

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ
ВОКРУГ ГИДРОМЕТЕОРОВ В ГРОЗОВОМ ОБЛАКЕ© 2023 г. Н. Л. Александров^{a,b}, А. А. Пономарев^{b,c}, А. А. Сысоев^{b,d}, Д. И. Иудин^{b,d}^aМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия^bИнститут прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Н. Новгород, Россия^cВысшая школа экономики, Москва, Россия^dПриволжский исследовательский медицинский университет, Н. Новгород, Россия

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 04.09.2023 г.

Принята к публикации 10.09.2023 г.

В последнее время обсуждается новый механизм зарождения молниевых разрядов в грозовом облаке, который основан на индуцированном шумом кинетическом переходе, заключающемся в росте концентрации атмосферных ионов во внутриоблачной среде под воздействием стохастического электрического поля движущихся в турбулентном воздушном потоке заряженных и поляризованных гидрометеоров (капли, снежинки, крупа, град). Источником шума являются всплески электрического поля, которые происходят при столкновениях или сближениях гидрометеоров и сопровождаются зажиганием бесстримерной короны. Ключевым моментом в этом сценарии является эстафетный процесс, в котором новые центры ионизации при зажигании коронного разряда возникают на фоне пятен отрицательного ионного заряда, оставшихся от расплывающихся старых центров. Это приводит к постепенному росту концентрации отрицательных ионов, которые могли бы служить источником свободных электронов при новом усилении электрического поля. В данной работе теоретически исследуется возможность отрыва электронов от отрицательных ионов, образованных в бесстримерной отрицательной короне около гидрометеоров в условиях грозового облака. Показано, что в этом случае доминирующими отрицательными ионами около коронирующих гидрометеоров являются кластерные ионы $O_2^-(H_2O)_k$ и O_4^- . Из расчетов следует, что при наложении сильного электрического поля электроны освобождаются не за счет прямого отрыва от кластерных ионов, а многоступенчато в последовательности, обратной той, что наблюдается в отсутствие поля при образовании кластерных ионов. В итоге для отрыва электронов от ионов типа $O_2^-(H_2O)_k$ требуются достаточно умеренные допробойные приведенные электрические поля на уровне 65 Тд.

Ключевые слова: зарождение молниевых разрядов, бесстримерный коронный разряд, гидратированные отрицательные ионы, столкновительный отрыв электронов, ионно-молекулярные реакции

DOI: 10.31857/S0367292123601054, EDN: ZXWWLN

1. ВВЕДЕНИЕ

Измеренные в грозовых облаках электрические поля имеют пиковые значения, на порядок уступающие электрической прочности атмосферного воздуха [1, 2]. Этот факт делает вопрос инициации молниевых разрядов одной из самых интригующих проблем атмосферного электричества [3]. Для объяснения процесса возникновения молниевых разрядов в разное время было предложено несколько концепций, среди которых выделяются две: гипотеза о зарождении молнии вследствие инициации положительного стримера с поверхности гидрометеора [4, 5] и сценарий возникновения молнии в результате развития пробоя на убегающих электронах [6–8]. Од-

нако ни один из этих подходов, в силу тех или иных трудностей, не стал общепризнанным [3, 9].

Недавно был предложен новый механизм зарождения молниевых разрядов в грозовом облаке, основанный на индуцированном шумом кинетическом переходе — росте концентрации атмосферных ионов во внутриоблачной среде, происходящем в стохастическом поле заряженных гидрометеоров — движущихся в турбулентном воздушном потоке частиц воды в жидком и твердом состояниях (капли, снежинки, крупа, град и т.д.) [10–16]. Источником шума являются надкритические (выше порога, при котором частоты ионизации и прилипания электронов равны) всплески электрического поля, которые происходят при столкновении или сближении гидроме-

теоров и сопровождаются зажиганием бесстримерной короны. Данные всплески поля приводят к формированию центров ионизации с масштабами порядка нескольких миллиметров (размеры крупных гидрометеоров) и временами жизни порядка 0.1–1 мс (время, за которое гидрометеор пролетает расстояние порядка своего размера). Эти центры становятся дополнительным источником ионизации в грозовом облаке [10, 11]. Относительно невысокие “гидродинамические” скорости изменения локальных электрических полей в грозовом облаке обеспечивают реализацию медленных (по сравнению с прилипанием электронов) реакций диссоциации сложных отрицательных ионов и отлипания электронов от них. Ключевым моментом в этом сценарии является эстафетный процесс, когда новые центры ионизации (если пространственно-временная частота их возникновения достаточно велика) возникают на фоне пятен отрицательного ионного заряда, оставшихся от распадающихся старых центров, что приводит к постепенному росту концентрации отрицательных ионов, которые могли бы служить источником свободных электронов даже в допробойных электрических полях. При этом скорость отлипания электронов от нагреваемых в электрическом поле отрицательных ионов существенно зависит от сорта этих ионов. При достаточно высоких концентрациях разносортное сообщество отрицательных ионов выступает в роли своеобразного “депозитария” свободных электронов, необходимого для генерации стримеров и зарождения молнии в грозовом облаке [10, 11]. Соответствующий сценарий инициации подробно изложен в работах авторов [10–16].

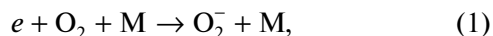
Исследование состава отрицательных ионов в воздухе при возникновении бесстримерного коронного разряда имеет долгую историю. В большинстве экспериментальных работ с использованием различных ионизаторов (прежде всего бесстримерной короны) ионный состав измерялся с помощью масс-спектрометрии (см. [17–23] и ссылки в этих работах). Также строились кинетические схемы в этих условиях, и производились расчеты состава генерируемых в разряде отрицательных ионов и его эволюции во времени [23–25]. Наконец, состав отрицательных ионов численно моделировался в воздухе при генерации и в других условиях: в плазме стримерного разряда [26] и под действием внешнего ионизатора [27, 28]. Общий вывод состоит в том, что состав отрицательных ионов, рожденных в воздухе под действием сильного электрического поля или какого-либо ионизатора, меняется со временем и зависит как от параметров ионизатора (тип ионизатора, электрический ток разряда), так и от свойств газовой среды (давление и температура воздуха, наличие и состав нейтральных примесей). В большинстве случаев первичными ионами

являются ионы O_2^- , которые потом в ионно-молекулярных реакциях превращаются в другие ионы (O_3^- , CO_3^- , CO_4^- , NO_3^- и некоторые другие сорта ионов). При наличии в воздухе паров воды простых молекулярных ионов не остается, поскольку все они становятся гидратированными, присоединяя к себе несколько (до пяти, а в некоторых случаях и более) молекул H_2O . Особенно чувствителен состав отрицательных ионов оказывается к некоторым нейтральным примесям, которые не только присутствуют в невозмущенном воздухе, но и могут образоваться в разрядной плазме (например, O_3 и окислы азота). Эволюция отрицательных ионов во времени происходит таким образом, что энергия связи внешнего электрона в ионе монотонно растет в ходе этих преобразований. Поэтому возникает вопрос о том, насколько отрицательные ионы, образованные в коронном разряде около гидрометеоров внутри грозового облака, могут служить источником электронов, как это необходимо в описанном выше механизме инициации молнии. Действительно, в слабоионизованных газах и плазме ионы нагреваются внешним электрическим полем гораздо хуже, чем электроны, из-за эффективной потери энергии ионов в упругих столкновениях с нейтральными частицами. Поэтому отрыв электронов от отрицательных ионов за счет их нагрева в электрическом поле затруднен. Вопрос особенно важен, поскольку в литературе имеются оценки, показывающие, что для отрыва электронов от отрицательных ионов нужны аномально большие, существенно выше пробойных, приведенные поля E/N (N – концентрация нейтральных частиц): 330 Тд в случае ионов O_2^- , 497 Тд в случае ионов O_3^- и 703 Тд в случае ионов NO_3^- [25] (1 Тд = $= 10^{-17}$ В см²).

Целью данной работы является расчетно-теоретическое исследование возможности отрыва электронов в сильных электрических полях от отрицательных ионов, образованных в бесстримерной отрицательной короне около гидрометеоров в условиях грозового облака. Это позволит проверить возможность описанного в [10, 11] процесса роста ионной концентрации в результате серии коронных разрядов, названного авторами “размножением с депонированием”. Для моделирования эволюции отрицательных ионов в этом случае необходимо знать константы скорости для ряда ионно-молекулярных процессов и их зависимости от электрического поля. Эти константы были вычислены для разных значений электрического поля в рамках предложенного в работе приближенного подхода.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Коронный разряд обычно возникает вблизи проводящих объектов, на поверхности которых имеются элементы с малым радиусом кривизны (концы электродов, капли, провода и т.д.) [29, 30]. В зависимости от полярности приложенного напряжения, корона является положительной или отрицательной. При развитии бесстримерной короны в воздухе отрицательные ионы играют заметную роль только в случае отрицательной полярности. При этом весь межэлектродный промежуток можно разбить на две части — ионизационную зону вблизи катода и дрейфовую область вне его [30]. На границе этих областей электрическое поле близко к критической величине, при которой скорость ионизации равна скорости прилипания электронов к молекулам O_2 . В ионизационной зоне электрическое поле больше критического, и здесь преобладают электроны и положительные ионы. Электроны движутся от поверхности электрода и при выходе в дрейфовую зону, характеризующуюся низкими электрическими полями, быстро охлаждаются в столкновениях с молекулами и в воздухе гибнут в процессах трехчастичного прилипания к молекулам O_2 (см., например, [31, 32]):



где M — третье тело. В сухом воздухе обычно $M = O_2$, а при наличии паров воды может быть и реакция с $M = H_2O$. Молекулы N_2 в качестве третьего тела в реакции (1) неэффективны [33]. Образующиеся в реакции ионы O_2^- являются практически холодными (термализованными), поскольку электрическое поле в дрейфовой зоне недостаточно для их нагрева. В дальнейшем при своем дрейфе от катода ионы O_2^- благодаря различным ионно-молекулярным процессам превращаются в другие, более сложные, типы отрицательных ионов. Эволюция отрицательных ионов существенно зависит не только от температуры и давления воздуха, но и от концентрации малых примесей в нем [17–23]. Эти примеси могут присутствовать в невозмущенном воздухе или образовываться в ионизационной зоне, где присутствуют высокоэнергичные электроны, способные приводить к возбуждению и диссоциации молекул.

