

УДК 551.510:535

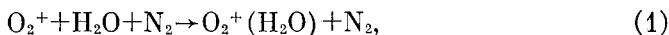
ГЕОФИЗИКА

Г. М. МАРТЫНКЕВИЧ

**ВОДЯНОЙ ПАР В ОКРЕСТНОСТИ МЕЗОПАУЗЫ
И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $H^+(H_2O)_n$** *(Представлено академиком Е. К. Федоровым 25 VII 1973)*

Будем исходить из той схемы образования ионов $H^+(H_2O)_n$, которая рассматривается большинством исследователей как наиболее вероятная ⁽¹⁾. В этой схеме исходным ионом является ион O_2^+ . (Схему с исходным ионом NO^+ ⁽¹⁾ принимать во внимание нецелесообразно, так как она не позволяет объяснить возникновение ионов H_3O^+ и $H^+(H_2O)_2$.)

Рассмотрим цепочку реакций с исходным ионом O_2^+ . Следующие реакции этой цепочки ⁽¹⁾:



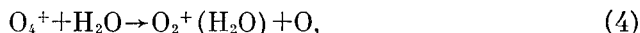
$$\gamma_1 = 2,8 \cdot 10^{-28} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1};$$



$$\gamma_2 = 2,4 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1};$$



$$\gamma_3 = (3 \pm 2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1};$$



$$\gamma_4 = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1},$$

определяют скорость образования ионов $O_2^+(H_2O)$, без которых дальнейшее построение ионов $H^+(H_2O)_n$, $n=1, 2, 3, \dots$, невозможно. С целью конкретности и удобства все дальнейшие оценки произведены для уровня $h=85$ км. Поправки на зависимость скоростей реакций от температуры не вводятся, используются значения скорости реакций при комнатной температуре (295—300° К). Оценки производятся для спокойных условий или близких к таковым.

На уровне $h=85$ км $n_{N_2} \approx 10^{14}$, $n_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{13}$ и $n_O > 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ^(2, 3). Значения числовой плотности n_{H_2O} молекул H_2O , рассчитанные по фотохимической теории, различны ⁽²⁾. Мы используем при предварительных оценках ту модель, которая дает максимальное значение $n_{H_2O} \approx 10^9 \text{ см}^{-3}$ ($h=85$ км).

Для дальнейших оценок необходима равновесная концентрация ионов O_2^+ . Эти ионы регистрировались очень редко, в частности авторами работы ⁽⁴⁾ на уровне $h=85$ км: $n_{O_2^+} \geq 10 \text{ см}^{-3}$. Положив в соответствии с ⁽⁴⁾ $n_{O_2^+} = 10^3 \text{ см}^{-3}$ и $n_{O_2^+}/n_{O_2} = 10^2$, что превышает отношение $n_{O_2^+}/n_{O_2}$, измеренное авторами ⁽⁴⁾, получим $n_{O_2^+} n_{H_2O} n_{N_2} \gamma_1 / (n_{O_2} n_{H_2O} \gamma_{O_2^+}) \approx 1,27 \cdot 10^{-3}$. Это означает, что главным источником ионов $O_2^+(H_2O)$ является реакция (4). Сопоставляя скорости реакций (3) и (4), получаем $\gamma_{(3)}/\gamma_{(4)} = n_{O_2} n_O \gamma_3 / (n_{O_2^+} n_{H_2O} \gamma_4) = 1,36 \cdot 10$. Эффективное образование ионов $O_2^+(H_2O)$ из ионов O_2^+ возможно лишь при условии $\gamma_{(3)}/\gamma_{(4)} \leq 1$, которое выполняется, если $n_{H_2O} \geq 1,36 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. При других, более высоких концентрациях атомов О, например при $n_O = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ⁽²⁾ и $n_O = 7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ⁽³⁾, соответствующие концентрации молекул H_2O достигнут значений $5,44 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и $9,52 \cdot 10^{10} \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, схема, использующая ионы O_2^+ в качестве исходных, требует гораздо более высоких концентраций молекул H_2O , чем максимальная концентрация, допускаемая фотохимической теорией ($\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$) ⁽²⁾.

