

ВЛИЯНИЕ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ

А. В. Дракон^а, А. В. Емельянов^а, А. В. Еремин^{а}, Ю. В. Петрушевич^б,
А. Н. Старостин^{б,с}, М. Д. Таран^б, В. Е. Фортвов^а*

^а *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

^б *Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142190, Троицк, Москва, Россия*

^с *Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 8 ноября 2013 г.

Проведено теоретическое рассмотрение, позволяющее количественно оценить квантовые поправки к константам скоростей эндотермических реакций, связанные с увеличением высокоэнергетических хвостов функций распределения по импульсам при высоких давлениях в силу проявления принципа неопределенностей для энергии сталкивающихся частиц при высокой частоте соударений. Исследованы особенности инициирования воспламенения водородо-кислородных смесей, а также проведены специальные серии экспериментов по инициированию детонационных волн конденсации в недоокиси углерода и ацетилене при повышенных давлениях вблизи низкотемпературных пределов. Показано, что наблюдаемые в экспериментах отклонения в аррениусовских зависимостях периодов индукции инициирования воспламенения водорода и детонационных волн конденсации вполне описываются предложенными квантовыми поправками.

DOI: 10.7868/S0044451014050164

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблемы безопасности при аварийных выбросах водорода на атомных электростанциях, так же как проблемы безопасного хранения водорода, имеющие фундаментальное значение для развития водородной энергетики, серьезно осложняются существенными отклонениями экспериментально измеренных пределов детонации и времен задержки воспламенения от предсказаний современных кинетических моделей [1–5]. С уменьшением температуры и увеличением давления это расхождение увеличивается, и при 700–800 К различие между измеренной задержкой воспламенения и рассчитанной достигает 10^2 – 10^3 [1, 5]. Подобные проблемы, связанные с разногласием экспериментальных и теоретических результатов, наблюдаются при анализе инициирования детонации других газообразных топлив [6].

В частности, в недавних работах авторов [7–9] было обнаружено новое физическое явление — инициирование детонационной волны при выделении энергии конденсации углеродного пара. Необходимым условием возникновения такой детонационной волны является образование пересыщенного пара непосредственно за фронтом ударной волны, в результате быстрого распада летучих углеродосодержащих молекул. В работах [7, 8] для этой цели использовались пары недоокиси углерода C_3O_2 , а в работе [9] — ацетилен C_2H_2 .

Кинетика термического распада этих соединений и последующих реакций образования конденсированных углеродных частиц чрезвычайно сложна и насчитывает сотни реакций [10–12]. При этом первичные реакции образования углеродного пара или активных радикалов, участвующих в процессе роста частиц, происходят с существенным поглощением энергии, тогда как последующие процессы либо энергонейтральны, либо идут с выделением тепла.

*E-mail: eremin@ihed.ras.ru

В работах [9, 13, 14] были измерены эффективные константы скорости роста объемной фракции конденсированной фазы f_v при ударно-волновом пиролизе C_3O_2 и C_2H_2 , а также было показано, что эти скорости сравнимы со скоростями первичных реакций распада исходных молекул. Но самое замечательное явление состоит в том, что при снижении температуры до 1600–1500 К аррениусовские зависимости скоростей конденсации в обоих смесях выполняются, определяя эффективное снижение энергии активации данного процесса. При этом абсолютные значения констант скоростей конденсации даже превышают скорости первичных реакций. Обоснованной интерпретации этих эффектов в работах [9, 13, 14] дано не было. Тем не менее, именно этот экспериментальный факт помог качественно объяснить чрезвычайно эффективное инициирование детонационной волны конденсации даже слабыми ударными волнами и последующую «взрывную конденсацию углерода».

Важно отметить, что во всех этих случаях температурные зависимости времени задержки воспламенения или времени индукции инициирования детонации резко сглаживаются по мере приближения к низкотемпературному пределу, а также с ростом давления. Различные авторы пытались объяснить наблюдаемые эффекты влиянием неучтенных активных примесей [1] или погрешностью измерений [5]. Однако разумного объяснения этого общего и чрезвычайно важного явления до настоящего времени не было предложено.