В данной работе рассматривается ситуация, к которой приводит бесстримерная корона, возникающая в грозном облаке около заряженного гидрометеора. Корона может возникать вследствие усиления внешнего электрического поля и/или при приближении другого заряженного гидрометеора [11]. В данной работе рассматривается эволюция термализованных отрицательных ионов, образованных в бесстримерной короне, во время их движения в дрейфовой зоне. Моделиро-

вание выполняется для разных высот над земной поверхностью, что сказывается как на давлении и температуре воздуха, так и на присутствующих в нем нейтральных примесях. Считается, что по прошествии определенного времени отрицательные ионы оказываются в высоком электрическом поле, которое может быть ниже критического, когда частота ионизации молекул электронным ударом меньше частоты прилипания электронов. Это поле может возникнуть, например, если ионы оказываются вблизи другого заряженного гидрометеора. В результате происходит быстрый нагрев ионов, приводящий к изменению скоростей различных ионно-молекулярных процессов и, следовательно, к изменению состава отрицательных ионов вплоть до отрыва от них электронов. Основная цель данного исследования состоит в определении электрических полей, при которых отрицательные ионы могут служить источником свободных электронов, несмотря на существенное изменение состава ионов, происходящее в отсутствие электрического поля.

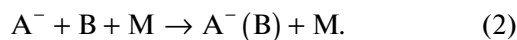
3. ИСПОЛЬЗУЕМАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ГРОЗОВОМ ОБЛАКЕ ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В качестве основы для описания эволюции отрицательных ионов взята кинетическая схема ионно-молекулярных процессов и соответствующие константы скорости, которые приведены в [26], где численно моделировалась эволюция термализованных отрицательных ионов в воздухе при нормальных условиях после развития в нем стримерного разряда. Эта схема позволила описать на временах 10^{-8} – 10^{-2} с изменение ионного состава от начальных ионов O_2^- до ионов O^- , O_3^- и NO_3^- в отсутствие молекул CO_2 и H_2O в исходном воздухе и образование кластерных ионов при наличии CO_2 и H_2O в газе. В данном численном моделировании учитывались следующие ионы: O_2^- , O_3^- , O_4^- , CO_3^- , CO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , $O_2^-(H_2O)_k$ ($k = 1-5$), $O_3^-(H_2O)_k$ ($k = 1-3$), $CO_3^-(H_2O)_k$ ($k = 1-3$), $CO_4^-(H_2O)_k$ ($k = 1, 2$), $NO_2^-(H_2O)_k$ ($k = 1-4$) и $NO_3^-(H_2O)_k$ ($k = 1-4$). Кинетическая схема и константы скорости ионно-молекулярных реакций приведены в Приложении в табл. 2. Скорости тройных процессов и обратных реакций могут зависеть от давления газа. В Приложении константы скорости для этих процессов даны в пределе низких давлений.

При наложении достаточно сильного электрического поля ионы нагреваются в нем, что приво-

дит к изменению констант скорости ионно-молекулярных реакций. Это касается, прежде всего, пороговых процессов, скорости которых увеличиваются. Кроме того, уменьшаются скорости образования кластерных ионов. Данный эффект особенно велик в случае гидратированных ионов, содержащих несколько молекул H_2O [34]. Как будет видно из дальнейшего, без сильного электрического поля в условиях грозового облака отрицательные ионы быстро превращаются в гидратированные за счет присоединения нескольких молекул H_2O . Поэтому в данной работе основное внимание было уделено влиянию электрического поля на скорости образования и разрушения именно гидратированных ионов. Константы скорости этих ионно-молекулярных процессов для нагретых ионов не известны. В данной работе для их вычисления был использован подход, ранее предложенный в [34] для определения констант скорости образования и разрушения положительных гидратированных ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ в зависимости от приведенного электрического поля E/N . (Именно величина E/N определяет нагрев заряженных частиц в слабоионизованных газах и плазме [29].) Основанием для аналогии между процессами с положительными и отрицательными гидратированными ионами является то, что свойства этих ионов в значительной степени определяются большим постоянным дипольным моментом молекул H_2O , что приводит к образованию гидратированных ионов с несколькими молекулами H_2O , независимо от знака заряда иона. В частности, энергии диссоциации ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{A}^-(\text{H}_2\text{O})_k$ достаточно близки друг к другу. Например, энтальпии кластеризации положительных ионов (на одну частицу) типа $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{k-1} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ равны 0.95, 0.72 и 0.66 эВ для $k = 1, 2$ и 3 соответственно. Аналогичные величины для кластеризации отрицательных ионов типа $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{k-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ для $k = 1, 2$ и 3 равны соответственно, 0.80, 0.75 и 0.67 эВ [35].

По аналогии с положительными ионами, образование отрицательных гидратированных и других кластерных ионов происходит в тройных реакциях ассоциации



Реакции такого типа, как и обратные реакции, идут в два этапа с образованием промежуточного нестабильного комплекса $[\text{A}^-(\text{B})]^*$ (см., например, [34, 35]). В этом случае константа скорости процесса (2), определенная как

$$\frac{d[\text{A}^-(\text{B})]}{dt} = k_2[\text{A}^-][\text{B}][\text{M}], \quad (3)$$

в общем случае оказывается зависящей от концентрации частиц M . (Здесь квадратными скобками обозначены концентрации соответствующих частиц.) В пределе низких давлений (и концентраций $[\text{M}]$) константа скорости k_2 стремится к k_0 , которая не зависит от $[\text{M}]$. В пределе высоких давлений реализуется ситуация, когда процесс (2) ведет себя как квазипарный. При этом вместо уравнения (3) удобнее использовать уравнение

$$\frac{d[\text{A}^-(\text{B})]}{dt} = k_\infty[\text{A}^-][\text{B}], \quad (4)$$

где константа скорости k_∞ в этом пределе также не зависит от $[\text{M}]$. При промежуточных давлениях можно вводить константу скорости на основе уравнения (3), но ее величина должна зависеть от $[\text{M}]$.

Переход от предела низких давлений для реакции (2) к пределу высоких давлений зависит от величины k_0 . Характерные концентрации $[\text{M}]$, при которых происходит переход от предела низких давлений к пределу высоких давлений, можно оценить из соотношения $[\text{M}]_{\text{cr}} \sim k_\infty/k_0$. Величины k_∞ и k_0 могут меняться от реакции к реакции, а также при нагреве ионов и нейтральных частиц, от которого поэтому должна зависеть и величина $[\text{M}]_{\text{cr}}$.

Значения k_0 , как правило, определяются экспериментально, или для них строятся модели на основе имеющихся экспериментальных данных. Для k_∞ экспериментальная информация практически отсутствует. В этом случае, если частицы B являются неполярными, то величина k_∞ обычно считается равной константе скорости поляризационного захвата (при столкновении частицы B с ионом A^-), которая определяется формулой Ланжевена [34, 35]

$$k_L = 2\pi e \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}, \quad (5)$$

где e — элементарный заряд, α — поляризуемость частицы B , μ — приведенная масса сталкивающихся частиц A^- и B . (Формула (5) записана в системе СГСЭ.) Если частица B имеет постоянный дипольный момент μ_D (например, случай молекулы H_2O), то вместо k_L должен использоваться коэффициент k_C , который превышает k_L в случае молекулы H_2O в несколько раз. В общем виде коэффициент k_C зависит от температуры газа T и определяется из соотношения [34]

$$\frac{k_C(T)}{k_L} = K_C(T), \quad (6)$$

где $K_C(T)$ для $B = H_2O$ находится из аппроксимационной формулы

$$K_C = 2.54 \sqrt{\frac{300}{T}} + 0.62, \quad (7)$$

где T — температура в градусах Кельвина.

Зная константы скорости реакции (2) в пределах низких и высоких давлений (k_0 и k_∞ соответственно), можно определить константу скорости этой реакции в промежуточной области давлений. При этом обычно используется подход, развитый для химических реакций между нейтральными частицами (см., например, [36]). В рамках данного подхода эффективная константа скорости реакции (2) при произвольных давлениях газа (и концентрациях $[M]$) записывается в виде [34]

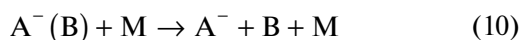
$$k_2(T) = \frac{k_0[M]}{1 + k_0[M]/k_\infty} F, \quad (8)$$

где F — “фактор уширения”, равный

$$\log F \approx \frac{\log F_c}{1 + [\log(k_0[M]/k_\infty)]^2}. \quad (9)$$

Параметр F_c слабо зависит от типа реакции и температуры T и в хорошем приближении полагается равным 0.6.

В условиях, близких к термодинамическому равновесию, константа скорости разрушения кластерного иона $A^-(B)$ (процесс, обратный реакции (2))



может быть найдена из соотношения [34]

$$k_{10} = k_2 N_0 / K_{eq}, \quad (11)$$

где k_{10} и k_2 — константы скорости реакций (10) и (2), соответственно, N_0 — концентрация нейтральных частиц при нормальных условиях, K_{eq} — константа равновесия реакции $A^- + B \leftrightarrow A^-(B)$, равная

$$K_{eq} = \exp[(-\Delta H - T\Delta S)/RT]. \quad (12)$$

Здесь ΔH и ΔS — энтальпия и энтропия кластеризации в процессе $A^- + B \leftrightarrow A^-(B)$, а R — универсальная газовая постоянная.

Описанный выше подход был обобщен в [34] на случай процессов образования и развала положительных кластерных ионов (процессов типа (2) и (10), в том числе — ионов $H_3O^+(H_2O)_k$) в слабоионизованной плазме (и газе) под действием сильного электрического поля, когда не только средняя энергия ионов превышает среднюю энергию нейтральных частиц, но и энергетическое распределение ионов является неравновесным. При этом вместо температуры T в неравновесных условиях предложено использовать эф-

фективную температуру T_{eff} , которая должна быть своей для каждой индивидуальной ионно-молекулярной реакции. Если в равновесных условиях константа скорости зависела от T , то в неравновесных условиях предполагалась та же зависимость при замене T на T_{eff} . Эффективную температуру T_{eff} было предложено определять по кинетической энергии сталкивающихся частиц в системе центра инерции E_{cm} :

$$T_{eff} = 2E_{cm}/3k_B, \quad (13)$$

где k_B — постоянная Больцмана. Энергию E_{cm} можно найти из уравнения [34, 37]

$$E_{cm} = \frac{M_B}{m + M_B} \left(E_i - \frac{3k_B T}{2} \right) + \frac{3k_B T}{2}, \quad (14)$$

где m — масса иона, M_B — масса частицы B , E_i — средняя энергия иона. В [34] энергия $E_i = 3k_B T_i/2$ вычислялась согласно теории Ванье [37]

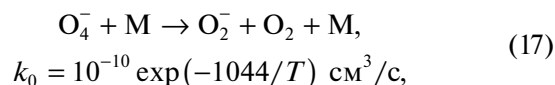
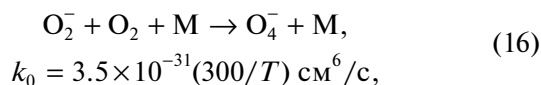
$$E_i = \frac{(m + M_m)w^2}{2} + \frac{3k_B T}{2}, \quad (15)$$

где M_m — масса нейтральных частиц M , T_i — температура ионов, определенная по их средней энергии, w — скорость дрейфа ионов.

