочник*, М., Изд-во АН СССР, 1962.
45. H. U. Mittman et al., *Zs. Naturforsch* **26a**, 1122 (1971).
46. W. A. Chupka, M. E. Russel, *J. Chem. Phys.* **49**, 5426 (1968).
47. A. E. Rocke et al., *ibid.* **55**, 5480 (1971).
48. H. U. Mittman et al., *Zs. Naturforsch* **26a**, 1112 (1971).
49. H. U. Mittman et al., *ibid.*, **S**, 1282.
50. W. A. Chupka, M. E. Russel, K. Refaey, *J. Chem. Phys.* **48**, 1518 (1968).
51. J. A. Burt et al., *ibid.* **52**, 6062 (1970).
52. M. E. Schwartz, L. J. Schaad, *ibid.* **47**, 5325 (1967).
53. T. W. Shannon, A. G. Harrison, *ibid.* **43**, 4201 (1965).
54. S. N. Foner, N. L. Hundson, *ibid.* **36**, 268 (1962).
55. A. G. Harrison, *ibid.* **50**, 1043 (1969).
56. C. S. Matthews, P. Warneck, *ibid.* **51**, 854 (1969).
57. F. S. Kohout, F. W. Lampe, *ibid.* **45**, 1074 (1966).
58. S. L. Chang, R. A. Myers, J. L. Franklin, *ibid.* **56**, 2428 (1972).
59. J. L. Beauchamp, S. E. Buttrill, *ibid.* **48**, 1783 (1968).
60. M. A. Haney, J. L. Franklin, *ibid.* **50**, 2028 (1969).
61. W. A. Chupka, J. Berkowitz, *ibid.* **54**, 4257 (1971).
62. I. Dzidic, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **74**, 1466 (1970).
63. M. Arshadi, R. Yamdagui, P. Kebarle, *ibid.*, **p**, 1475.
64. M. Arshadi, P. Kebarle, *ibid.*, **p**, 1483.
65. E. Clementi, H. Popkie, *J. Chem. Phys.* **57**, 1077 (1972).
66. L. G. McKnight, J. M. Sawina, *ibid.* **57**, 5156 (1972).
67. I. N. Tang, A. W. Castleman, *ibid.*, **p**, 3638.
68. I. N. Tang, A. W. Castleman, *ibid.* **60**, 3981 (1974).
69. I. Popescu, R. Von der Heide, *Zs. Phys.* **220**, 337 (1969).
70. G. Hortig, M. Muller, *ibid.* **221**, 119.
71. J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **47**, 334 (1924).
72. L. B. Loeb, *Basic Processes in Gaseous Electronics*, Berkeley, 1973.
73. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, М., Физматгиз, 1958.
74. D. K. Bohme et al., *J. Chem. Phys.* **51**, 863 (1969).
75. D. L. Bunker, *ibid.* **32**, 1001 (1960).
76. J. Keck, *ibid.*, **p**, 1035.
77. R. E. Roberts, R. B. Bernstein, C. F. Curtiss, *ibid.* **50**, 5163 (1969).
78. P. A. Whitlock, J. J. Muckerman, R. E. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 460 (1972).
79. Б. М. Смирнов, *Ионы и возбужденные атомы в плазме*, М., Атомиздат, 1942.
80. E. W. McDaniel et al., *Ion-molecule reactions*, N.Y. e.a., J. Wiley, 1970.
81. A. V. Phelps, S. C. Brown, *Phys. Rev.* **86**, 102 (1952).
82. C. B. Kretschmer, H. L. Peterson, *J. Appl. Phys.* **34**, 3209 (1963).
83. H. J. Oskam, V. L. Mittelstadt, *Phys. Rev.* **132**, 1435 (1963).
84. R. Hackam, J. J. Lennon, *Proc. Roy. Soc.* **84**, 133 (1963).
85. F. E. Niles, W. W. Robertson, *J. Chem. Phys.* **40**, 3568 (1964).
86. E. C. Beaty, P. L. Patterson, *Phys. Rev.* **A137**, 346 (1965).
87. G. F. Sauter, R. A. Gerber, H. J. Oskam, *Phys. Lett.* **19**, 656 (1966).
88. D. Smith, M. J. Copsey, *J. Phys.* **B1**, 650 (1968).
89. H. J. Oskam, *Philips Res. Rept.* **13**, 401 (1958).
90. G. G. Morgan, F. Llewellyn Jones, D. K. Davies, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 403 (1965).
91. G. G. Dolgov-Saveljev et al., in: *Proc. of 9th Intern. Conference on Ionization Phenomena in Gases*, Bucharest, 1969, **p**, 9.