В недавних работах [15, 16] было показано, что высокоэнергетический хвост равновесной функции распределения частиц по скоростям ввиду квантовых эффектов может испытывать существенные отклонения от классического распределения Максвелла, что в свою очередь может приводить к существенным квантовым поправкам в величинах констант скоростей пороговых реакций. Такие ситуации могут возникать в процессах ядерного синтеза в плотных средах при относительно низких температурах и в ходе химических реакций при повышенных давлениях. Указанный эффект вызван проявлением принципа неопределенности для энергии сталкивающихся частиц при высокой частоте соударений, при этом роль квантовых поправок увеличивается с ростом давления, энергетического порога реакции и с уменьшением температуры смеси.

Как оказалось, учет квантовых эффектов, приводящих к поправкам к функции распределения частиц в плотных средах, теория которых развита в работах [15, 16], удовлетворительно описывает наблю-

даемые эффекты роста эффективных констант скоростей неупругих процессов, в частности эндотермических реакций.

2. АНАЛИЗ КВАНТОВЫХ ПОПРАВОК К СКОРОСТЯМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорости химических реакций определяются в значительной степени кинетической энергией взаимодействующих частиц, возрастая с ростом энергии. Поэтому зависимость функции распределения от энергии в асимптотической области чрезвычайно важна при вычислении скорости реакции. Как показано в работе [16], в случае плотной среды, когда длина свободного пробега частиц мала, квантовая механика предсказывает наличие степенной зависимости функции распределения по импульсам в асимптотической области.

Влияние квантовых поправок на скорость экзотермических реакций проявляется в том случае, когда в области малых кинетических энергий сечение реакций мало и для этой области энергии сталкивающихся частиц реакции не идут. Наблюдаются реакции в области значительных энергий взаимодействующих частиц, на хвосте функции распределения. В этой области кинетической энергии даже незначительная добавка к функции распределения, связанная с проявлением квантовых эффектов, заметно изменяет скорость реакции. Этот эффект аналогичен процессам в термоядерных реакциях, где порог определяется энергией Гамова, описывающей малую вероятность преодоления кулоновского барьера при энергии меньше этого порога. Так же можно интерпретировать ионизацию многозарядных ионов протонами, протекание химических реакций, в сечении которых имеется энергетический барьер.

В этих примерах максвелловское ядро функции распределения по импульсам в области относительно низких температур дает малый вклад по сравнению с влиянием квантового степенного хвоста в суммарной константе скорости процесса. В случае же ионизации атомов и ионов электронным ударом сечение обратного экзотермического процесса — трехчастичной рекомбинации — в области малых энергий велико и роль квантовых хвостов относительно мала при любых температурах.

3. ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Описание кинетических процессов в плотной среде должно быть основано на обобщенной функции распределения частиц по энергии и импульсу [17].

В достаточно общем виде равновесная функция распределения по энергии и импульсу может быть записана в виде

$$f(E, \mathbf{p}) = n(E)\delta_\gamma(E, \mathbf{p}). \quad (1)$$

Здесь $n(E)$ — числа заполнения уровней с энергией E , \mathbf{p} — импульс частицы в системе центра масс, $\delta_\gamma(E, \mathbf{p})$ — спектральная функция, определяющая возможную величину энергии частицы E при импульсе \mathbf{p} . Для идеального газа $\delta_\gamma(E, \mathbf{p}) = \delta(E - \varepsilon)$, δ — функция Дирака, энергия частицы равна ее кинетической энергии ε . Для неидеальной среды — это лоренцевская функция:

$$\delta_\gamma(E, \mathbf{p}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma(E, \mathbf{p})}{(E - \varepsilon_p - \Delta(E, \mathbf{p}))^2 + \gamma^2(E, \mathbf{p})}. \quad (2)$$

