

L'EQUILIBRIO IONICO NELLA BASSA ATMOSFERA E LE TEORIE SULLA RICOMBINAZIONE

BRUNO VITALE

Nella bassa atmosfera, per la continua formazione di ioni da parte degli agenti ionizzanti e la loro contemporanea distruzione per assorbimento e mutua ricombinazione, si stabilirebbe un regime di equilibrio ionico in cui le concentrazioni dei vari tipi di ioni e dei nuclei in sospensione permanerebbero stazionarie, se tali si conservassero oltre alle cause anche tutti i fattori meteorologici che determinano tale equilibrio, quali la temperatura, la pressione, la concentrazione e le dimensioni dei nuclei di condensazione, ecc. In realtà le continue variazioni dei fattori in parola rendono impossibile, o grandemente precario, ogni regime di equilibrio ionico.

L'ipotesi della loro costanza, almeno per intervalli non troppo lunghi di tempo, è d'altra parte essenziale per giungere a relazioni che leghino, in prima approssimazione, le densità ioniche dei vari tipi di ioni presenti nell'atmosfera. Nella determinazione di queste densità e del loro andamento in funzione dei fattori meteorologici risiede l'importanza dello studio dell'equilibrio ionico nella bassa atmosfera, e delle teorie sulla ricombinazione ionica.

I. *Equazioni generali di equilibrio; calcolo dei coefficienti di ricombinazione.* — Nello studio dell'equilibrio ionico verranno usati i seguenti simboli:

n' , n'' , N_p' , N_p'' , N_0 , M : numero per cc, rispettivamente, dei piccoli ioni positivi e negativi, dei grossi ioni positivi e negativi di carica p . e., dei nuclei neutri di condensazione, dei nuclei totali di condensazione ($M = N_0 + \sum_p N_p' + \sum_p N_p''$):

q' , q'' , Q_p' , Q_p'' , Q_0 : numero di ioni dei vari tipi e di nuclei neutri di condensazione, apportati per cc e sec da ogni altra causa che non sia la ricombinazione:

k' , k'' , K' , K'' , D' , D'' : mobilità dei piccoli e grossi ioni dei due segni, e coefficienti di diffusione dei piccoli ioni;

a : raggio dei nuclei di condensazione;
 K : rapporto $k'/D' = k''/D''$.

Nelle ipotesi:

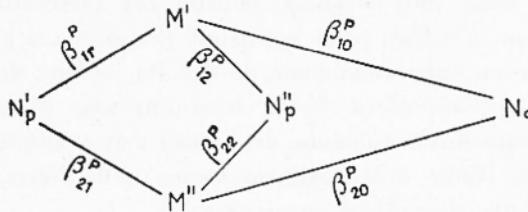
a) che abbia luogo solo il fenomeno di « ricombinazione di volume » (in cui la ricombinazione avviene tra ioni dei due segni distribuiti in modo casuale nello spazio, nel quale è quindi una distribuzione omogenea di cariche);

b) che siano presenti solo piccoli ioni, e grossi ioni anche plurivalenti, mentre gli ioni « intermedi » o di Pollock siano presenti in numero trascurabile;

le equazioni generali di equilibrio si scrivono (7):

$$\begin{aligned}
 q' &= an'n'' + n' (\sum_p \beta_{11}^p N_{p'}' + \sum_p \beta_{12}^p N_{p''}'' + \beta_{10} N_0) \\
 q'' &= an'n'' + n'' (\sum_p \beta_{22}^p N_{p''}'' + \sum_p \beta_{21}^p N_{p'}' + \beta_{20} N_0) \\
 Q_p' &= \beta_{11}^p n' N_{p'}' + \beta_{21}^p n'' N_{p'}' - \beta^{p-1}_{11} n' N_{p-1}' - \beta^{p+1}_{21} n'' N_{p+1}'' \quad (p=1,2,\dots) \\
 Q_p'' &= \beta_{22}^p n'' N_{p''}'' + \beta_{12}^p n' N_{p''}'' - \beta^{p-1}_{22} n'' N_{p-1}'' - \beta^{p+1}_{12} n' N_{p+1}' \quad (p=1,2,\dots) \\
 Q_0 &= \beta_{10} n' N_0 + \beta_{20} n'' N_0 - \beta^1_{21} n'' N_1'' - \beta^1_{12} n' N_1'
 \end{aligned}$$

[I-1]

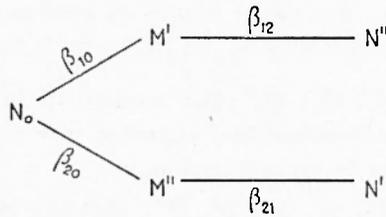


dove le β_{i0} , date dallo schema, sono i coefficienti di formazione dei grossi ioni, e le β_{ij} quelli di ricombinazione tra piccoli e grossi ioni; a è il coefficiente di ricombinazione tra i piccoli ioni.