В данной работе описанный выше подход, предложенный в [34] для описания образования и разрушения положительных кластерных ионов, был использован для нахождения констант скорости аналогичных процессов в случае отрицательных кластерных ионов.

Как будет видно из дальнейшего, расчеты в нулевом электрическом поле показывают, что в рассматриваемых условиях из кластерных ионов заметную роль играют только ионы O_2^- , O_4^- и $O_2^-(H_2O)_k$ ($k = 1-5$). Именно для них и вычислялись константы скорости для воздуха в сильном электрическом поле.

Для реакций образования и разрушения ионов O_4^- известны константы скорости их образования и разрушения в равновесных условиях в зависимости от температуры T в пределе низких давлений [38]:



где $M = O_2$, N_2 , а температура T в градусах К. В данной работе, следуя подходу [34], эти константы вычислялись для различных электрических полей с использованием формул (16) и (17), где вместо T подставлялись значения T_{eff} , определен-

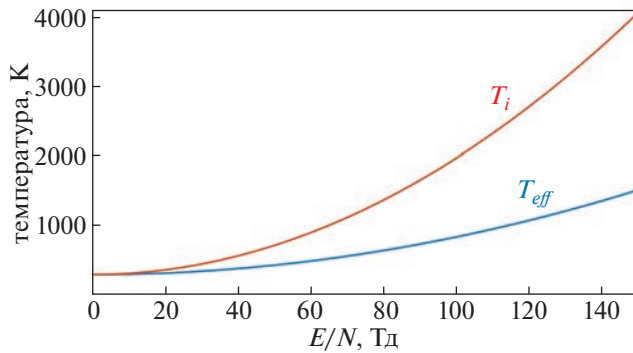


Рис. 1. Температура T_i ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$, определенная по их средней энергии, и эффективная температура этих ионов T_{eff} для реакции их разрушения на молекулах O_2 в зависимости от приведенного электрического поля E/N в воздухе при $T = 288$ К.

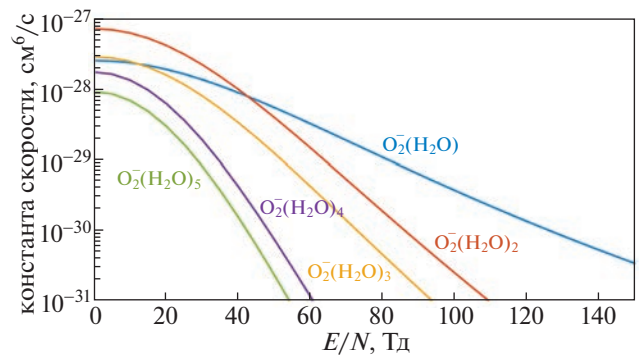
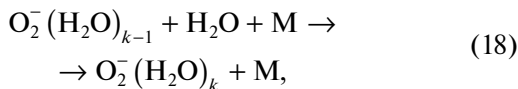


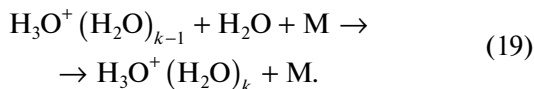
Рис. 2. Константы скорости образования ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ в тройных процессах (18) в зависимости от приведенного электрического поля E/N . Расчеты для воздуха в пределе низкого давления при $T = 288$ К.

ные по формулам (13)–(15), а скорость дрейфа ионов O_4^- в воздухе вычислялась в модели поляризационного потенциала взаимодействия (см., например, [35]). Зависимости констант скорости реакций (16) и (17) от концентрации $[M]$ определялись по формулам (5), (8) и (9).

Для реакций образования ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ ($k = 1-5$)



и обратных реакций разрушения этих ионов использовался подход [34], развитый для аналогичных реакций в отношении ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ ($k = 1-5$)



Для реакции (19) имеются измерения констант скорости в пределе низких давлений в зависимости от температуры газа T в равновесных условиях, когда ионы термализованы (то есть, имеют температуру T). Эти данные можно представить в виде

$$k_0(T) = k_0(T = 300\text{ K}) \left(\frac{T}{300} \right)^{-n}, \quad (20)$$

Таблица 1. Показатели степени в формуле (20) для реакции (19) [34]

k	1	2	3	4	5
n	4	7.5	8.1	14	15.3

где T — температура в градусах Кельвина, а показатели степени n в формуле (20) приведены в табл. 1. В данной работе температурная зависимость (20) со значениями n из табл. 1 была использована для описания констант скорости реакций (18) в пределе малых давлений. Величины k_0 ($T = 300$ К) для реакций (18) брались из экспериментальных данных (см. Приложение). Как и в [34], зависимость скоростей этих реакций от электрического поля при нагреве ионов в нем получалась при замене в формуле (20) T на T_{eff} (см. формулы (13)–(15)). Подвижность ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ в воздухе находилась в рамках модели поляризационного потенциала взаимодействия (см., например, [35]). Зависимость констант скорости реакций (18) от давления определялись по формулам (5)–(9). Константы скорости обратных процессов определялись по формулам (11) и (12). При этом значения энтальпии и энтропии кластеризации ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ ($k = 1-5$) брались из экспериментальных данных [39–41].

Аналогичным образом вычислялись константы скорости образования и разрушения ионов $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_k$ ($k = 1-3$) и $\text{CO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_k$ ($k = 1-3$) при различных давлениях воздуха в отсутствие электрического поля.

В качестве примера на рис. 1 приведены температура T_i ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$, определенная по их средней энергии (см. формулу (15)), и эффективная температура этих ионов T_{eff} для реакции их разрушения на молекулах O_2 (см. формулу (13)) в зависимости от E/N . Величины T_i и T_{eff} совпадают только при $E/N = 0$. С ростом электрического поля T_i увеличивается быстрее, чем T_{eff} , и различие между ними достигает нескольких раз. Согласно формуле (14), это различие определяется соотно-

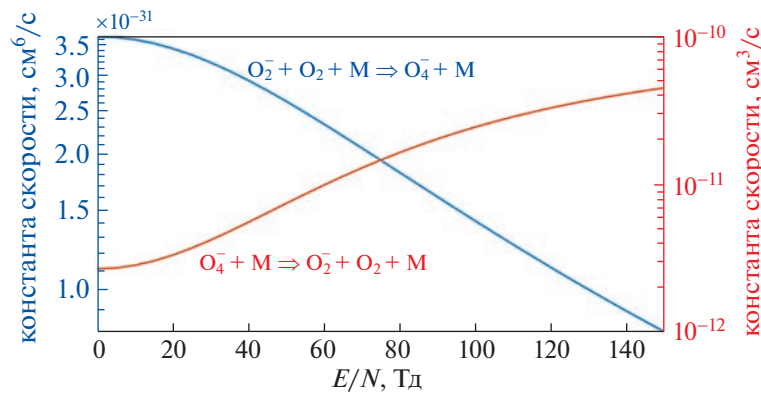


Рис. 3. Константы скорости образования и разрушения ионов O_4^- в тройных процессах (2) в зависимости от приведенного электрического поля E/N . Расчеты в пределе низкого давления при $T = 288$ К.

шением между массами иона и молекулы H_2O . Таким образом, энергия нагрева иона в электрическом поле лишь частично может быть “использована” в ионно-молекулярных реакциях.

На рис. 2 представлены вычисленные константы скорости образования ионов $O_2^-(H_2O)_k$ в реакции (18) в зависимости от приведенного электрического поля E/N . Аналогичные данные для константы скорости образования ионов O_4^- приведены на рис. 3. Расчеты выполнены в пределе низкого давления при $T = 288$ К. Из расчетов следует, что скорость образования ионов существенно снижается с ростом поля, причем эффект гораздо более выражен для гидратированных ионов $O_2^-(H_2O)_k$.

Из рис. 2 также следует немонотонная зависимость констант скорости образования ионов $O_2^-(H_2O)_k$ в пределе нулевого поля от k : константа для $k = 2$ больше константы для $k = 1$, но при $k > 2$ эти константы уменьшаются с ростом k . Эти данные в пределе нулевого поля взяты для $k = 1-3$ из экспериментов [42, 43], а для $k = 4$ и 5 – из оценок [44]. Следует заметить, что точность измерения скоростей образования ионов $O_2^-(H_2O)_k$ невелика, и разброс между данными из разных работ достигает 50% [43]. Поэтому вопрос о существовании этой немонотонной зависимости остается открытым. Возможно, ее присутствие на рис. 2 связано просто с недостаточно точными измерениями скоростей гидратации ионов.

Константы скорости разрушения ионов O_4^- и $O_2^-(H_2O)_k$ ($k = 1-3$) в зависимости от E/N приведены, соответственно, на рис. 3 и 4. Аналогичные величины для ионов $O_2^-(H_2O)_4$ и $O_2^-(H_2O)_5$ значительно меньше величин, приведенных на рис. 3 и 4. Скорости разрушения кластерных ионов растут

с увеличением поля и в случае гидратированных ионов проходят через максимум. Для этих ионов скорость роста констант разрушения с увеличением поля значительно больше, чем для ионов O_4^- .

На рис. 5 приведена зависимость констант скорости образования ионов $O_2^-(H_2O)_k$ от давления газа в отсутствие электрического поля при $T = 288$ К. Влияние давления здесь наиболее выражено, когда константы скорости образования кластерных ионов максимальны. Это имеет место для ионов $O_2^-(H_2O)_k$, $CO_3^-(H_2O)_k$ и $CO_4^-(H_2O)_k$ без электрического поля, а для ионов O_4^- этот эффект мал при давлениях порядка и меньше атмосферного, поскольку константа скорости образования этих ионов невелика. Из рис. 5 следует, что при вычислении констант скорости образования и разрушения ионов $O_2^-(H_2O)_k$ в условиях грозового

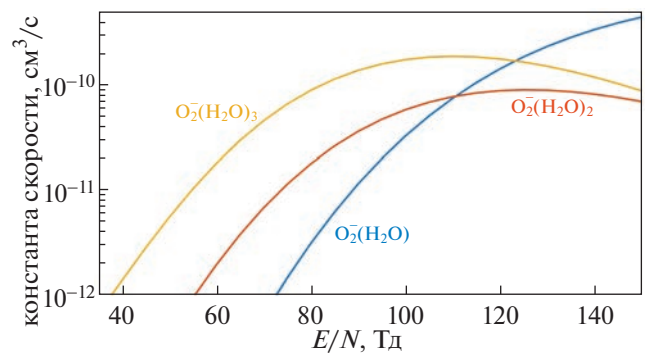


Рис. 4. Константы скорости разрушения ионов $O_2^-(H_2O)_k$ в процессах (11) в зависимости от приведенного электрического поля E/N . Расчеты для воздуха в пределе низкого давления при $T = 288$ К.