92. E. C. Beaty, P. L. Patterson, in: *Proc. of 6th Intern. Conference on Ionization Phenomena in Gases*, v. 1, Paris, 1964, **p**, 311.
93. R. A. Gerber, M. A. Gusinov, *Phys. Rev.* **A4**, 2027 (1971).
94. E. C. Beaty, P. L. Patterson, *ibid.* **170**, 116 (1968).
95. D. Smith, P. R. Cromey, *J. Phys.* **B1**, 638 (1968).
96. J. P. Gaur, L. M. Chanin, *Phys. Rev.* **182**, 167 (1969).
97. A. P. Vitols, H. J. Oskam, *ibid.* **A5**, 2618 (1972).
98. O. J. Orient, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 579 (1973).
99. J. C. Cronin, M. C. Sexton, *Brit. J. Appl. Phys.* **1**, 889 (1967).
100. J. L. Gilkinson, H. Held, L. M. Chanin, *J. Appl. Phys.* **40**, 2350 (1969).
101. В. Б. Бродский, Н. Б. Колоколов, *ЖТФ* **40**, 496 (1970).
102. A. K. Bhattacharya, *J. Appl. Phys.* **41**, 1707 (1970).
103. W. F. Liu, D. C. Conway, *J. Chem. Phys.* **62**, 3070 (1975).

104. A. K. Bhattacharya, Phys. Rev. **A1**, 1196 (1970).
105. D. Smith, A. G. Dean, I. C. Plumb, J. Phys. **B5**, 2134 (1972).
106. A. P. Vitols, H. J. Oskam, Phys. Rev. **A8**, 1860 (1973).
107. R. S. Bergman, L. M. Chanin, in: Proc. of 10th Intern. Conference on Ionization Phenomena in Gases, Oxford, 1971, p. 6.
108. M. A. Biondi, Phys. Rev. **90**, 730 (1953).
109. G. E. Veatch, H. J. Oskam, *ibid.* **A2**, 1422 (1970).
110. G. E. Veatch, H. J. Oskam, *ibid.* **A1**, 1498.
111. C. L. Chen, *ibid.* **131**, 2550 (1963).
112. N. G. Adams, D. K. Bohme, E. E. Ferguson, J. Chem. Phys. **52**, 5101 (1970).
113. F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, J. Geophys. Res. **74**, 2217 (1969).
114. F. C. Fehsenfeld et al., J. Chem. Phys. **46**, 2802 (1967).
115. Б. М. Смирнов, Асимптотические методы в теории атомных столкновений, М., Атомиздат, 1973.
116. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ **51**, 1747 (1966).
117. T. M. Miller et al., Phys. Rev. **173**, 115 (1968).
118. U. A. Arifov et al., *цит. в* ¹⁰⁷ сборник, p. 11.
119. E. W. McDaniel et al., in: Proc. of 8th Intern. Conference Physics of Electron and Atomic Collisions, Belgrade, 1973, p. 104.