Важно отметить, что ионы O_4^+ (64^+) и $O_2^+(H_2O)$ (50^+) наблюдаются в Д-области ионосферы гораздо реже, чем ионы 28^+ , которые часто можно отождествить с ионами N_2^+ . Это позволяет рассмотреть в качестве второго варианта схему реакций, в которой за исходные принимаются ионы N_2^+ . Легко показать, что из перечисленных ниже реакций исчезновения ионов N_2^+ :



$$\gamma_5 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^5);$$



$$\gamma_6 = 2,19 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^6);$$



$$\gamma_7 = 9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^7);$$



$$\gamma_8 = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^5);$$



$$\gamma_9 < 10^{-11} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^5);$$



$$\gamma_{10} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^5);$$



реакция (5) является определяющей.

Для того чтобы реакция (6) была эффективным источником ионов H_2O^+ , необходимо, чтобы выполнялось равенство

$$n_{N_2} \cdot n_{O_2} \gamma_{N_2^+ \rightarrow O_2^+} \approx n_{N_2} \cdot n_{H_2O} \gamma_{N_2^+ \rightarrow H_2O^+}, \quad (12)$$

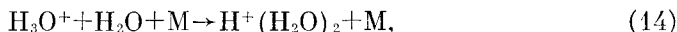
из которого легко определить числовую плотность молекул H_2O , а именно

$$n_{H_2O} = n_{O_2} \frac{\gamma_{N_2^+ \rightarrow O_2^+}}{\gamma_{N_2^+ \rightarrow H_2O^+}} = 9,14 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}.$$

Таким образом, схема, в которой за исходные принимаются ионы N_2^+ , как и схема с O_2^+ , требует высоких концентраций водяного пара. Если учесть, что при равновесных концентрациях ионов N_2^+ , превышающих 10^{-2} см^{-3} и даже несколько меньших, большинство ионов O_2^+ образуется заведомо из ионов N_2^+ (реакция (5)), то станет совершенно очевидным, что в обеих схемах предшественником ионов H_2O^+ и других положительных ионов-гидратов являются (при $n_{N_2^+} \geq 10^{-2} \text{ см}^{-3}$) именно ионы N_2^+ . Ионы N_2^+ в соответствии с реакцией (6) превращаются в ионы H_2O^+ , а эти последние — в ионы $H^+(H_2O)_n$, $n=1, 2, 3, \dots$, в результате хорошо известных реакций



$$\gamma_{13} = (8,3 \cdot 10^{-10} - 1,8 \cdot 10^{-9}) \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^8, ^5);$$



$$\gamma_{14} = 3,4 \cdot 10^{-27} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1} \text{ } (^5);$$



$$\gamma_{15} = 2,3 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ } (^5) \text{ и т. д.}$$

Таким образом, получен очень важный вывод, из которого следует, что обе рассмотренные схемы образования положительных ионов-гидратов действуют эффективно лишь при очень высоких концентрациях молекул H_2O , т. е. при $n_{H_2O} = 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Интересно сопоставить эти значения с результатами прямых измерений водяного пара на высотах 70—90 км, хотя таких измерений насчитывается очень немного⁽⁹⁾. Наши масс-спектральные измерения⁽⁹⁾ концентраций водяного пара с учетом зависимости эффективного коэффициента рекомбинации атомов Н и О внутри анализатора от высоты⁽¹⁰⁾ приводят к значе-

ниям $n_{\text{H}_2\text{O}} \sim 8 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, что, учитывая оценочный характер расчетов, хорошо согласуется с экспериментом.

Чтобы это согласие можно было считать окончательным, необходимо, во-первых, указать дополнительный источник молекул H_2O и, во-вторых, преодолеть противоречие, состоящее в том, что при концентрациях водяного пара $n_{\text{H}_2\text{O}} > 1,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ($h=85 \text{ км}$) поток солнечного излучения в линии L_α , принимаемый равным при нулевой оптической толщине $(4-6) \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$, оказывается слишком высоким.