Ширина лоренциана γ — это мнимая часть запаздывающего массового оператора частицы в среде, $\Delta(E, \mathbf{p})$ — его действительная часть. Конкретный вид $\gamma(E, \mathbf{p})$ и $\Delta(E, \mathbf{p})$ определяется природой межчастичного взаимодействия. В частности, для ширины лоренциана может быть использована оценка [16]

$$\gamma(E, \mathbf{p}) = \frac{\hbar N}{2} \sigma_t(\mathbf{p}, E) \sqrt{\frac{2E}{m}}. \quad (3)$$

Рассмотрим эндотермические реакции. Скорость реакции в самом общем случае определяется как [15]

$$\begin{aligned} \langle \sigma V \rangle N_a N_b &= \frac{1}{4\pi\mu_{ab}^2 h^6} \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a \int_0^\infty dE_b \int d\mathbf{p}_b \times \\ &\times \int d\omega \int d\mathbf{q} n(E_a) \delta\gamma_a(E_a, \mathbf{p}_a) n(E_b) \delta\gamma_b(E_b, \mathbf{p}_b) \times \\ &\times (1 \pm n(E_a - Q_a - \omega)) \delta\gamma_a(E_a - Q_a - \omega, \mathbf{p}_a - \mathbf{q}) \times \\ &\times (1 \pm n(E_b - Q_b + \omega)) \delta\gamma_b(E_b - Q_b + \omega, \mathbf{p}_b + \mathbf{q}) |f|^2. \quad (4) \end{aligned}$$

Следует учитывать пороговый эффект для эндотермических реакций: реакции проходят при кинетической энергии взаимодействующих частиц выше порога активации $E_{act} = E_r + Q > Q$. В формуле (4) $Q = Q_a + Q_b$ — поглощенная в реакции энергия, распределенная по компонентам, участвующим в реакции, $Q_a, Q_b > 0$. Физический смысл энергии E_r будет определен ниже. Рассмотрим преобразование

$$\begin{aligned} (1 \pm n(E_a - Q_a - \omega)) (1 \pm n(E_b - Q_b + \omega)) &= \\ &= \frac{\exp \frac{E_a - Q_a - \omega - \mu_a}{kT} \mp 1 \pm 1}{\exp \frac{E_a - Q_a - \omega - \mu_a}{kT} \mp 1} \times \\ &\times \frac{\exp \frac{E_b - Q_b + \omega - \mu_b}{kT} \mp 1 \pm 1}{\exp \frac{E_b - Q_b + \omega - \mu_b}{kT} \mp 1} = \\ &= \frac{\exp \frac{E_a - Q_a - \omega - \mu_a}{kT}}{\exp \frac{E_a - Q_a - \omega - \mu_a}{kT} \mp 1} \times \\ &\times \frac{\exp \frac{E_b - Q_b + \omega - \mu_b}{kT}}{\exp \frac{E_b - Q_b + \omega - \mu_b}{kT} \mp 1} = \\ &= \exp \left\{ -\frac{Q_a + Q_b}{kT} \right\} \exp \frac{E_a - \mu_a}{kT} \times \\ &\times \exp \frac{E_b - \mu_b}{kT} n(E_a - Q_a - \omega) n(E_b - Q_b + \omega). \quad (5) \end{aligned}$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} \exp \frac{E_a - \mu_a}{kT} n(E_a) \exp \frac{E_b - \mu_b}{kT} n(E_b) &= \\ &= (1 \pm n(E_a)) (1 \pm n(E_b)). \quad (6) \end{aligned}$$