Trascurando anche i grossi ioni con $p > 1$, ed i piccoli ioni, per le relative piccolezze delle loro rispettive concentrazioni, le [1-1] si semplificano nel sistema:

$$\begin{aligned}
 q' &= \beta_{12} n' N'' + \beta_{10} n' N_0 \\
 q'' &= \beta_{21} n'' N' + \beta_{20} n'' N_0 \\
 Q' &= \beta_{21} n'' N' - \beta_{10} n' N_0 \\
 Q'' &= \beta_{12} n' N'' - \beta_{20} n'' N_0 \\
 Q_0 &= \beta_{10} n' N_0 + \beta_{20} n'' N_0 - \beta_{12} n' N'' - \beta_{21} n'' N'
 \end{aligned}$$

[1-2]



dove N' ed N'' indicano le concentrazioni, rispettivamente, dei grossi ioni monovalenti positivi e negativi.

Altre ipotesi semplificatrici portano ad utili relazioni tra le densità ioniche di equilibrio, e permettono di calcolare i valori delle β in funzione di queste ultime, delle q e delle k ; queste ipotesi sono le seguenti:

1) *Ipotesi di Gish e Sherman* (7):

$$Q' = Q'' = 0 \quad [1-3]$$

(in regime di equilibrio ed in assenza di moti convettivi dell'aria, non esistono cause ionizzanti che danno direttamente grossi ioni).

Dalle [1-2, 3] si deduce:

$$a) q' = q'' = q; \quad [1-4]$$

b) i rapporti N'/N_0 e N''/N_0 sono indipendenti da q :

c) il rapporto:

$$\frac{N'' \left(\frac{n'}{n''} \right)^2}{N' \left(\frac{n'}{n''} \right)} - \frac{\beta_{21} \beta_{20}}{\beta_{12} \beta_{10}} = A \quad [1-5]$$

è indipendente da a ;

d) risulta:

$$\frac{N'}{N_0} = \frac{\beta_{10}}{\beta_{21}} \frac{n'}{n''} \quad ; \quad \frac{N''}{N_0} = \frac{\beta_{20}}{\beta_{12}} \frac{n''}{n'} \quad [1-6]$$

Le relazioni precedenti risultano in buon accordo con i dati sperimentali (9).

2) *Ipotesi di Nolan e De Sachy* (3):

$$N' = N'' = N \quad ; \quad \frac{\beta_{20}}{\beta_{10}} = \frac{\beta_{21}}{\beta_{12}} \quad [1-7]$$

(la seconda delle [1-7] è una generalizzazione delle relazioni di proporzionalità che intercorrono tra le β e le k e D).

Dalle [1-2, 4, 7] si deduce:

$$q = 2 \beta_{12} n' N = 2 \beta_{21} n'' N \quad , \quad [1-8]$$

formula che permette il calcolo delle β_{ij} in funzione di q , n' , n'' ed N . Le β_{i0} si calcolano poi dalle [1-6].

3) *Ipotesi di Whipple* (5):

$$\beta_{12} = \beta_{10} + 4 \pi \quad e \quad k' \quad ; \quad \beta_{21} = \beta_{10} + 4 \pi \quad e \quad k'' \quad [1-9]$$

(le [I-9] sono dedotte nell'ipotesi che la posizione dei nuclei di condensazione non sia influenzata dal moto di agitazione termica del gas, e che si possa escludere ogni polarizzazione dei nuclei nel campo degli ioni).

L'ipotesi di Whipple è utile per il calcolo delle β indipendentemente dalla conoscenza di q ; infatti dalle [I-2, 4, 8, 9]) si deduce:

$$\beta_{10} = \frac{4\pi e N' (k'N'' + k''N_0 \cdot n'/n')}{N_0^2 - N'N''} ; \quad \beta_{20} = \frac{4\pi e N'' (k''N' + k'N_0 \cdot n'/n'')}{N_0^2 - N'N''} \quad [\text{I-10}]$$

Per $N' = N'' = N$, le [I-10] si semplificano notevolmente:

$$\beta_{10} = \frac{4\pi e k'}{N_0/N - 1} ; \quad \beta_{20} = \frac{4\pi e k''}{N_0/N - 1} . \quad [\text{I-11}]$$

Indipendentemente dalle [I-2], relazioni empiriche per le β_{10} e β_{20} sono state date da Smoluchowski⁽²⁾ e da Pluvinau⁽⁶⁾, per nuclei di dimensioni molto grandi rispetto a quelle dei normali nuclei di condensazione (micelle colloidali, per il primo autore, e goccioline di acqua per il secondo):

$$\beta_{10} \text{ (per } a \text{ grande)} = 4\pi a D' ; \quad \beta_{20} \text{ (per } a \text{ grande)} = 4\pi a D'' \quad [\text{I-12}]$$

La Tabella I dà un breve riepilogo dei valori delle β calcolati da vari autori, a partire dai dati sperimentali indicati:

TABELLA I

Autore	Grandezze misurate	$\beta_{10} \cdot 10^6$	$\beta_{20} \cdot 10^6$	$\beta_{10} \cdot 10^6$	$\beta_{20} \cdot 10^6$
Nolan, De Sacy	q, n', n'', N	8,7	9,7	6,8	7,6
Nolan, Brochain	q, n, N	5,7	5,7		
Theulier	n, k, N, N_0	5,8	7,2	2,6	3,2
Scrase	n, λ, N, N_0	2,35	2,96	0,58	1,07
Wait	n, λ, N, N_0			0,42	0,62
Wait, Torreson	λ', λ'', M	2,5	2,2	0,39	0,60

II. *Teorie sulla ricombinazione.* — Le formule precedenti permettono, come si è visto, il calcolo diretto delle β in funzione delle densità ioniche di equilibrio, delle mobilità, di q , ecc. Tutte queste grandezze sono però affette da notevoli errori sperimentali, di cui risentono quindi i valori dati per le β : i valori delle densità ioniche

di equilibrio dipendono in modo critico dai limiti di mobilità presentati dagli strumenti adoperati ⁽¹⁵⁾; i valori di q , che in genere comprendono la ionizzazione dovuta ai fattori ionizzanti esterni (raggi cosmici, radioattività del suolo e dell'aria, raggi ultravioletti solari ecc.) non possono, allo stato attuale dei metodi sperimentali usati, tener conto di processi che pure potrebbero essere di notevole importanza, quali la produzione di ioni dovuta ad atomi metastabili nel miscuglio di gas che compone l'aria atmosferica ⁽¹⁴⁾; infine le [I-2], da cui sono dedotte le relazioni usate per il calcolo delle β , non tengono conto della presenza di grossi ioni plurivalenti, e dei fenomeni di ricombinazione tra atomi o molecole ed elettroni e del contemporaneo fenomeno di scambio di carica tra gli atomi e le molecole ⁽¹³⁾. Per queste ragioni, è opportuno ricavare delle espressioni teoriche delle β , partendo dalle teorie esistenti sulla ricombinazione, e cercare di esprimere le densità ioniche di equilibrio in funzione di esse, in modo da ottenere dei dati che siano paragonabili con quelli sperimentali.

Si parla di « ricombinazione », secondo la definizione di Thomson ⁽⁴⁾, ogni volta che due ioni vengono a trovarsi, e rimangono stabilmente, ad una distanza minore di una d prefissata (eguale, ad es., al diametro della sfera di azione dell'ione); egualmente, si definisce « formazione di un grosso ione di carica, ad es., $+p$. e » la formazione di un analogo sistema stabile tra un piccolo ione positivo o negativo e, rispettivamente, un grosso ione di carica $+(p-1)$. e o $-(p+1)$. e.

Una teoria valida per i fenomeni di formazione di grossi ioni e di ricombinazione deve portare ad una espressione teorica delle β , che ne permetta il calcolo a partire da altre grandezze più facilmente determinabili sperimentalmente.

Il Langevin ⁽¹⁾ ha per primo proposto per α l'espressione teorica:

$$\alpha = 4\pi e (k' + k''), \quad [\text{II-1}]$$

dedotta nelle ipotesi:

a) che possa trascurarsi il moto di agitazione termica degli ioni nel gas, e quindi ogni fenomeno di diffusione;

b) che i due ioni che si ricombinano possano considerarsi, dal punto di vista dinamico, come un sistema isolato.

La [II-1] porta a valori in buon accordo con quelli sperimentali nel campo di validità delle ipotesi *a)* e *b)*; ed in particolare per pressioni maggiori di quella atmosferica ($p > 5$ atm.).

Il Thomson ⁽⁴⁾ ha completato la teoria di Langevin, tenendo conto del fenomeno di diffusione e dell'interazione tra gli ioni e le molecole

del gas; ammettendo però che gli urti tra ioni e molecole siano rigorosamente elastici. L'espressione trovata per α , perfezionata poi dal Loeb (8), porta a valori in buon accordo con quelli sperimentali per pressioni dell'ordine dell'atmosfera, o minori; fino almeno a pressioni non troppo basse, alle quali la natura e le dimensioni degli ioni subiscono notevoli variazioni.

Le teorie precedenti, considerando sempre gli ioni come puntiformi e trascurando ogni fenomeno di polarizzazione, non permettono di dare espressioni teoriche per le β ; il Langevin per primo ha proposto una teoria soddisfacente per il fenomeno di formazione dei grossi ioni (10); questa teoria è stata in seguito sviluppata da Ouang e Tchao (9) ed applicata con successo al calcolo dei coefficienti di formazione nell'atmosfera; poi è stata estesa dal Bricard (11) allo studio della ricombinazione tra piccoli e grossi ioni di carica p.e, ed applicata quindi al calcolo dei coefficienti di ricombinazione tra piccoli e grossi ioni. Una analoga trattazione del fenomeno di ricombinazione degli elettroni nei semiconduttori è stata data dal Pekar (12).