Как неоднократно отмечалось ранее (^{9, 10}), дополнительным источником молекул H_2O в нижней термосфере и ионосфере является окисление высыпающихся нейтральных атомов водорода (¹¹). Важным дополнительным аргументом в пользу этой точки зрения можно считать исключительно высокие числовые плотности n_{H} ($n_{\text{H}} > 10^{10} \text{ см}^{-3}$ на всей траектории) и молекул H_2O , обнаруженные на о. Хейса в период геомагнитной бури и явления поглощения полярной шапки (¹⁰).

Что касается величины потока солнечной радиации в линии L_α , то не исключено, что его истинное значение ниже, чем $(4-6) \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$, так как общепринятая погрешность абсолютной калибровки при измерениях этого потока достигает фактора 2-3 (¹²). Весьма вероятно, что реальная погрешность занижена. Об этом свидетельствуют не только измерения, произведенные достаточно давно (¹⁴) и затем пересмотренные в пользу величины $(4-6) \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$, но и гораздо более поздние и достаточно корректные измерения, которые снова привели к значению $\sim 0,65 \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ (¹⁵).

Таким образом, ион N_2^+ наряду с ионом O_2^+ с большой степенью вероятности может быть исходным в обеих цепочках реакций, приводящих к образованию ионов H^+ (H_2O)_n. Ионы O^+ , N^+ , H_2O^+ и OH^+ и, возможно, некоторые другие также могут вносить некоторый вклад в образование иона H_3O^+ и других положительных ионов-гидратов, однако, он, по-видимому, гораздо меньше вклада ионов N_2^+ . Значение же $n_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ может оказаться наиболее близким к истинному для уровня $h=85 \text{ км}$ и при потоке $(4-6) \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$, а также при $n_{\text{O}_2} \sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (см. выше), тем более при несколько меньших величинах n_{O_2} , которые тоже не исключены.

Если оценки, подобные сделанным выше, произвести для уровня $h=82,5 \text{ км}$ и тем более для уровня $h=87,5 \text{ км}$, то они не изменят сформулированных выше выводов.

Центральная аэрологическая обсерватория
Долгопрудный Московской обл.

Поступило
6 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. E. Ferguson, Ann. Geophys., v. 28, № 2, 389 (1972). ² C. F. Sechrist, J. Atm. Terr. Phys., v. 34, № 10, 1565 (1972). ³ V. N. Dulkan, G. V. Gridchin et al., Preprint to the 16-th Plenary Meeting of COSPAR, Konstanz, FRG, May — June 1973. ⁴ A. Johannessen, D. Krankowsky et al., Nature, v. 235, № 6335, 245 (1972). ⁵ А. Д. Данилов, М. Н. Власов, Фотохимия ионизованных и возбужденных частиц в нижней ионосфере, Л., 1973. ⁶ C. J. Howard, H. W. Rundle, F. Kaufman, J. Chem. Phys., v. 53, № 9, 3745 (1970). ⁷ F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltenkopf, E. E. Ferguson, J. Chem. Phys., v. 46, № 5, 2019 (1960). ⁸ Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, ЖФХ, т. 34, № 12, 2709 (1960). ⁹ Г. М. Мартынкевич, Метеорология и гидрология, № 12, 3 (1969). ¹⁰ G. M. Martynkevich, E. D. Vyuro, Preprint to the 16-th Plenary Meeting of COSPAR, Konstanz, FRG, May — June, 1973. Г. М. Мартынкевич, Метеорология и гидрология, № 12, 44 (1971). ¹¹ R. L. Wax, W. R. Simpson, W. Bernstein, J. Geophys. Res., v. 75, № 31, 6590 (1970). ¹² В. Г. Купт, Космические исследования, т. 4, в. 1, 111 (1966). ¹³ R. S. Narcisi, A. D. Bailey, J. Geophys. Res., v. 70, № 15, 3687 (1965). ¹⁴ H. Friedman, Ann. Geophys., v. 17, № 3, 245 (1961). ¹⁵ J. A. Quessette, Thèse du docteur, Paris, 1968.