Подставив (5) в (4) и учитывая (6), получим

$$\begin{aligned} \langle \sigma V \rangle N_a N_b &= \frac{\exp\{-Q/kT\}}{4\pi\mu_{ab}^2 h^6} \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a \times \\ &\times \int_0^\infty dE_b \int d\mathbf{p}_b \int d\omega \int d\mathbf{q} \times \\ &\times (1 \pm n(E_a)) \delta\gamma_a(E_a, \mathbf{p}_a) (1 \pm n(E_b)) \delta\gamma_b(E_b, \mathbf{p}_b) \times \\ &\times n(E_a - Q_a - \omega) \delta\gamma_a(E_a - Q_a - \omega, \mathbf{p}_a - \mathbf{q}) \times \\ &\times n(E_b - Q_b + \omega) \delta\gamma_b(E_b - Q_b + \omega, \mathbf{p}_b + \mathbf{q}) |f|^2. \quad (7) \end{aligned}$$

Перейдем к новым переменным:

$$E'_a = E_a - Q_a - \omega, \quad E'_b = E_b - Q_b + \omega,$$

$$\mathbf{p}'_a = \mathbf{p}_a - \mathbf{q}, \quad \mathbf{p}'_b = \mathbf{p}_b + \mathbf{q}.$$

Формула для скорости реакции приобретет вид

$$\begin{aligned} \langle \sigma V \rangle N_a N_b = & \frac{\exp\{-Q/kT\}}{4\pi\mu_{ab}^2 h^6} \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a \times \\ & \times \int_0^\infty dE_b \int d\mathbf{p}_b \int d\omega \int d\mathbf{q} \times \\ & \times n(E_a)\delta\gamma_a(E_a, \mathbf{p}_a)n(E_b)\delta\gamma_b(E_b, \mathbf{p}_b) \times \\ & \times (1 \pm n(E_a+Q_a+\omega))\delta\gamma_a(E_a+Q_a+\omega, \mathbf{p}_a+\mathbf{q}) \times \\ & \times (1 \pm n(E_b+Q_b-\omega))\delta\gamma_b(E_b+Q_b-\omega, \mathbf{p}_b-\mathbf{q})|f|^2. \quad (8) \end{aligned}$$

Таким образом, скорость реакции вычисляется как скорость обратной реакции, умноженная на множитель, зависящий от энтальпии эндотермической реакции. Обратная реакция является экзотермической, ее пороговая энергия выводится из полученного выше соотношения как $E_r = E_{act} - Q$.

Дальнейший анализ определяется величиной этой пороговой энергии. Если этот порог достаточно высок, то скорость реакции зависит от функции распределения в асимптотике, т.е. может в таком случае определяться квантовыми эффектами.

Для проведения вычислений следует перейти от выражения (8) для скорости реакции, которое является 10-кратным интегралом, к более простой модели, понизив кратность интеграла.

Для экзотермических реакций в случае невырожденной плазмы числа заполнения малы, поэтому величинами $n(E_a + Q_a + \omega)$, $n(E_b + Q_b - \omega)$ можно пренебречь по сравнению с единицей. С учетом этого упрощения выражение для скорости реакции примет вид

$$\begin{aligned} S = & \frac{1}{4\pi\mu_{ab}^2 h^6} \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a n(E_a)\delta\gamma_a(E_a, \mathbf{p}_a) \times \\ & \times \int_0^\infty dE_b \int d\mathbf{p}_b n(E_b)\delta\gamma_b(E_b, \mathbf{p}_b) \times \\ & \times \int d\omega \int d\mathbf{q} \delta\gamma_a(E_a + Q_a - \omega, \mathbf{p}_a - \mathbf{q}) \times \\ & \times \delta\gamma_b(E_b + Q_b + \omega, \mathbf{p}_b + \mathbf{q})|f|^2. \quad (9) \end{aligned}$$