La teoria di Langevin-Ouang-Bricard è svolta nelle ipotesi e con le considerazioni seguenti:

a) il sistema piccoli ioni-grossi ioni-nuclei neutri è in equilibrio; la densità dei piccoli ioni è modificata solo nelle vicinanze dei nuclei neutri in sospensione; la densità limite è quindi costante; la porremo eguale ad n_0' ed n_0'' per i piccoli ioni, rispettivamente, positivi e negativi;

b) i grossi ioni di carica p.e siano formati dalla successiva unione (conseguenza della diffusione) di piccoli ioni di carica unitaria su nuclei neutri in sospensione;

c) due ioni di segno opposto, o un piccolo ione ed un nucleo neutro o un grosso ione, portati dalla loro mutua attrazione a ricombinarsi, sono a distanza molto minore della loro distanza media nel gas; si può quindi trascurare il caso che tre o più di tali particelle si trovino a distanze mutue sufficientemente piccole perché abbia luogo ricombinazione;

d) le particelle neutre in sospensione siano sferiche; di raggio a costante per ogni tipo di nucleo e con superficie perfettamente conduttrice. Non appena quindi un piccolo ione giunge sulla superficie di un nucleo di condensazione neutro o di carica p.e, questo si trasforma in un grosso ione o, rispettivamente, accresce o diminuisce la sua carica di una unità:

e) a causa delle enormi differenze di massa tra i piccoli ioni ed i nuclei di condensazione, questi ultimi possono considerarsi immobili;

f) per poter applicare le leggi della diffusione e della mobilità è necessario che la distanza media tra le particelle interessate alla ricombinazione sia molto maggiore del loro libero cammino medio L .

Le a), b), d), f) danno luogo, rispettivamente, alle relazioni seguenti, in cui r è la distanza tra un piccolo ione ed il centro di un nucleo di condensazione, neutro o carico:

$$n'(\infty) = n_0' ; n''(\infty) = n_0'' \quad [\text{II-2}]$$

$$dN'_p/dt = \beta^{p-1}_{21} n' N'_{p-1} + \beta^{p+1}_{11} n'' N'_{p+1} - \beta^p_{11} n' N'_p - \beta^p_{21} n'' N'_p + Q'_p \quad [\text{II-3}]$$

$$n'(a) = n''(a) = 0 \quad [\text{II-4}]$$

$$r \gg L \quad [\text{II-5}]$$

In queste ipotesi, sia S_i una superficie sferica di raggio $r \gg L$, centrata su una particella di raggio a , e di carica, ad es. + p.e.; sia $S' = \sum_i S_i$, la somma di tutte le S_i centrate su particelle dello stesso tipo nell'unità di volume del gas (v. in particolare Pekar (12)); il flusso Φ di ioni, ad es. positivi, che attraverserà S' nel tempo unitario sarà indipendente da r , perché nel supposto regime di equilibrio non può esservi accumulazione di ioni nella intercapedine tra due superfici concentriche, e sarà dato da:

$$\Phi = 4\pi r^2 \cdot N'_p \cdot (D' \frac{dn'}{dr} + \frac{dU}{dr} k' n') = \text{Costante} \quad [\text{II-6}]$$

dove U è il potenziale creato in ogni punto di S' , e quindi a distanza r dal centro della particella in sospensione, sia dalla sua carica propria + p.e., sia dalle cariche indotte su di essa dai piccoli ioni. La considerazione c) permette inoltre di considerare le sole cariche indotte dal singolo ione che si avvicina, senza tener conto dell'influenza degli altri ioni circostanti.

Risulta (Ollivier-Phys. Génér. T. I, pag. 136):

$$\frac{dU}{dr} = -e \left[\frac{p}{r^2} + \frac{a}{r^3} - \frac{a r}{(r^2 - a^2)^2} \right] \quad [\text{II-7}]$$

L'equazione che si ottiene dalla [II-6] sostituendo in essa la [II-7] e ponendo:

$$r = a \cdot x ; \gamma = \frac{e k'}{a D'} = \frac{e}{a} K , \quad [\text{II-8}]$$

integrata rispetto ad x , nei limiti $(1, x)$, dà:

$$n'(x) = N'_p e^{-\gamma \left[\frac{p}{x} - \frac{1}{2x^2(x^2-1)} \right]} \cdot \left[\frac{1}{D' a} \frac{\Phi}{4\pi} \int_1^x \frac{1}{x^2} \cdot e^{\gamma \left[\frac{p}{x} - \frac{1}{2x^2(x^2-1)} \right]} dx + B \right] \quad [\text{II-9}]$$

La [II-4] dà: $B = 0$; la [II-2], posto:

$$J(\gamma, p) = \int_1^{\infty} \frac{1}{x^2} \cdot e^{\gamma \left[\frac{p}{x} - \frac{1}{2x^2(x^2-1)} \right]} dx, \quad [\text{II-10}]$$

dà:

$$\Phi = \frac{4\pi D' a}{J(\gamma, p)} n'_o N'_p. \quad [\text{II-11}]$$

Il numero totale di atti di ricombinazione per cc e sec è per definizione (per il particolare meccanismo di ricombinazione descritto):

$$dN'_p/dt = \beta_{p_{11}} n'_o N'_p \quad [\text{II-12}]$$

ed in regime di equilibrio il numero di atti di ricombinazione, e quindi di piccoli ioni che scompaiono, è eguale a quello dei piccoli ioni che entrano attraverso S' nello stesso tempo. Le [II-11, 12] danno quindi:

$$\beta_{p_{11}} n'_o N'_p = \frac{4\pi D' a}{J(\gamma, p)} n'_o N'_p. \quad [\text{II-13}]$$