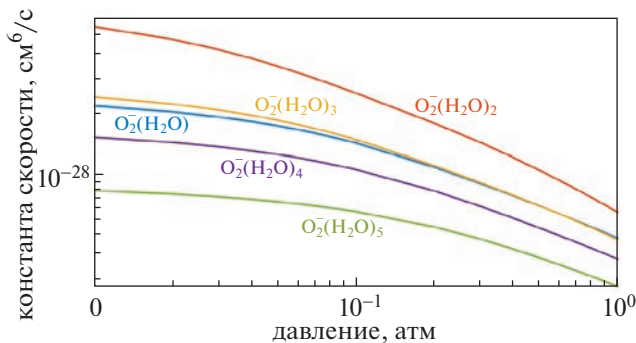


Рис. 5. Константы скорости образования ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ в зависимости от давления воздуха. Расчеты для воздуха в отсутствие электрического поля при $T = 288 \text{ K}$.

облака необходимо учитывать эффект давления газа, который может приводить к уменьшению скоростей реакций до нескольких раз. Аналогичный эффект имеет место и в отношении скорости образования и разрушения ионов $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{CO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_k$.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ БЕССТРИМЕРНОЙ КОРОНЕ ОКОЛО ГИДРОМЕТЕОРА

При численном моделировании предполагалось, что около находящегося в грозовом облаке сферического гидрометеора зажигается бесстримерная отрицательная корона. Для гидрометеора и коронного разряда выбраны следующие типичные параметры [45]: радиус гидрометеора $r_0 = 4 \text{ мм}$, электрический ток короны $I = 1 \text{ мкА}$, а время поддержания короны $\tau = 10^{-4} \text{ с}$. При переходе из ионизационной зоны короны в дрейфовую электроны в воздухе прилипают в процессах (1) к молекулам O_2 с образованием ионов O_2^- , которые продолжают дрейфовать от центра гидрометеора, вступая в различные ионно-молекулярные реакции. В результате со временем меняется сорт отрицательных ионов. По прошествии времени $T_{\text{imp}} = 10^{-3} \text{ с}$ накладывается прямоугольный импульс сильного электрического поля, которое нагревает ионы и меняет скорости ионно-молекулярных реакций. В результате в области вокруг гидрометеора меняется состав отрицательных ионов, и при развале ионов могут освободиться электроны. Расчеты выполнены для разных полей и высот с целью определить минимальные поля, при которых возможно освобождение электронов. При этом учтено изменение с высотой давления, полной концентрации ней-

тральных частиц и температуры воздуха [46], а также концентрации малых составляющих (H_2O [46], CO_2 [47], O [48], O_3 [49], NO [47], NO_2 [50], N_2O [51]), которые могут повлиять на ионный состав. Во всех расчетах использовано нульмерное приближение, в котором пренебрегалось неоднородностями в пространстве.

Оценки показывают, что в рассматриваемых условиях концентрация ионов оказывается в диапазоне 10^6 – 10^7 см^{-3} . Для определенности положим ее равной 10^7 см^{-3} . В модели однородной среды и в отсутствие объемных процессов гибели отрицательных ионов (ион-ионная рекомбинация, даже при наличии положительных ионов, не успевает на данных временах происходить, а отлипание электронов в отсутствие электрического поля не важно) полная концентрация ионов остается постоянной.

На рис. 6 приведена динамика изменения состава отрицательных ионов в отсутствие электрического поля на высотах $h = 6$ и 9 км , на которых полная концентрация нейтральных частиц невозмущенной атмосферы равна, соответственно, $N = 1.37 \times 10^{19}$ и $9.72 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для сравнения приведены результаты расчета и для $h = 0$. При всех h на временах от 10^{-10} до 10^{-7} с происходит гидратация ионов O_2^- с образованием в конце концов ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$. С ростом высоты до 9 км этот переход в несколько раз по времени замедляется из-за снижения концентрации нейтральных частиц воздуха, что наиболее важно для тройных процессов гидратации ионов. Концентрации других ионов в процессе перехода достигают не более нескольких процентов и на больших временах существенно уменьшаются. Гидратация ионов должна приводить к увеличению энергии связи электронов в ионах и, следовательно, к уменьшению вероятности отрыва электронов от ионов при наложении электрического поля.

Чтобы определить электрическое поле, необходимое для отрыва электронов от отрицательных ионов, образованных в дрейфовой зоне бесстримерной короны, были проведены расчеты для разных электрических полей и разных высот. В качестве начального сорта ионов, согласно рис. 6, выбирались ионы $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$. Процессы прямого отрыва электронов от гидратированных ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ ранее не исследовались, в отличие от процесса отрыва электронов от иона O_2^- (см. [52] и указанные там ссылки), имеющих гораздо более низкий (0.44 эВ) энергетический порог. Можно ожидать, что в сильном электрическом поле будет происходить не прямое отлипание электронов от ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$ с одновременной их диссоциацией, а последовательность процессов, обратная последовательности реакций

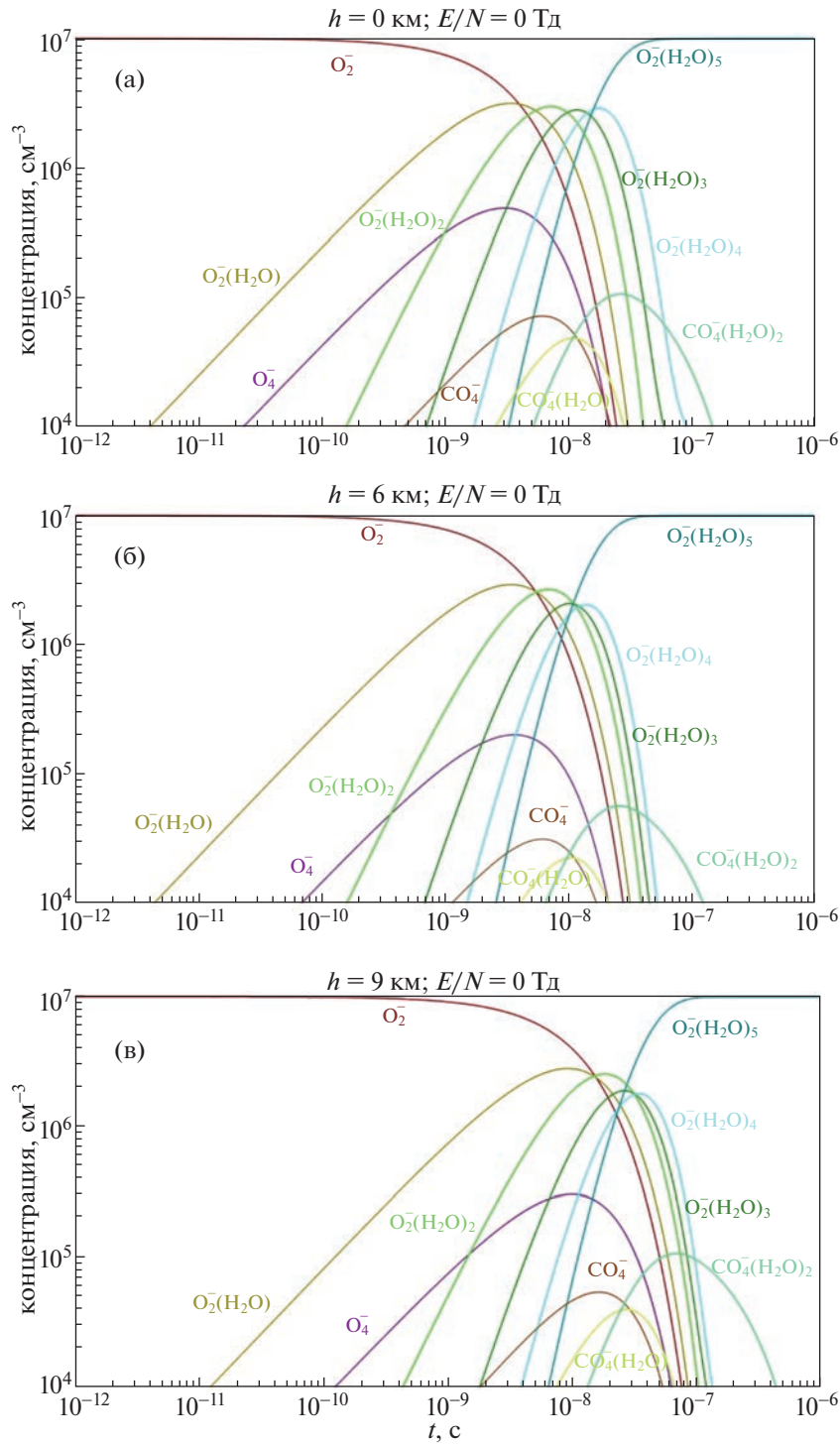


Рис. 6. Динамика изменения концентрации отрицательных ионов в отсутствие электрического поля после образования ионов O_2^- в бесстримерной короне. Расчеты проведены для высот $h = 0$ (а), 6 (б) и 9 км (в).

при образовании ионов $O_2^-(H_2O)_5$ в отсутствие электрического поля. То есть, от ионов $O_2^-(H_2O)_5$ будут последовательно отрываться молекулы H_2O , а потом после образования ионов O_2^- про-

изойдет отлипание электронов от них. (Впервые на такой механизм отрыва электронов от ионов $O_2^-(H_2O)_5$ в сильном электрическом поле было указано в [53].) Именно такая ситуация и модели-

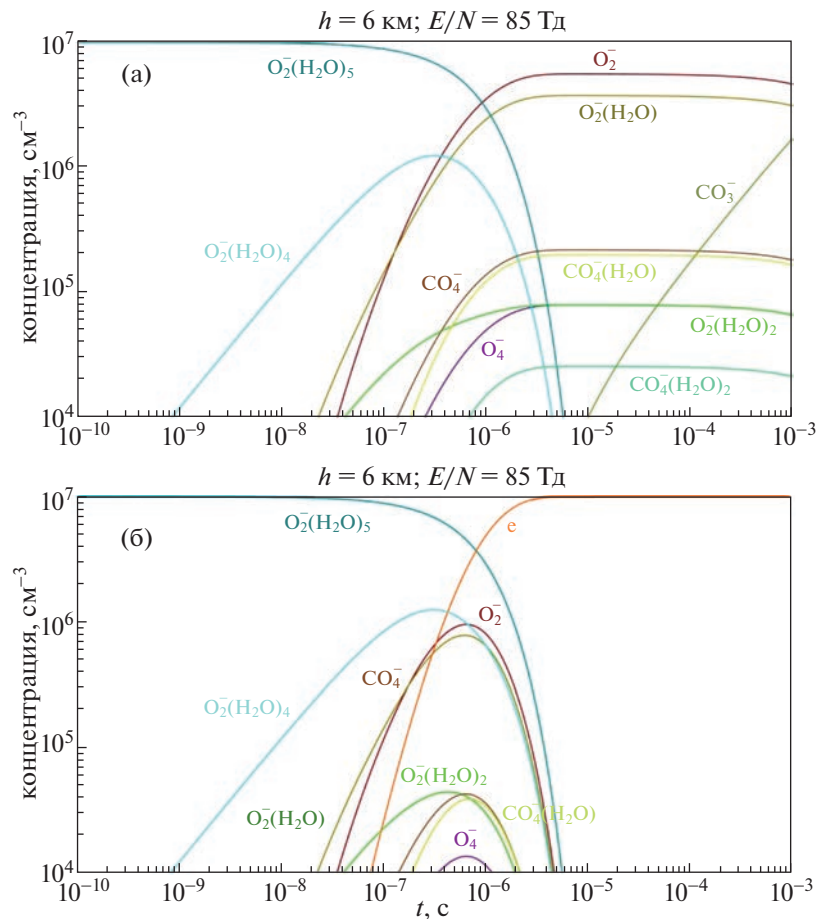


Рис. 7. Эволюция концентрации ионов под действием приведенного электрического поля 85 Тд без учета отлипания электронов от ионов O_2^- (а) и при его учете (б). Расчеты для условий на высоте $h = 6$ км без учета прилипания электронов к O_2 .