Далее предположим, что ширины спектральных функций, определяемые функциями $\delta\gamma_a(E_a + Q_a - \omega, \mathbf{p}_a - \mathbf{q})$ и $\delta\gamma_b(E_b + Q_b + \omega, \mathbf{p}_b + \mathbf{q})$, малы, поэтому эти функции можно считать δ -функциями Дирака. Это приближение аналогично используемому в выражении для ширины спектральной функции (3). Точность такого приближения проверялась прямым расчетом без дополнительного допущения. Учтывая это, для скорости реакции получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} S = & \frac{1}{4\pi\mu_{ab}^2 h^6} \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a n(\varepsilon_a)\delta\gamma_a(E_a - \varepsilon_a, \mathbf{p}_a) \times \\ & \times \int_0^\infty dE_b \int d\mathbf{p}_b n(\varepsilon_b)\delta\gamma_b(E_b - \varepsilon_b, \mathbf{p}_b)|\mathbf{p}|\sigma(\varepsilon_p) \times \\ & \times \int d\omega \int d\mathbf{q} \delta(E_a + Q_a - \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}_a-\mathbf{q}}) \times \\ & \times \delta(E_b + \omega + Q_b - \varepsilon_{\mathbf{p}_b+\mathbf{q}})\frac{1}{|\mathbf{p} - \mathbf{q}|}. \quad (10) \end{aligned}$$

Внутренний интеграл в этой формуле может быть проинтегрирован по ω и \mathbf{q} :

$$\begin{aligned} I_q = & \int d\mathbf{q} \int d\omega \delta(E_a + Q_a - \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}_a-\mathbf{q}}) \times \\ & \times \delta(E_b + Q_b + \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}_b+\mathbf{q}})\frac{1}{|\mathbf{p} - \mathbf{q}|} = \\ = & \int d\mathbf{q} \delta(E_a + Q_a + E_b + Q_b - \varepsilon_{\mathbf{p}_a-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}_b+\mathbf{q}}) \times \\ & \times \frac{1}{|\mathbf{p} - \mathbf{q}|} = 4\pi\mu_{ab}. \quad (11) \end{aligned}$$

Было использовано следующее соотношение для величин, содержащихся в аргументе δ -функции:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{p}_a-\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{p}_b+\mathbf{q}} = & \frac{|\mathbf{p}_a - \mathbf{q}|^2}{2m_a} + \frac{|\mathbf{p}_b + \mathbf{q}|^2}{2m_b} = \\ = & \varepsilon_a + \varepsilon_b + \frac{q^2}{2} \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right) - \\ - & 2q \left(\frac{p_a}{2m_a} \cos(\mathbf{p}_a, \mathbf{q}) - \frac{p_b}{2m_b} \cos(\mathbf{p}_b, \mathbf{q}) \right) = \\ = & \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p + \frac{(\mathbf{q} - \mathbf{p})^2}{2\mu_{ab}}. \quad (12) \end{aligned}$$

Подставим полученный результат в выражение для скорости реакции (10). Для относительной скорости сталкивающихся частиц учтем соотношение

$$V_{ab} = V_a - V_b = |\mathbf{p}|/\mu_{ab},$$

в результате получаем интеграл формальной размерности, равной восьми:

$$\begin{aligned} S = & \frac{1}{4\pi\mu_{ab}^2} \int_0^\infty \frac{dE_a}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}_a n(E_a)\delta\gamma(E_a - \varepsilon_a) \times \\ & \times \int_0^\infty \frac{dE_b}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}_b n(E_b)\delta\gamma(E_b - \varepsilon_b)4\pi\mu_{ab}^2 \frac{|\mathbf{p}|}{\mu_{ab}} \delta(\varepsilon_p) = \\ = & \int_0^\infty \frac{dE_a n(E_a)}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}_a \delta\gamma(E_a - \varepsilon_a) \int_0^\infty \frac{dE_b n(E_b)}{(2\pi\hbar)^3} \times \\ & \times \int d\mathbf{p}_b \delta\gamma(E_b - \varepsilon_b) V_{ab}(\varepsilon_p) \sigma_f(\varepsilon_p). \quad (13) \end{aligned}$$

Фактически неприводимая размерность этого интеграла равна пяти. Если учесть очевидное соотношение для концентраций частиц N_a и N_b , то из этой формулы можно получить стандартное выражение, т. е.

$$S = \langle V_{ab}\sigma \rangle N_a N_b. \quad (14)$$

В этой формуле усреднение идет по обобщенным функциям распределения частиц по энергиям и импульсам. При не слишком высоких плотностях среды, когда амплитуда рассеяния для реакции синтеза не зависит от полной энергии частиц, а зависит только от относительной кинетической энергии в системе центра масс, интегрирование по энергиям выполняется явно и приводит к усреднению по функциям распределения частиц по импульсам с учетом квантовых поправок.