La [II-13] e le ovvie analoghe relazioni per i nuclei ed i piccoli ioni di altro segno forniscono le cercate espressioni teoriche delle β :

$$\beta_{10} = \frac{4\pi D' a}{J(\gamma, 0)} \quad ; \quad \beta_{20} = \frac{4\pi D'' a}{J(\gamma, 0)} \quad [\text{II-14}]$$

$$\beta_{p_{11}} = \frac{4\pi D' a}{J(\gamma, +p)} \quad ; \quad \beta_{p_{12}} = \frac{4\pi D' a}{J(\gamma, -p)} \quad [\text{II-15}]$$

$$\beta_{21} = \frac{4\pi D'' a}{J(\gamma, -p)} \quad ; \quad \beta_{22} = \frac{4\pi D'' a}{J(\gamma, +p)} \quad [\text{II-16}]$$

III. *Conseguenze e verifiche sperimentali.* — Le relazioni ora trovate saranno utilizzabili nello studio dell'equilibrio ionico della bassa atmosfera se in essa risulteranno valide le considerazioni e le ipotesi fatte nel dedurle; ipotesi e considerazioni che saranno ritenute valide se le conseguenze che è possibile trarre dalle formule [II-14, 15, 16] risulteranno in buon accordo con i dati sperimentali.

1) Come si è più volte postulato nello studio dell'equilibrio

ionico, i coefficienti β risultano indipendenti dalle densità ioniche di equilibrio.

2) Dalle espressioni teoriche delle β si ritrova la seconda delle ipotesi di Nolan e De Sachy [I-7].

3) Da una generalizzazione delle ipotesi di Gish e Sherman, e dalle [II-14, 15, 16] (Bricard ⁽¹¹⁾) si deduce:

$$\frac{N'_p}{N'_{p+1}} = \frac{N''_p}{N''_{p+1}} = \frac{J(\gamma, p)}{J(\gamma, -(p+1))} \quad [\text{III-1}]$$

relazione che porta ad una generalizzazione della prima ipotesi di Nolan e De Sachy:

$$N'_p = N''_p = N_p \quad [\text{III-2}]$$

4) Si ritrova (Ouang ⁽⁹⁾) la indipendenza del rapporto A [I-5] da α .

5) Dalle [III-1, 2] si deduce:

$$\frac{N_p}{M} = \frac{J(\gamma, -1) \dots J(\gamma, -p)}{J(\gamma, 0) \dots (J(\gamma, p-1))} \cdot \left[1 + 2 \sum_{i=1}^p \frac{J(\gamma, -1) \dots J(\gamma, -p')}{J(\gamma, 0) \dots J(\gamma, p'-1)} \right] \quad [\text{III-3}]$$

La Tab. II (da Bricard ⁽¹¹⁾) dà i valori dei rapporti indicati, calcolati con le [III-1, 3]:

TABELLA II

γ	N_1/N_0	N_2/N_1	N_3/N_2	N_4/N_3	N_0/M	N_1/M	N_2/M	N_3/M	N_4/M
10	0,20				0,72	0,14			
6	0,25				0,67	0,17			
5	0,28				0,64	0,18			
4	0,35	0,03			0,59	0,20			
3	0,41	0,06			0,53	0,21	0,02		
2	0,50	0,14			0,47	0,22	0,03		
1	0,70	0,32	0,15	0,08	0,35	0,23	0,07	0,05	0,02

Dalla Tabella II si deduce che, per γ eguale, ad es. ad 1, ancora ben il 28% dei nuclei in sospensione ha carica maggiore di 4 cariche elementari; questo risultato sembra essere in netto contrasto con i dati sperimentali, che danno una carica media per i grossi ioni nella bassa atmosfera eguale ad 1,1 — 1,2.

6) Per $\gamma \rightarrow 0$, $J(\gamma, 0) \rightarrow 1$; quindi, quando il raggio a dei nuclei in sospensione è abbastanza grande perché γ sia molto vicino a zero, le [II-14] ridanno le espressioni empiriche di Smoluchowski e di Pluinage, le [I-12].

7) Ho calcolato i valori numerici di β_{10} , β_{20} , β_{12} , β_{21} , partendo dalle [II-14, 15, 16] ed utilizzando i valori di $J(\gamma, p)$ dati dal Briscard (11), e le formule pratiche per i coefficienti D' e D'' , k' e k'' , date da Pluinage (6):

$$D' = 0,032 \frac{760}{p} \left(\frac{T}{288} \right)^2 ; \quad D'' = 0,035 \frac{760}{p} \left(\frac{T}{288} \right)^2$$

$$k' = 1,37 \frac{760}{p} \frac{T}{288} ; \quad k'' = 1,51 \frac{760}{p} \frac{T}{288}$$

[III-4]

I valori trovati sono riportati in fig. 1; si è supposto:

$$p = 760 \text{ tor} ; \quad a = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

al variare della temperatura da 273 a 313 °K.