ровалась здесь в различных электрических полях. При этом, чтобы проследить за последовательностью развала ионов, вначале расчеты выполнялись без учета отлипания электронов от них и других процессов с участием электронов. Поскольку концентрации всех других сортов отрицательных ионов, кроме $O_2^-(H_2O)_k$, O_4^- и O_2^- , оказались незначительными при рассмотрении случая без электрического поля, то при наложении поля учитывалось влияние электрического поля на скорости реакций только для данных кластерных ионов. Константы скорости образования и разрушения ионов $O_2^-(H_2O)_k$, O_4^- и O_2^- в электрическом поле определялись согласно подходу, изложенному в разделе 3. Для процессов с другими отрицательными ионами влиянием электрического поля пренебрегалось.

Из расчетов следует, что с ростом электрического поля на временах диапазона 10^{-6} – 10^{-5} с происходит переход от ионов $O_2^-(H_2O)_5$ к более

простым ионам $O_2^-(H_2O)_k$ с $k < 5$, причем чем больше электрическое поле, тем проще ионы, образующиеся в результате перехода. На рис. 7а показано, что сравнимые концентрации ионов O_2^- и гидратированных ионов достигаются при 85 Тд. Можно было бы ожидать, что при включении отлипания электронов от ионов O_2^- в этом случае данные ионы распадутся с освобождением электронов, а концентрация гидратированных ионов останется неизменной. Иными словами, для полного распада всех отрицательных ионов следовало бы дальше повышать электрическое поле.

На рис. 7б приведены результаты расчета, аналогичные результатам на рис. 7а, но с учетом отлипания электронов от ионов O_2^- . Для константы этого процесса в зависимости от E/N в воздухе использовались данные моделирования Монте-Карло [52], которые ранее были протестированы на различных экспериментах по измерению скорости отлипания от O_2^- . Результаты расчета с уче-

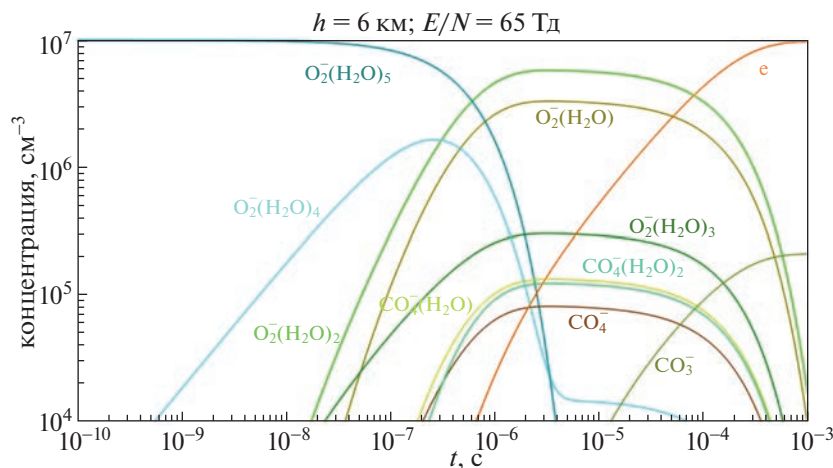


Рис. 8. Эволюция концентрации ионов под действием приведенного электрического поля 65 Тд при учете отлипания электронов от ионов O_2^- . Расчеты для условий на высоте $h = 6$ км без учета прилипания электронов к O_2 .

том отлипания электронов (но без учета их возможного прилипания к молекулам O_2) оказались несколько другими по сравнению с ожиданиями. Из данных на рис. 7б следует, что в рассматриваемых условиях практически все отрицательные ионы, включая гидратированные, разваливаются с образованием свободных электронов на временах в интервале 10^{-6} – 10^{-5} с. Это можно объяснить следующим образом. На указанных временах устанавливается динамическое равновесие между гидратированными ионами $O_2^-(H_2O)_k$ с разными k и ионами O_2^- . С ростом электрического поля это равновесие смещается в сторону более простых ионов вплоть до ионов O_2^- . При включении отлипания электронов от них появляется сток этих ионов. В результате на тех же временах порядка 10^{-6} – 10^{-5} с гидратированные ионы разваливаются, стремясь восполнить убыль ионов O_2^- , что приводит практически к полному распаду всех отрицательных ионов и освобождению электронов уже при $E/N = 85$ Тд. Таким образом, можно ожидать, что для полного распада отрицательных ионов, образованных в результате зажигания бесстримерной короны, к моменту времени $t = 10^{-3}$ с нужны заметно меньшие электрические поля. Из данных, приведенных на рис. 8, следует, что для этого достаточно приложить поле 65 Тд. Этот вывод практически не зависит от высоты.

В выполненных расчетах с электрическим полем специально пренебрегалось прилипанием электронов к молекулам O_2 , чтобы явно показать разрушение отрицательных ионов, образованных при зажигании бесстримерной короны. На рис. 9 приведены результаты, аналогичные представ-

ленным на рис. 8, но с учетом диссоциативного прилипания электронов



и тройного прилипания к O_2 (реакция (1)), константы скорости которых в зависимости от E/N взяты из [38]. Видно, что уже при 65 Тд электроны, образованные при отлипании от отрицательных ионов, при учете реакции (21) превращаются в основном в ионы CO_3^- . Эти ионы образуются в результате конверсии ионов O^- , рожденных в реакции (21), в тройных процессах в ионы O_3^- (реакция (17) в табл. П1 в Приложении) и последующей реакции этих ионов с CO_2 (реакция (60) в табл. П1 в Приложении).

Для отрыва электронов от ионов O_2^- и CO_3^- требуются, видимо, более высокие электрические поля, для определения которых нужны дополнительные исследования с учетом изменения скорости образования и разрушения этих ионов в сильных полях. При наложении импульсов с амплитудами, превышающими критические величины, когда суммарная скорость ионизации молекул и отлипания электронов от отрицательных ионов превышает скорость их прилипания, должно происходить размножение электронов, поскольку процесс (21) будет не важен на фоне быстрой ионизации. При этом могут стать важными электроны, освобождаемые при разрушении ионов O_2^- и $O_2^-(H_2O)_k$. Это произойдет либо в полях, достигающих величин, при которых разваливаются ионы O_3^- и CO_3^- , либо при коротком фронте импульса с надкритическими амплитудами, когда электроны, освобожденные из ионов O_2^- и $O_2^-(H_2O)_k$, не успевают прилипнуть к O_2 в процессе (21). При

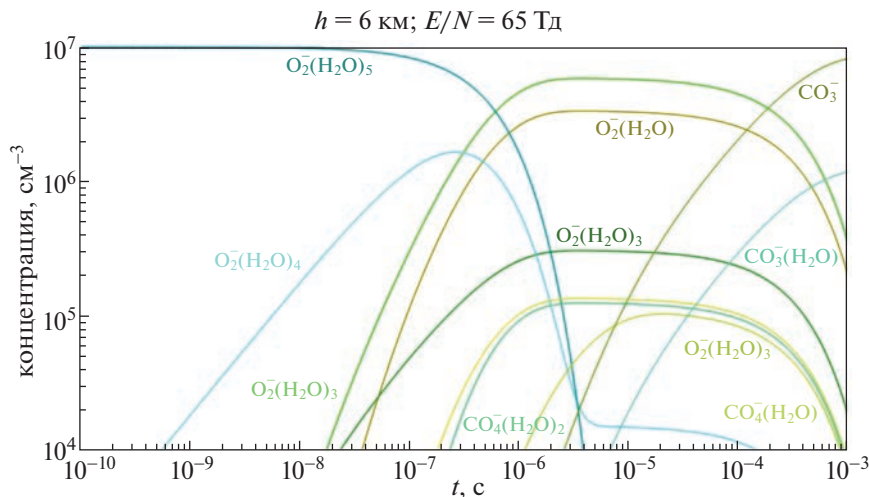


Рис. 9. Эволюция концентрации ионов под действием приведенного электрического поля 65 Тд при учете отлипания электронов от ионов O_2^- и прилипания электронов к O_2^- . Расчеты для условий на высоте $h = 6$ км.

этом размножение электронов в надкритических полях тем эффективнее, чем больше концентрация электронов, освобожденных из ионов O_2^- и $O_2^-(H_2O)_k$, и чем больше время поддержания надкритических электрических полей. Размножение электронов будет заканчиваться образованием отрицательных ионов при покидании электронами зоны сильного поля или при снижении поля ниже критической величины. Важно, что эта величина падает с ростом высоты: согласно расчетам [54] с учетом отрыва электронов от отрицательных ионов и других ионно-молекулярных процессов она снижается до 87 Тд на высоте 11 км.

В данном исследовании использовался модельный прямоугольный импульс электрического поля. В реальности в грозовом облаке это поле создается при столкновении или сближении двух заряженных гидрометеоров. При этом импульс по форме является совсем не прямоугольным, а его амплитуда может быть гораздо больше не только 65 Тд, но и критической величины. То, какие при этом образуются отрицательные ионы, и когда возможен отрыв электронов от них, зависит от многих параметров, в том числе от скорости изменения электрического поля и его величины. Этот вопрос требует дополнительного исследования с учетом влияния электрического поля на скорость ионно-молекулярных процессов и находится вне рамок данной работы.

5. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ

Полученные в данной работе результаты существенно отличаются от оценки [25] электрическо-

го поля, необходимого для отрыва электронов от отрицательных ионов в воздухе. Согласно [25] электрон эффективно отлипает от иона O_2^- только начиная с полей 330 Тд. Из расчетов данной работы следует, что отрыв электронов от более “крепких” ионов $O_2^-(H_2O)_5$, для которых полная энергия диссоциации и отрыва электрона равна 3.5 эВ [35, 55], на временах ~ 1 мкс происходит уже в полях 65 Тд. Такое различие объясняется следующими причинами. Во-первых, распад ионов $(H_2O)_5$ происходит последовательно в несколько стадий, на каждой из которых требуется энергия иона не более 0.8 эВ [35]. Характерное время каждой стадии мало, на порядки величины меньше изучаемого интервала длиной 1 мс. Во-вторых, в [25] предполагалось, что для эффективного отрыва электронов от отрицательных ионов их средняя энергия в электрическом поле должна быть сравнима с энергией связи внешнего электрона в отрицательном ионе. На самом деле эффективный отрыв происходит при гораздо меньших средних энергиях, по аналогии с ионизацией в равновесной плазме, в которой концентрации заряженных и нейтральных частиц становятся сравнимыми уже при нагреве газа до температур, на порядок величины меньше потенциала ионизации нейтральных частиц [56].

В проведенных расчетах учитывалось влияние на состав отрицательных ионов малых нейтральных компонентов, присутствующих в невозмущенной атмосфере. В то же время могут оказаться важными не только эти нейтральные примеси, но и те, которые нарабатываются во время разряда. Этот эффект для стримерного разряда в воздухе атмосферного давления был продемонстрирован,

например, в [26] для молекул O_3 и NO . В этом отношении случай бесстримерной короны принципиально отличается от случая стримерного разряда. В стримерном разряде наработка нейтральных активных частиц (прежде всего — атомов O и N) происходит в области сильного поля в головке стримера, и потом эти частицы оказываются в канале стримера, где и происходит образование отрицательных ионов. Здесь на состав ионов могут влиять нейтральные компоненты типа O_3 и NO , образованные из атомов O и N . В бесстримерной отрицательной короне в воздухе области наработки атомов и отрицательных ионов разнесены в пространстве: атомы рождаются в ионизационной зоне короны, где поле сильное, а основные отрицательные ионы рождаются в дрейфовой зоне, где оно слабое. Поэтому наработанные в бесстримерной короне нейтральные компоненты не должны прямо влиять на состав отрицательных ионов.

Можно представить ситуацию, когда за счет конвективных потоков происходит вынос образованных в ионизационной зоне нейтральных компонентов в дрейфовую область. Оценим из энергетических соображений, какая при этом должна получиться концентрация O_3 и NO , считая, что эти молекулы равномерно распределены в области, занимаемой отрицательными ионами. Для оценок гидрометеор радиусом $r_0 = 4$ мм уподобим сферическому электроду того же радиуса, к которому мгновенно подведено напряжение, необходимое для зажигания бесстримерной короны. Считаем, что облако ионов, инжектированных коронным разрядом в воздух, расширяется в радиальном направлении при сохранении сферической формы фронта объемного заряда. При этом, естественно, разряд развивается в нестационарном режиме. Согласно эмпирической формуле, приведенной в [57] для порогового электрического поля вблизи коронирующей поверхности электрода в воздухе, это поле при нормальных условиях равно $E_{ign} \approx 52$ кВ/см для $r_0 = 4$ мм и приблизительно пропорционально концентрации нейтральных частиц N . Для высот $h = 6–11$ км получаем $E_{ign} \approx 20–28$ кВ/см. Для его создания напряжение на сферическом электроде должно быть на уровне $U \sim E_{ign} r_0 \sim 10$ кВ. При токе $I \sim 10^{-6}$ А и времени разряда $\tau \sim 10^{-4}$ с энерговклад в разряд составляет $\sim U I \tau \sim 6 \times 10^{12}$ эВ. Как следует из расчетов [58], энергия, необходимая для генерации одной молекулы O_3 в бесстримерной отрицательной короне, оказывается не меньше 50 эВ. Тогда для полного количества наработанных в короне молекул O_3 получаем оценку $\sim 10^{11}$ частиц. Молекулы O_3 и NO образуются в результате диссоциации молекул O_2 и N_2 соответственно. Из численного моделирования [59] положительного стримера следует, что эффективность диссоциа-

ции N_2 в стримерном разряде примерно на порядок величины меньше, чем эффективность диссоциации O_2 . Энергия диссоциации N_2 примерно в два раза больше энергии диссоциации O_2 , а электрическое поле в головке стримера больше электрического поля в ионизационной зоне бесстримерной короны. Поэтому можно ожидать, что отношение эффективности наработки NO к эффективности наработки O_3 будет меньше в бесстримерной короне по сравнению со стримерным разрядом. Тогда оценка сверху на наработку полного количества молекул NO в рассматриваемых условиях будет $\sim 10^{10}$ частиц.

Оценим объем, в котором должны распределиться наработанные молекулы O_3 и NO . Радиус сферического ионного облака, расширяющегося от сферического электрода в условиях бесстримерной короны, можно оценить по формуле [60]

$$r_f = \sqrt[3]{r_0^3 + 3\mu \left(r_0^2 E_{ign} t + \frac{I t^2}{8\pi\epsilon_0} \right)}, \quad (22)$$

где μ — подвижность ионов, t — текущее время, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Полагая для подвижности ионов типичную величину $\mu = 2.5$ см²/(В · с) при нормальных условиях (и учитывая зависимость $\mu \sim 1/N$), $r_0 = 4$ мм, $E_{ign} \approx 28$ кВ/см, $t = \tau \sim 10^{-4}$ с, получаем $r_f \approx 1.9$ см и объем ионного облака $V \approx 4\pi r_f^3/3 \approx 26$ см³. В этом случае концентрация наработанных в короне молекул O_3 , распределенных по ионному облаку, оказывается равной $\sim 4 \times 10^9$ см⁻³, что на два порядка величины меньше фоновой концентрации O_3 в невозмущенной атмосфере на высотах 6–9 км [49]. Аналогичная величина для наработанных в разряде молекул NO получается равной $\sim 4 \times 10^8$ см⁻³, что близко к фоновой концентрации NO в невозмущенной атмосфере на данных высотах [47]. Таким образом, как показывают оценки, наработка в ионизационной зоне атомов O и N , приводящая к образованию O_3 и NO , не влияет на результаты данной работы даже при наличии механизма выноса образованных в ионизационной зоне молекул O_3 и NO в дрейфовую область.

Одно из главных приближений в данной работе, которое было предложено ранее в [34] для описания кинетики положительных гидратированных ионов, состоит в том, что зависимость констант скорости k_0 образования ионов $O_2^-(H_2O)_k$ (в пределе низких давлений) от эффективной температуры реакции T_{eff} полагалась той же, что и от газовой температуры T при равновесном нагреве как ионов, так и молекул. Зависимость констант от T бралась той же, что и для ионов $H_3O^+(H_2O)_k$. Для этих ионов она очень

сильная — степенная с показателем степени от $n = 4$ для $k = 1$ до $n = 15.3$ для $k = 5$ [34] (см. табл. 1). В отношении ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ есть измерения констант скорости их образования (в пределе низких давлений) и в неравновесных условиях, когда в приложенном электрическом поле нагреваются только ионы, а нейтральный газ остается холодным [61]. Численная обработка этих экспериментов показала [62, 63], что при нагреве только ионов показатели степени в зависимости $k_0(T_{\text{eff}})$ оказываются по модулю в несколько раз меньше: для иона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ было получено $n = 2.2$ вместо $n = 7.5$ в равновесных условиях, а для иона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ было получено $n = 3.0$ вместо $n = 8.1$ в равновесных условиях. Таким образом, использованное в данной работе приближение приводит при нагреве ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ в электрическом поле к значительному занижению констант скорости их образования. Такое же занижение скорости получается и для обратных процессов разрушения этих ионов, поскольку константы скорости разрушения ионов находятся по константам скорости их образования (соотношение (11)). Для оценки этого занижения для всех рассматриваемых ионов данных недостаточно. Но это приближение не должно прямо сказываться на конечных выводах данной работы, поскольку динамическое равновесие между ионами $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{k-1}$ и $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ определяется отношением констант скорости образования и разрушения ионов. При одновременном занижении скоростей образования и разрушения ионов в одинаковое число раз соотношения между квазистационарными концентрациями ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{k-1}$ и $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ должно оставаться неизменным. Изменяется только время выхода на квазистационарное состояние. Занижение констант скорости для гидратированных ионов приводит к завышению времени установления квазистационарных значений концентраций. То есть, в реальности получаемые в работе квазистационарные распределения между разными ионами должны достигаться несколько быстрее.

В данной работе не рассматривались ионы $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ с $k > 5$, хотя такие ионы известны, и в некоторых кинетических моделях они присутствуют [28]. С одной стороны, данных по скоростям их образования и разрушения практически нет. В кинетических расчетах обычно для таких величин используются грубые оценки. Следует заметить, что с ростом числа молекул H_2O в гидратированных ионах энергия их диссоциации (относительно отщепления одной молекулы H_2O) уменьшается [35]. Поэтому в сильном электрическом поле они должны быстрее разваливаться, и

учет таких ионов не должен изменить главные выводы данной работы.

6. ВЫВОДЫ

В работе построена кинетическая схема и определены константы скорости образования и гибели отрицательных ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ и O_4^- в зависимости от приведенного электрического поля, давления и температуры на воздухе. С использованием этих констант скорости проведены расчеты для различных высот в условиях грозового облака как в отсутствие электрического поля (модель дрейфовой зоны бесстримерной отрицательной короны около гидрометеора), так и при его наличии. Расчеты без электрического поля показали, что в хорошем приближении эволюцию отрицательных ионов, образованных в бесстримерной отрицательной короне около гидрометеоров в грозовом облаке, можно описывать только с учетом ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$, O_4^- и O_2^- . Последующие расчеты при наложении электрического поля позволили определить его величины, при которых возможен отрыв электронов от этих отрицательных ионов на временах, типичных для процессов в грозовом облаке.

Из полученных результатов следует, что в рассматриваемых условиях доминирующие отрицательные ионы, образованные в бесстримерной отрицательной короне около гидрометеора в грозовом облаке, меняются в последовательности $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \dots \rightarrow \text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$ за счет последовательного присоединения молекул H_2O к иону. При наложении сильного электрического поля электроны освобождаются не за счет прямого отрыва от иона $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$, для чего нужна энергия ≈ 4 эВ, а многоступенчато в последовательности, обратной той, что наблюдалась в отсутствие поля: гидратированные ионы $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$ по очереди теряли молекулы H_2O , и в конце концов получались слабосвязанные ионы O_2^- , от которых происходил отрыв электронов.