Для умеренных температур могут быть сделаны значительные упрощения при расчете скоростей эндотермических реакций:

$$\begin{aligned} \langle \sigma V \rangle N_a N_b &= \frac{(4\pi)^2 \sqrt{2m_a^3} \sqrt{2m_b^3}}{h^6} \exp \left\{ -\frac{Q}{kT} \right\} \times \\ &\times \int_0^\infty dE_a \int_0^\infty d\varepsilon_a \sqrt{\varepsilon_a} \int_0^\infty dE_b \int_0^\infty d\varepsilon_b \sqrt{\varepsilon_b} \times \\ &\times n(E_a) \delta\gamma_a(E_a - \varepsilon_a, \varepsilon_a) \times \\ &\times n(E_b) \delta\gamma_b(E_b - \varepsilon_b, \varepsilon_b) V_{ab} \sigma(\varepsilon_p). \quad (15) \end{aligned}$$

Здесь Q — поглощенная в результате реакции энергия на одну образованную в результате химической реакции частицу (энтальпия реакции). Для удобства введена новая переменная $\varepsilon = p^2/2m$ вместо абсолютной величины импульса. Эта переменная оказывается весьма удобной при изотропной, не зависящей от направления вектора \mathbf{p} , а только от его абсолютной величины, функции распределения. Функция распределения по кинетической энергии может быть получена интегрированием обобщенной функции распределения:

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) &= \int_0^\infty f(E, \varepsilon) dE = \int_0^\infty n(E) \delta\gamma(E - \varepsilon) dE = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty n(E) \frac{\gamma(E, \varepsilon)}{(E - \varepsilon - \Delta(E, \varepsilon))^2 + \gamma(E, \varepsilon)^2} dE. \quad (16) \end{aligned}$$

Для невырожденной среды функция заселенности от энергии имеет бoльцмановское распределение. Разобьем интервал интегрирования в выражении (16) на две области: область малых значений полной энергии, меньших температуры плазмы, и

остальной интервал. Ширину линии компоненты a можно вычислить следующим образом, используя приближение лоренцева газа [16]:

$$\gamma_a = \frac{\hbar}{2} \sum_l N_l \sigma_l(\varepsilon) \sqrt{\frac{2E_a}{m_a}}. \quad (17)$$

Для оценки сечения адиабатического взаимодействия молекул сорта a , $\sigma_l(\varepsilon_a)$, используем модель потенциала Ленард-Джонса, тогда сечение рассеяния зависит от кинетической энергии степенным образом:

$$\sigma_l(\varepsilon_p) = \sigma_{0al}(E_r) \left(\frac{E_r}{\varepsilon_{pal}} \right)^t, \quad (18)$$

величина показателя степени t будет определена в следующем разделе. Здесь ε_{pal} — кинетическая энергия частицы a в системе центра масс при упругом ее столкновении с частицей l , $\sigma_{0al}(E_r)$ — сечение упругих столкновений при кинетической энергии сталкивающихся частиц $\varepsilon_{pal} = E_r$. Величина энергии E_r будет определена позже.