L'incremento calcolato nei valori delle β con la T è in buon accordo con i dati sperimentali (Thomson) (4).

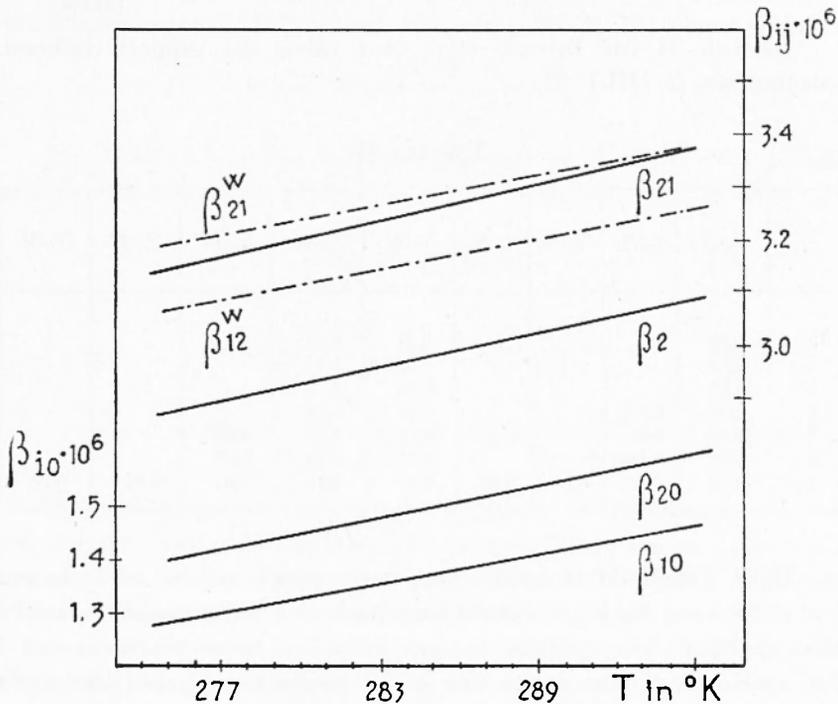


Fig. 1

In fig. 1 sono anche riportati i valori di β_{12} e β_{21} , calcolati dalle β_{10} e β_{20} mediante le formule di Whipple [I-9]. Poiché queste formule sono dedotte, come si è detto, nell'ipotesi di non polarizzabilità dei nuclei di condensazione, mentre la ipotesi opposta è stata fatta nel dedurre le [II-15, 16], era facile attendersi valori di β_{ijw} minori di quelli calcolati direttamente. A parità di T , invece, le β_{ijw} risultano leggermente maggiori delle β_{ij} . Questo potrebbe essere interpretato nel modo seguente: l'influenza della polarizzabilità dei nuclei in sospensione, che agisce nel senso di accrescere i valori delle β_{ij} , è minore dell'azione della diffusione, che agisce in senso opposto, e la cui azione è stata trascurata nella deduzione delle relazioni di Whipple.

IV. — *Variazioni delle β e delle densità ioniche di equilibrio in funzione della temperatura e delle dimensioni dei nuclei di condensazione.*

Nelle ipotesi che:

a) siano presenti nella bassa atmosfera solo grossi ioni monovalenti, oltre ai piccoli ioni ed ai nuclei di condensazione;

b) sia valida l'ipotesi di Gish e Sherman: $Q' = Q'' = 0$, e quindi risulti:

$$q' = q'' = q ;$$

c) sia valida l'ipotesi di Nolan e De Sacy: $N' = N'' = N$;

d) il numero totale di nuclei di condensazione, M , sia costante al variare della temperatura e del raggio dei nuclei stessi; il raggio a dei nuclei di condensazione non vari con la temperatura; le equazioni generali di equilibrio [I-2] divengono:

$$\begin{aligned} \beta_{21} n'' N + \beta_{20} n'' N_0 &= q \\ \beta_{21} n'' N - \beta_{10} n' N_0 &= 0 \\ \beta_{12} n' N - \beta_{20} n'' N_0 &= 0 \\ N_0 + 2N &= M \end{aligned} \quad \text{[IV-1]}$$

e costituiscono un sistema di quattro equazioni nelle quattro incognite:

$$n', n'', N, N_0 .$$

Se si pone:

$$V = \sqrt{\frac{\beta_{10} \beta_{20}}{\beta_{12} \beta_{21}}} = \frac{J(\gamma, -1)}{J(\gamma, 0)} \quad \text{[IV-2]}$$

le soluzioni del sistema [IV-1] sono:

$$N_o = \frac{M}{1 + 2V} ; N = N_o V \quad \text{[IV-3]}$$

$$n' = \frac{q}{2 N_o \beta_{10}} ; n'' = n' \frac{\beta_{10}}{\beta_{20}}$$

La fig. 2 mostra la variazione delle densità ioniche di equilibrio, nelle ipotesi fatte, calcolate con le [IV-3] al variare di T ; si è posto:

$$p = 760 \text{ tor} ; a = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm} ; M = 20.000 \text{ n/cm}^3 ; q = 7 \text{ I.}$$