Если приложенное электрическое поле меньше критического, то в результате диссоциативного прилипания вновь образованных электронов к молекулам O_2 происходит цепочка ионно-молекулярных реакций, приводящая к образованию ионов O_3^- и CO_3^- . Для отрыва электронов от этих ионов требуются, видимо, более высокие электрические поля, чем для разрушения ионов O_2^- и $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_k$. Но при наложении импульсов с резким фронтом и амплитудами, превышающими критические величины (и, быть может, поля, при которых уже становится возможен отрыв электронов

от ионов O_3^- и CO_3^-), диссоциативное прилипание становится неважным. В результате должно осуществляться размножение электронов, заканчивающееся образованием отрицательных ионов при покидании электронами зоны сильного поля. Это размножение будет тем более эффективным, чем больше концентрация электронов, освобожденных из ионов O_2^- и $O_2^-(H_2O)_k$, и чем больше время поддержания надкритических электрических полей. Таким образом, в грозовом облаке может происходить описанный в [10, 11, 15] процесс роста ионной концентрации в результате се-

рии коронных разрядов при столкновении или сближении гидрометеоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23-11-00245.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В выражениях для констант скорости температура T дана в градусах Кельвина, а приведенное электрическое поле E/N дано в Таунсендах ($1 \text{ Тд} = 10^{-17} \text{ В см}^2$). Константы скорости тройных реакций образования кластерных ионов и обрат-

Таблица 2. Список используемых в модели реакций и их константы скорости

№	Реакция	Константа, $\text{см}^3/\text{с}$ или $\text{см}^6/\text{с}$ (*)	Источник
Реакции преобразования отрицательных ионов			
1	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	4.0×10^{-10}	[35, 38, 64]
2	$O_2^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_2$	8.0×10^{-10}	[35, 38, 64]
3	$O_2^- + O_2 + M \rightarrow O_4^- + M$	$3.5 \times 10^{-31} (300/T) (*)$	[35, 38, 64]
4	$O_4^- + M \rightarrow O_2^- + O_2 + M$	$10^{-10} \exp(-1044/T)$	[35, 38, 64]
5	$O_4^- + NO \rightarrow NO_3^- + O_2$	2.5×10^{-10}	[35, 38, 64]
6	$O_4^- + O \rightarrow O_3^- + O_2$	4.0×10^{-10}	[35, 38, 64]
7	$O_3^- + NO \rightarrow NO_3^- + O$	1.0×10^{-11}	[35, 38, 64]
8	$O_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + O_2$	2.6×10^{-12}	[35, 38, 64]
9	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$	7.0×10^{-10}	[35, 38, 64]
10	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	2.0×10^{-11}	[35, 38, 64]
11	$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	1.8×10^{-11}	[35, 38, 64]
12	$NO_2^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + NO$	4.0×10^{-12}	[35, 38, 64]
13	$NO_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + NO_2$	3.0×10^{-15}	[35, 38, 64]
14	$O_2^- + CO_2 + M \rightarrow CO_4^- + M$	$3.0 \times 10^{-29} (300 / T) (*)$	[34, 35]
15	$CO_4^- + M \rightarrow O_2^- + CO_2 + M$	4.0×10^{-19}	Оценка по формуле (4.30) из [35]
16	$O^- + O_2 \rightarrow O + O_2^-$	$2.7 \times 10^{-11} \times \exp(-(290/(100 + E/N))^{2.9})$	[65]
17	$O^- + O_2 + M \rightarrow O_3^- + M$	$1.1 \times 10^{-30} (300/T) (*)$	[38]
18	$O^- + NO + M \rightarrow NO_2^- + M$	$1.0 \times 10^{-29} (*)$	[38]
19	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	3.3×10^{-10}	[38]
20	$O_2^- + N_2O \rightarrow O_3^- + N_2$	1.0×10^{-12}	[38]
21	$O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	5.3×10^{-10}	[38]
22	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O$	1.2×10^{-9}	[38]

Таблица 2. Продолжение

№	Реакция	Константа, см ³ /с или см ⁶ /с (*)	Источник
23	$O^- + N_2O \rightarrow NO^- + NO$	2.0×10^{-10}	[38]
24	$NO^- + O_2 \rightarrow O_2^- + NO$	5.0×10^{-10}	[38]
25	$NO^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + NO$	7.4×10^{-16}	[38]
26	$NO^- + N_2O \rightarrow NO_2^- + N_2$	2.8×10^{-14}	[38]
27	$O_4^- + O \rightarrow O^- + O_2 + O_2$	3.0×10^{-10}	[38]
28	$O_2^- + H_2O + M \rightarrow O_2^-(H_2O) + M$	$2.2 \times 10^{-28} (*)$	[42, 43]
29	$O_2^-(H_2O) + M \rightarrow O_2^- + H_2O + M$	5.3×10^{-18}	Оценка по формулам (11), (12)
30	$O_2^-(H_2O) + H_2O + M \rightarrow O_2^-(H_2O)_2 + M$	$5.4 \times 10^{-28} (*)$	[42]
31	$O_2^-(H_2O)_2 + M \rightarrow O_2^-(H_2O) + H_2O + M$	1.1×10^{-14}	[42]
32	$O_2^-(H_2O)_2 + H_2O + M \rightarrow O_2^-(H_2O)_3 + M$	$2.1 \times 10^{-28} (*)$	[42, 44]
33	$O_2^-(H_2O)_3 + M \rightarrow O_2^-(H_2O)_2 + H_2O + M$	3.0×10^{-13}	[44]
34	$O_2^-(H_2O)_3 + H_2O + M \rightarrow O_2^-(H_2O)_4 + M$	$1.0 \times 10^{-28} (*)$	[44]
35	$O_2^-(H_2O)_4 + M \rightarrow O_2^-(H_2O)_3 + H_2O + M$	1.2×10^{-12}	[44]
36	$O_2^-(H_2O)_4 + H_2O + M \rightarrow O_2^-(H_2O)_5 + M$	$5.0 \times 10^{-29} (*)$	[44]
37	$O_2^-(H_2O)_5 + M \rightarrow O_2^-(H_2O)_4 + H_2O + M$	4.5×10^{-12}	[44]
38	$O_4^- + H_2O \rightarrow O_2^-(H_2O) + O_2$	1.5×10^{-9}	[42]
39	$O_2^-(H_2O) + CO_2 \rightarrow CO_4^- + H_2O$	5.8×10^{-10}	[35, 44]
40	$CO_4^- + H_2O \rightarrow O_2^-(H_2O) + CO_2$	2.5×10^{-10}	[43, 44]
41	$O_2^-(H_2O)_2 + CO_2 \rightarrow CO_4^-(H_2O) + H_2O$	6.6×10^{-12}	[44]
42	$CO_4^-(H_2O) + H_2O \rightarrow O_2^-(H_2O)_2 + CO_2$	1.0×10^{-10}	[44]
43	$O_2^-(H_2O)_3 + CO_2 \rightarrow CO_4^-(H_2O)_2 + H_2O$	1.0×10^{-14}	[44]
44	$CO_4^- + H_2O + M \rightarrow CO_4^-(H_2O) + M$	$1.0 \times 10^{-28} (*)$	[44]
45	$CO_4^-(H_2O) + M \rightarrow CO_4^- + H_2O + M$	1.0×10^{-13}	Оценка по формулам (11), (12)
46	$CO_4^-(H_2O) + H_2O + M \rightarrow CO_4^-(H_2O)_2 + M$	$1.0 \times 10^{-28} (*)$	[44]
47	$CO_4^-(H_2O)_2 + M \rightarrow CO_4^-(H_2O) + H_2O + M$	1.0×10^{-13}	[44]
48	$CO_4^-(H_2O)_2 + H_2O \rightarrow O_2^-(H_2O)_3 + CO_2$	1.0×10^{-10}	[44]
49	$CO_4^- + O_3 \rightarrow O_3^- + CO_2 + O_2$	1.3×10^{-10}	[43]
50	$CO_4^-(H_2O)_n + O_3 \rightarrow O_3^-(H_2O)_n + CO_2 + O_2$	1.0×10^{-10}	[26]
51	$O_2^-(H_2O) + O_3 \rightarrow O_3^- + H_2O + O_2$	2.3×10^{-10}	[43]
52	$O_2^-(H_2O)_2 + O_3 \rightarrow O_3^-(H_2O) + H_2O + O_2$	2.6×10^{-10}	[43]

Таблица 2. Продолжение

№	Реакция	Константа, см ³ /с или см ⁶ /с (*)	Источник
53	$O_2^-(H_2O)_3 + O_3 \rightarrow O_3^-(H_2O)_2 + H_2O + O_2$	2.0×10^{-10}	[26]
54	$O_2^-(H_2O)_4 + O_3 \rightarrow O_3^-(H_2O)_3 + H_2O + O_2$	1.0×10^{-10}	[26]
55	$O_3^- + H_2O + O_2 \rightarrow O_3^-(H_2O) + O_2$	2.7×10^{-28} (*)	[43]
56	$O_3^-(H_2O) + H_2O + O_2 \rightarrow O_3^-(H_2O)_2 + O_2$	1.0×10^{-28} (*)	[44]
57	$O_3^-(H_2O)_2 + O_2 \rightarrow O_3^-(H_2O) + H_2O + O_2$	7.0×10^{-14}	[44]
58	$O_3^-(H_2O)_2 + H_2O + O_2 \rightarrow O_3^-(H_2O)_3 + O_2$	1.0×10^{-28} (*)	[44]
59	$O_3^-(H_2O)_3 + O_2 \rightarrow O_3^-(H_2O)_2 + H_2O + O_2$	1.0×10^{-12}	[44]
60	$O_3^- + CO_2 \rightarrow CO_3^- + O_2$	5.5×10^{-10}	[43]
61	$O_3^-(H_2O) + CO_2 \rightarrow CO_3^- + O_2 + H_2O$	3.5×10^{-10}	[43]
62	$O_3^-(H_2O)_2 + CO_2 \rightarrow CO_3^-(H_2O) + O_2 + H_2O$	1.0×10^{-10}	[43]
63	$O_3^-(H_2O)_3 + CO_2 \rightarrow CO_3^-(H_2O)_2 + O_2 + H_2O$	5.0×10^{-11}	[44]
64	$CO_3^- + H_2O + M \rightarrow CO_3^-(H_2O) + M$	1.0×10^{-28} (*)	[43]
65	$CO_3^-(H_2O) + M \rightarrow CO_3^- + H_2O + M$	3.5×10^{-14}	[44]
66	$CO_3^-(H_2O) + H_2O + M \rightarrow CO_3^-(H_2O)_2 + M$	1.0×10^{-28} (*)	[43]
67	$CO_3^-(H_2O)_2 + M \rightarrow CO_3^-(H_2O) + H_2O + M$	1.75×10^{-12}	[44]
68	$CO_3^-(H_2O)_2 + H_2O + M \rightarrow CO_3^-(H_2O)_3 + M$	1.0×10^{-28} (*)	[44]
69	$CO_3^-(H_2O)_3 + M \rightarrow CO_3^-(H_2O)_2 + H_2O + M$	5.0×10^{-12}	[44]
70	$CO_3^-(H_2O) + NO \rightarrow NO_2^- + H_2O + CO_2$	1.8×10^{-11}	[43]
71	$CO_3^-(H_2O) + NO_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + CO_2$	1.5×10^{-10}	[43]
72	$O_2^-(H_2O) + NO \rightarrow NO_3^- + H_2O$	3.1×10^{-10}	[35]
73	$O_2^-(H_2O)_2 + NO \rightarrow NO_3^-(H_2O) + H_2O + O_2$	3.0×10^{-10}	[35]
74	$O_2^-(H_2O)_3 + NO \rightarrow NO_3^-(H_2O)_2 + H_2O + O_2$	1.5×10^{-10}	[35, 43]
75	$O_2^-(H_2O)_4 + NO \rightarrow NO_3^-(H_2O)_3 + H_2O + O_2$	1.2×10^{-10}	[35]
76	$O_2^-(H_2O)_5 + NO \rightarrow NO_3^-(H_2O)_4 + H_2O + O_2$	1.2×10^{-10}	[35]
77	$O_2^-(H_2O)_n + NO_2 \rightarrow NO_2^-(H_2O)_{n-1} + H_2O + O_2$	9.0×10^{-10}	[43]
78	$NO_3^- + H_2O + O_2 \rightarrow NO_3^-(H_2O) + O_2$	7.5×10^{-29} (*)	[66]
79	$NO_3^-(H_2O) + O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + O_2$	1.4×10^{-14}	[66]
80	$NO_3^-(H_2O) + H_2O + M \rightarrow NO_3^-(H_2O)_2 + M$	4.0×10^{-29} (*)	[26]
81	$NO_3^-(H_2O)_2 + M \rightarrow NO_3^-(H_2O) + H_2O + M$	1.6×10^{-13}	[26]
82	$NO_3^-(H_2O)_2 + H_2O + M \rightarrow NO_3^-(H_2O)_3 + M$	3.0×10^{-29} (*)	[26]
83	$NO_3^-(H_2O)_3 + M \rightarrow NO_3^-(H_2O)_2 + H_2O + M$	1.1×10^{-12}	[26]