120. E. Graham et al., J. Chem. Phys. **59**, 4648 (1973).
121. L. G. McKnight, K. B. McAfee, D. P. Sipler, Phys. Rev. **164**, 62 (1967).
122. J. T. Moseley, *ibid.* **178**, 240 (1969).
123. A. Good, D. A. Durden, P. Kebarle, J. Chem. Phys. **52**, 212 (1970).
124. T. D. Märk, H. J. Oskam, Phys. Rev. **A4**, 1445 (1971).
125. P. Warneck, J. Chem. Phys. **46**, 502 (1967).
126. S. B. Woo, *ibid.* **42**, 1251 (1965).
127. A. Good, D. A. Durden, P. Kebarle, *ibid.* **52**, 222 (1970).
128. J. C. Howard et al., *ibid.* **57**, 3491 (1972).
129. C. E. Young, W. E. Falconer, *ibid.*, p. 918.
130. L. W. Sieck, R. Gorden, J. Nat. Bur. Stand. **A78**, 315 (1974).
131. J. D. Payzant, et al., J. Chem. Phys. **59**, 5615 (1973).
132. N. G. Adams et al., *ibid.* **52**, 3133 (1970).
133. I. C. Plumb, D. Smith, N. G. Adams, J. Phys. **B4**, 1762 (1972).
134. W. C. Lineberger, L. J. Puckett, Phys. Rev. **186**, 116 (1969).
135. J. H. Schummers et al., *ibid.* **A7**, 689 (1973).
136. S. L. Chong, J. L. Franklin, J. Chem. Phys. **54**, 1487 (1971).
137. J. F. Paulson, F. Dale, R. L. Mosher, Nature **204**, 377 (1964).
138. J. S. Dahler et al., J. Chem. Phys. **36**, 3332 (1962).
139. F. C. Fehsenfeld et al., Bull. Am. Phys. Soc. **13**, 212 (1968).
140. E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld, J. Geophys. Res. **73**, 6215 (1968).
141. I. R. Gatland et al., Phys. Rev. **A12**, 1885 (1975).
142. G. E. Keller, R. A. Beyer, J. Geophys. Res. **76**, 289 (1971).
143. D. B. Dunkin et al., J. Chem. Phys. **54**, 3817 (1971).
144. J. M. Heimerl, J. A. Vanderhof, *ibid.* **60**, 4362 (1974).
145. L. J. Puckett, M. W. Teague, *ibid.* **54**, 4860 (1971).
146. D. K. Bohme, F. C. Fehsenfeld, *ibid.* **47**, 2715 (1969).
147. R. Johnson, H. L. Brown, M. A. Biondi, *ibid.* **55**, 186 (1971).
148. F. C. Fehsenfeld et al., Compilation of Reaction Rate Constants, Colorado, Boulder 1969.
149. F. C. Fehsenfeld, et al., J. Chem. Phys. **55**, 2120 (1971).
150. J. C. Howard, H. W. Pundle, F. Kaufman, *ibid.*, p. 4722.
151. W. C. Lineberger, L. J. Puckett, Bull. Am. Phys. Soc. **14**, 261 (1969).
152. M. J. McAdams, L. I. Boue, J. Chem. Phys. **57**, 2173 (1972).
153. L. J. Puckett, M. W. Teague, *ibid.* **54**, 2564 (1971).
154. C. E. Young, D. Edelson, W. E. Falconer, *ibid.* **53**, 4295 (1970).
155. У. А. Арифов, Д. Л. Пожаров, И. Г. Чернов, Хим. выс. энергий **5**, 3 (1971).
156. D. S. Burch, R. Geballe, Phys. Rev. **106**, 183 (1957).
157. E. C. Beaty, et al., Bull. Am. Phys. Soc. **9**, 535 (1964).
158. L. G. McKnight, Phys. Rev. **A2**, 762 (1970).
159. J. H. Schummers et al., *ibid.* **A7**, 689 (1973).
160. J. H. Whealton, S. B. Woo, Phys. Rev. Lett. **20**, 1137 (1968).
161. J. L. Moruzzi, A. V. Phelps, J. Chem. Phys. **45**, 4617 (1966).
162. R. M. Snuggs et al., Phys. Rev. **A3**, 487 (1971).
163. J. D. Payzant, P. Kebarle, J. Chem. Phys. **56**, 3482 (1972).
164. L. G. McKnight, J. M. Sawina, Bull. Amer. Phys. Soc. **15**, 434 (1970).
165. L. G. McKnight, J. M. Sawina, Phys. Rev. **A4**, 1043 (1971).
166. J. L. Pack, A. V. Phelps, Bull. Amer. Phys. Soc. **16**, 214 (1971).

167. E. E. Ferguson et al., *Adv. Atom. and Molec. Phys.* 5, 1 (1969).
168. D. A. Parkes, *J. Chem. Soc.* 68, 2103 (1972).
169. R. März et al., *J. Chem. Phys.* 58, 3267 (1973).
170. K. F. Truby, *Phys. Rev.* A4, 114 (1971).
171. R. E. Center, *J. Chem. Phys.* 56, 371 (1972).
172. Д. И. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, М., Физматгиз, 1974.
173. J. N. Bardsley, M. A. Biondi, *Adv. Atom. and Molec. Phys.* 6, 1 (1970).
174. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, в кн. *Низкотемпературная плазма*, под ред. Л. С. Полака, М., «Наука», 1974, с. 68.
175. G. Hagen, in: *Proc. of 5th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions*, L., «Nauka» 1967, p. 165.
176. R. H. Neynaber, *Adv. Atom. and Molec. Phys.* 5, 57 (1969).
177. L. P. Theard, in: *Proc. of 6th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions*, Massachusetts, 1969, p. 1042.