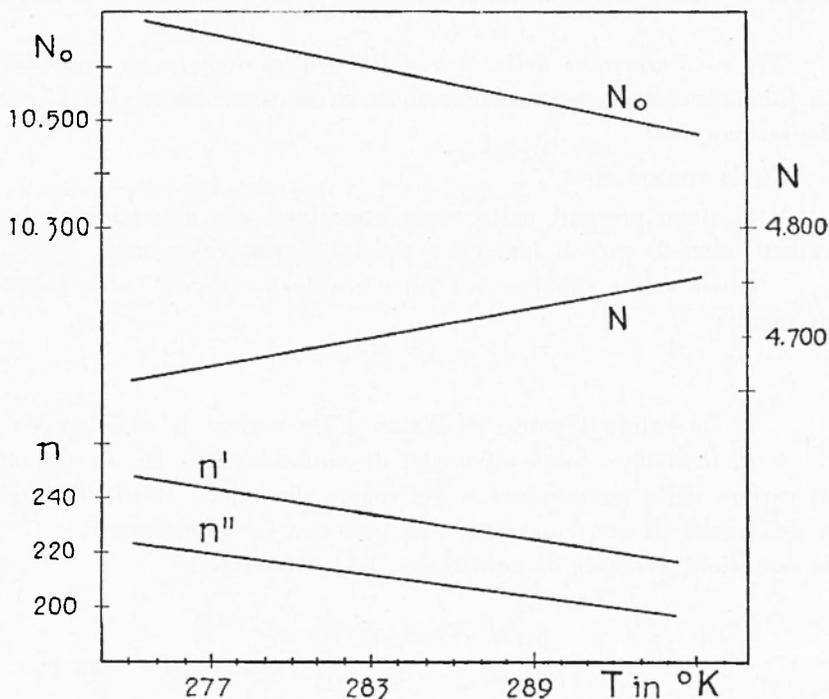


Fig. 2

La fig. 3 mostra l'analogia variazione delle densità ioniche di equilibrio al variare di a ; si è posto;

$$p = 760 \text{ tor} ; T = 288 \text{ }^{\circ}\text{K} ; M = 20.000 \text{ n/m}^3 ; q = 7 \text{ I.}$$

V. *Conclusioni.* — Le espressioni trovate per i coefficienti di ricombinazione e di formazione dei grossi ioni con l'aiuto della teoria

di Langevin-Ouang-Bricard, portano, come si è visto, a risultati che in genere concordano con quelli sperimentali; ammettendo la loro validità si viene a sostituire al sistema di ipotesi semplificatrici del tutto arbitrarie, ma necessarie per semplificare lo studio delle equazioni di equilibrio (ipotesi di Nolan e De Sauty, ecc.) un gruppo coerente e, almeno in parte, sperimentale di ipotesi, da cui possono essere dedotte, come analitica conseguenza, le prime.

Relazioni come le [II-14, 15, 16], che legano i coefficienti β ai fattori meteorologici, indipendentemente dai valori delle densità ioniche di equilibrio, permettono, con alcune semplificazioni, di risolvere le

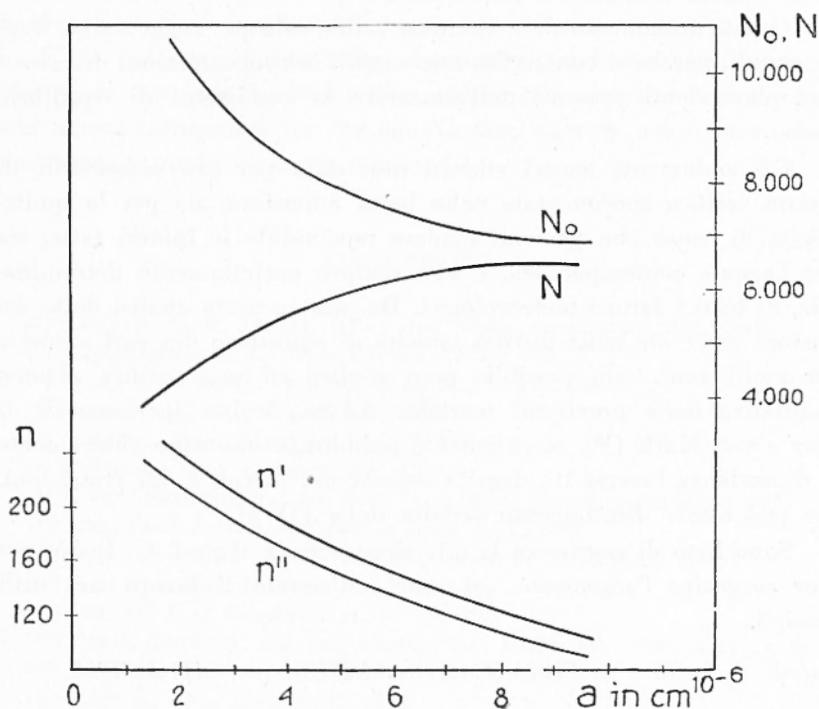


Fig. 3

equazioni generali di equilibrio e di esprimere i valori delle densità ioniche in funzioni dei fattori meteorologici. Il calcolo fatto, utilizzando le [IV-3], porta alle seguenti considerazioni interessanti, quantunque necessariamente limitate dalle notevoli semplificazioni usate:

a) i valori dei coefficienti β aumentano con la temperatura, ed, a temperatura ordinaria, possono essere considerati funzione lineare

di T ; all'aumentare di T decresce il numero di piccoli ioni dei due segni e dei nuclei neutri in sospensione (a causa della aumentata importanza del fenomeno di ricombinazione), mentre si ha un corrispondente incremento nelle densità dei grossi ioni.

b) i valori dei coefficienti β aumentano all'aumentare del raggio dei nuclei di condensazione (come si vede immediatamente dalle [II-14, 15, 16], poiché $J(\gamma, p)$ è una funzione lentamente variabile di a , tramite γ); anche in questo caso, si ha una diminuzione delle densità ioniche di equilibrio dei piccoli ioni dei due segni e dei nuclei neutri di condensazione, mentre si ha un corrispondente incremento nelle densità ioniche dei grossi ioni.

Questo andamento deve ritenersi valido solo per raggi a non troppo grandi, perché si conservino trascurabili le concentrazioni dei grossi ioni plurivalenti presenti nell'atmosfera in condizioni di equilibrio ionico.

Gli andamenti teorici rilevati non sono per ora suscettibili di diretta verifica sperimentale nella bassa atmosfera, sia per la molteplicità di cause che possono rendere non valide le ipotesi fatte, sia per l'azione contemporanea, e non sempre perfettamente determinabile, di tutti i fattori meteorologici. Da una accurata analisi delle variazioni osservate nelle densità ioniche di equilibrio dei vari autori e per molti anni, sarà possibile però risalire ad una verifica almeno qualitativa delle previsioni teoriche. Ad es., i dati sperimentali di Clay e van Marle (¹⁵), recentemente pubblicati, mostrano chiaramente la dipendenza inversa tra densità ioniche dei piccoli e dei grossi ioni, che può essere direttamente dedotta dalle [IV-3].

Sono lieto di esprimere la mia riconoscenza al prof. G. Imbò, per aver suggerito l'argomento, ed aver indirizzato il lavoro con utili consigli.

Napoli — Istituto di Fisica Terrestre dell'Univ. — Aprile 1952.

RIASSUNTO

Sono analizzate le ipotesi semplificatrici introdotte nello studio dell'equilibrio ionico e viene studiata la loro applicabilità alla bassa atmosfera; una analoga analisi è fatta per le teorie sulla ricombinazione ionica e per le espressioni teoriche dei coefficienti di ricombinazione.

Sono dedotte, in particolari ipotesi semplificatrici, le relazioni che legano le densità ioniche di equilibrio ed i coefficienti di ricombinazione tra loro e con alcuni fattori meteorologici determinanti l'equilibrio (temperatura e dimensioni dei nuclei di condensazione).

SUMMARY

The assumptions used in the study of ionic balance are examined as well as their applicability to the study of the low atmosphere. A similar analysis is conducted on the ions recombination theories and on the theoretical expressions of the recombination coefficients.

With the use of particular assumptions, relationships between limit ionic densities, recombination coefficients and some meteorological agents responsible for the equilibrium, namely temperature and condensation nuclei size, are obtained.

BIBLIOGRAFIA

- (1) LANGEVIN, C. R., 134-114, (902); *Ann. Chim. Phys.* 28-289, 433, (903).
- (2) SMOLUCHOWSKI, *Zs. Phys. Chemie*, 42-129, (17).
- (3) NOLAN e DE SACHY, *Proc. Royal Ir. Ac.*, A 37-1, (25).
- (4) THOMSON, *El. in gases*, III ed. (1928).
- (5) WHIPPLE, *Proc. Phys. Soc.*, 45-367, (33).
- (6) PLUVINAGE, *Ann. Geophys.*, 41-1 (34).
- (7) GISH e SHERMAN, *Int. Ass. Terr. Magn. Elet.*, Congresso settembre 1939.
- (8) LOEB, *Fund. Proc. of the disc. in gases*, N. Y., 1939.
- (9) OUANG TE TCHAO, *Thèse*, Paris, 1941; *Ann. de Phys.* 16-102 (41).
- (10) LANGEVIN, *Jour. de Phys.*, Ser. 8, 6-1 (45).
- (11) BRICARD, *J. of Geophys. Res.*, 54 (1), (49).
- (12) PEKAR, *Ztschr. f. exp. und theor. Phys.*, URSS, 1950 (20), V. 3, p. 267.
- (13) JOHNSON, McCLURE e HOLT, *Phys. Rev.* 80-376, (50).
- (14) KUNKEL, *Phis. Rev.*, 84-218, (51).
- (15) CLAY e VAN MARLE, *Physica*, 17-847 (51).