Таблица 2. Окончание

№	Реакция	Константа, см ³ /с или см ⁶ /с (*)	Источник
Реакции отрыва электронов от отрицательных ионов			
84	$O^- + N_2 \rightarrow e + N_2O$	$3.8 \times 10^{-12} \exp(-(90/E/N)^{1.2})$	[65]
85	$O^- + O_2 \rightarrow e + O + O_2$	$6.0 \times 10^{-12} \exp(-(290/(E/N + 90))^{2.9})$	[65]
86	$O^- + O_2 \rightarrow e + O_3$	5.0×10^{-15}	[38]
87	$O^- + O \rightarrow e + O_2$	5.0×10^{-10}	[38]
88	$O^- + NO \rightarrow e + NO_2$	2.6×10^{-10}	[38]
89	$O_2^- + O_2 \rightarrow e + O_2 + O_2$	$4.5 \times 10^{-11} \exp(-(180/(E/N + 20))^2)$	[65]
90	$O_2^- + O \rightarrow e + O_3$	1.5×10^{-10}	[38]
91	$O_3^- + O \rightarrow e + O_2 + O_2$	3.0×10^{-10}	[38]
92	$NO_2^- + O \rightarrow e + NO_3$	1.0×10^{-12}	[38]

ных процессов даны при нулевом электрическом поле в пределе низких давлений. Кроме того, в большинстве случаев информация по константам скорости этих процессов известна только для $M = O_2$. В данной работе предполагается, что скорости этих процессов для $M = O_2$ и $M = N_2$ совпадают, поскольку серьезных физических причин для их сильного различия нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rakov V.A., Uman M.A. Lightning: physics and effects. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
2. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Физика молнии и молниезащиты. М.: Физматлит, 2001.
3. Dwyer J.R., Uman M.A. // Phys. Rep. 2014. V. 534. P. 147.
4. Crabb J.A., Latham J. // Q. J. R. Meteorol. Soc. 1974. V. 100. P. 191.
5. Griffiths R.F., Phelps C.T. // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. P. 3671.
6. Gurevich A.V., Milikh G.M., Roussel-Dupre R. // Phys. Lett. A. 1992. V. 165. P. 463.
7. Gurevich A.V., Zybin K.P., Roussel-Dupre R.A. // Phys. Lett. A. 1999. V. 254. P. 79.
8. Гуревич А.В., Зыбин К.П. // УФН. 2001. Т. 171. С. 1177.
9. Dwyer J.R. // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. P. L20808.
10. Иудин Д.И. // Изв. вузов. Радиофиз. 2017. Т. 60. С. 418.
11. Iudin D.I., Rakov V.A., Syssoev A.A., Bulatov A.A., Hayakawa M. // NPJ Clim. Atmos. Sci. 2019. V. 2. P. 46.
12. Iudin D.I., Rakov V.A., Syssoev A.A., Bulatov A.A., Hayakawa M. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 18016.
13. Иудин Д.И., Сысоев А.А., Раков В.А. // Изв. вузов. Радиофизика. 2021. Т. 64. С. 867.
14. Иудин Д.И., Сысоев А.А., Раков В.А. // Электричество. 2022. № 11. С. 13.
15. Иудин Д.И., Сысоев А.А., Раков В.А. // Электричество. 2022. № 12. С. 13.
16. Иудин Д.И., Сысоев А.А., Раков В.А. // Электричество. 2023. № 1. С. 16.
17. Huertas M.L., Fontan J. // Atmosph. Environment. 1982. V. 16. P. 2527.
18. Ross S.K., Bell A.J. // Int. J. Mass Spectrom. 2002. V. 218. P. L1.
19. Skalny J.D., Mikoviny T., Matejcik S., Mason N.J. // Int. J. Mass Spectrom. 2004. V. 233. P. 317.
20. Nagato K., Kim C.S., Adachi M., Okuyama K. // Aerosol Sci. 2005. V. 36. P. 1036.
21. Nagato K., Matsui Y., Miyata T., Yamauchi T. // Int. J. Mass Spectrom. 2006. V. 248. P. 142.
22. Skalny J.D., Orszagh J., Mason N.J., Rees J.A., Aranda-Gonzalvo Y., Whitmore T.D. // Int. J. Mass Spectrom. 2008. V. 272. P. 12.
23. Allers M., Kirk A.T., Timke B., Erdogan D., Wissdorf W., Benter T., Zimmermann S. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2020. V. 31. P. 1861.
24. Heikes B.G., Treadaway V., McNeill A.S., Silwal I.K.C., O'Sullivan D.W. // Atmos. Meas. Tech. 2018. V. 11. P. 1851.
25. Zhang X., Guo Y., Mirpour S., Li Y., Sun A., Nijdam S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 485202.
26. Понов Н.А. // Физика плазмы. 2010. Т. 36. С. 867.
27. Huertas M.L., Fontan J., Gonzales J. // Atmosph. Environment. 1978. V. 12. P. 2351.
28. Филиппов А.В., Дербенев И.Н., Дятко Н.А., Куркин С.А., Лопанцева Г.Б., Паль А.Ф., Старостин А.Н. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. С. 293.
29. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.
30. Goldman M., Goldman A., Sigmond R.S. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 1353.

31. Zhang J., Adamiak K. // J. Electrostat. 2007. V. 65. P. 459.
32. Yanallah K., Pontiga F. // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. V. 21. P. 045007.
33. Александров Н.Л. // УФН. 1988. Т. 154. С. 177.
34. Sieck L.W., Herron J.T., Green D.S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2000. V. 20. P. 235.
35. Смирнов Б.М. Комплексные ионы. М.: Наука, 1983.
36. Troe J. // Chem Rev. 2003, V. 103. P. 4565.
37. Wannier G.H. // Bell Syst. Tech. J. 1953. V. 32. P. 170.
38. Kossyi I.A., Kostinsky A.Y., Matveyev A.A., Silakov V.P. // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 207.
39. Arshadi M., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1483.
40. Keesee R.G., Castlemann A.W., Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1011.
41. Bork N., Kurten T., Enghoff M.B., Pedersen J.O.P., Mikelsen K.V., Svensmark H. // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 7133.
42. Payzant J.D., Kebarle P. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3482.
43. Fehsenfeld F.C., Ferguson E.E. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3181.
44. Huertas M.L., Fontan J., Gonzalez J. // Atm. Environ. 1979. V. 12. P. 2351.
45. Синькевич А.А., Довгалюк Ю.А. // Изв. вузов. Радиофизика. 2013. Т. LVI. С. 908.
46. Thermopedia. Atmosphere (Physical Properties of). 2021. Available online: <https://www.thermopedia.com/content/570/> (accessed on 5 July 2023).
47. Зуев В.Е., Комаров В.С., Ломакина Н.Я., Михайлов С.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1086.
48. Okabe H. Photochemistry of Small Molecules. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc., 1978.
49. Andrews D.G. An Introduction to Atmospheric Physics. New York, NY, USA: Cambridge Univ. Press, 2010.
50. Melo S.M.L., Farahani E., Strong K., Bassford M.R., Preston K.E., McLinden C.A. // Adv. Space Res. 2004. V. 34. P. 786.
51. Tsai T.R., Rose R.A., Weidmann D., Wysocki G. // Appl. Opt. 2012. V. 51. P. 8779.
52. Ponomarev A.A., Aleksandrov N.L. // Plasma Sources Sci. Technol. 2015. V. 24. P. 035001.
53. Gallimberti I. // J. Phys. (Paris). 1979. V. 40. P. C7.
54. Syssoev A., Iudin D., Iudin F., Klimashov V., Emelyanov A. // Atmosphere. 2021. V. 12. P. 1046.
55. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
56. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. М.: Атомиздат, 1969.
57. Bazelyan E.M., Aleksandrov N.L., Raizer Yu.P., Konchakov A.M. // Atm. Res. 2007. V. 86. P. 126.
58. Naidis G.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 477.
59. Naidis G.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 1214.
60. Bazelyan E.M., Raizer Yu.P., Aleksandrov N.L. // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 024015.
61. Young C.E., Falconer W.E. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 918.
62. Пономарев А.А., Александров Н.Л. // Физика плазмы. 2022. Т. 48. С. 152.
63. Aleksandrov N.L., Bazelyan E.M., Ponomarev A.A., Starikovskiy A.Yu. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. P. 383002.
64. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma kinetics in atmospheric gases. Springer, 2000.
65. Ponomarev A.A., Aleksandrov N.L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020 V. 53 № 5. P. 055203.
66. Payzant J.D., Cunningham A.J., Kebarle P. // Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 2230.