178. L. P. Theard, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 14, 255 (1969).
179. B. Peart, K. T. Dolder, цит. в ¹¹⁹ сборник, p. 419.
180. B. Peart, K. T. Dolder, *J. Phys.* B6, 2409 (1973).
181. B. Peart, K. T. Dolder, *ibid.*, p. L359.
182. B. Peart, K. T. Dolder, *ibid.* B7, 236 (1974).
183. B. Peart, K. T. Dolder, *ibid.*, p. 1948.
184. F. L. Walls, G. H. Dunn, *J. Geophys. Res.* 79, 1911 (1974).
185. W. H. Kasner, M. A. Biondi, *Phys. Rev.* 174, 139 (1968).
186. W. H. Kasner, W. A. Rogers, M. A. Biondi, *Phys. Rev. Lett.* 7, 321 (1961).
187. R. Hackam, *Planet. Space Sci.* 13, 667 (1965).
188. W. H. Kasner, M. A. Biondi, *Phys. Rev.* A137, 137 (1965).
189. C. S. Weller, M. A. Biondi, *ibid.* 172, 198 (1968).
190. J. B. Gerardo, M. A. Gusinov, *ibid.* A3, 255 (1971).
191. M. T. Leu, M. A. Biondi, R. Johnson, *ibid.* A8, 413 (1973).
192. M. C. Saner, M. A. Mulac, *J. Chem. Phys.* 55, 1982 (1971).
193. G. E. Keller, R. A. Beyer, *J. Geophys. Res.* 76, 289 (1971).
194. M. T. Leu, M. A. Biondi, R. Johnson, *Phys. Rev.* A7, 292 (1973).
195. W. Lindinger, *ibid.*, p. 328.
196. F. C. Fehsenfeld et al., *Planet. and Space Sci.* 17, 1759 (1969).
197. A. P. Mitra, *Aeronomy Rept.*; No. 32, 174 (1969).
198. А. Д. Данилов, М. Н. Власов, *Фотохимия ионизованных частиц в нижней атмосфере*, М., Гидрометеониздат, 1973.
199. R. S. Narcisi et al., *J. Geophys. Res.* 79, 2843, 2849 (1974).
200. *Аэрономические реакции в верхней атмосфере*, под ред. А. Д. Данилова, М., «Мир», 1968.
201. E. E. Ferguson, et al., *Ann. Geophys.* 25, 819 (1969).
202. E. E. Ferguson et al., *ibid.* 26, 589 (1970).
203. E. E. Ferguson, *Rev. Geophys. and Space Phys.* 9, 997 (1971).
204. F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, *Radio Sci.* 7, 113 (1972).
205. E. E. Ferguson, *Rev. Geophys. and Space Phys.* 12, 703 (1974).
206. E. E. Ferguson, *Ann. Phys. Chem.* 26, 17 (1975).
207. R. S. Narcisi et al., *J. Atmos. and Terr. Phys.* 33, 1147 (1971).
208. J. C. Haslet et al., *Can. J. Phys.* 47, 2351 (1969).
209. H. C. Wood et al., *ibid.* 48, 7, 1970.
210. W. F. J. Evans, E. I. L. Lewellyn, *Ann. Geophys.* 26, 167 (1970).
211. J. T. Moseley et al., *J. Chem. Phys.* 62, 4826 (1975).
212. A. J. Cunningham et al., *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7626 (1972).
213. H. Kistenmacher et al., *J. Chem. Phys.* 61, 799 (1974).
214. M. A. French, L. P. Hills, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* 51, 456 (1973).
215. F. Arnold, D. Krankowsky, *Geophys. Res. Lett.* 1, 243 (1974).
216. J. T. Moseley et al., *Chem. Phys. Lett.* 26, 288 (1974).
217. J. T. Moseley et al., in: *9th Intern. Conference on Physics Electron and Atomic Collisions*, Seattle, 1975, p. 3.
218. G. Sinnott, E. C. Beatty, in: *7th Intern. Conference on Physics Electron and Atomic Collisions*, Amsterdam, 1971, p. 176.
219. S. F. Wong, T. V. Vorburger, S. B. Woo, *Phys. Rev.* A5, 2598 (1972).
220. J. R. Peterson et al., цит. в ²¹⁷ сборник, p. 5.
221. T. M. Miller, J. L. Heidrich, J. T. Moseley, *ibid.*, p. 5.
222. J. A. Vanderhoff, R. A. Beyer, *Chem. Phys. Lett.* 38, 537 (1976).
223. J. C. Howard et al., *Bull. Amer. Phys. Soc.* 16, 213 (1971).
224. R. A. Heppner et al., *Phys. Rev.* A13, 1000 (1976).
225. L. M. Colonna-Romano, G. E. Keller, *J. Chem. Phys.* 64, 2684 (1976).
226. G. E. Keller, *Phys. Rev.* A8, 1446 (1973).
227. П. П. Кулик, Г. Э. Норман, Л. С. Полак, *Хим. выс. энергий*, 10, 203 (1976).