В области $E > kT$ лоренциан может быть представлен δ -функцией. В области малых значений полной энергии E , но в асимптотической области кинетической энергии знаменатель лоренциана пропорционален ε^2 . Имеем

$$\begin{aligned} f(\varepsilon_a) &= \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \times \\ &\times \left[\int_0^{E_0} \frac{\exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\}}{\varepsilon_a^2} \frac{\gamma(E, \varepsilon_a)}{\pi} dE + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_a}{kT} \right\} \right] = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \left(\exp \left\{ -\frac{\varepsilon_a}{kT} \right\} + \frac{\hbar (kT)^{3/2} E_r^t}{2\sqrt{2\pi m_a} \varepsilon_a^2} \times \right. \\ &\left. \times \sum_l \frac{N_l \sigma_{0al}}{\varepsilon_{pal}^t} \right) = f_0(\varepsilon_a) + f_{qp}(\varepsilon_a). \quad (19) \end{aligned}$$

Полученная функция распределения по энергии, таким образом, является суммой классической максвелловской функции и дополнительного слагаемого, который учитывает поправки, связанные с влиянием квантовых эффектов. Эти поправки малы для «ядра» функции распределения, т. е. для области энергии порядка температуры. Вклад этой квантовой добавки заметен для значений кинетической энергии на «хвосте» функции распределения, в асимптотической области функции. Конечно, в приведенном выражении (19) нарушается нормировка функции распределения, но этот эффект невелик. Гораздо более существенным является изменение скорости химической реакции, если ее сечение

имеет порог и этот порог лежит намного выше температуры. В таком случае в реакции участвуют частицы с большой кинетической энергией, которая соответствует энергии на «хвосте» функции распределения, а в этой области вклад квантовой добавки велик.

Сечение реакции с пороговой энергией E_r может быть представлено в виде

$$\sigma(\varepsilon_p) = \begin{cases} \sigma_r = \sigma_{r0}(E_r/\varepsilon_p)^r, & \varepsilon_p > E_r, \\ 0, & \varepsilon_p < E_r. \end{cases} \quad (20)$$

Подставим полученные формулы для функции распределения в выражение для константы скорости реакции (15) и получим:

$$\begin{aligned} \langle \sigma V \rangle &= \exp \left\{ -\frac{Q}{kT} \right\} \int_0^\infty d\varepsilon_a \sqrt{\varepsilon_a} (f_0(\varepsilon_a) + f_{qp}(\varepsilon_a)) \times \\ &\times \int_0^\infty d\varepsilon_b \sqrt{\varepsilon_b} (f_0(\varepsilon_b) + f_{qp}(\varepsilon_b)) V_{ab} \sigma(\varepsilon_p) = \\ &= \langle \sigma V \rangle_{cl} \left(1 + \frac{\hbar}{2\sqrt{2\pi k} (r+t)} \frac{\mu_{ab}^{t+1/2} P}{E_r \sqrt{T}} \times \right. \\ &\times \left. \exp \frac{E_r}{kT} \sum_l C_l \left(\frac{\sigma_{0al}}{m_a \mu_{al}^t} + \frac{\sigma_{0bl}}{m_b \mu_{bl}^t} \right) \right) = \\ &= \langle \sigma V \rangle_{cl} \left(1 + \varphi \exp \frac{E_r}{kT} \right). \quad (21) \end{aligned}$$

Здесь $\sigma(\varepsilon_p)$ — сечение химической реакции, оно имеет пороговую зависимость от кинетической энергии частиц в системе центра масс, как указано в (20), C_l — мольная доля компоненты l в смеси газов, m_a — масса частицы сорта a , μ_{al} — приведенные массы частиц сорта a и l , P — давление газа, φ — величина квантовой поправки при вычислении константы скорости реакции. Суммирование проводится по всем компонентам смеси, не считая «своей» компоненты, т. е. устанавливается, что для частиц одного сорта сечение упругого рассеяния мало: $\sigma_{0ii} = 0$. Это заключение следует из результата работы [18]: функция распределения взаимодействующих частиц пропорциональна корреляционной функции с радиусом вблизи нуля.

4. СЕЧЕНИЯ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ АТОМОВ

Полученные квантовые поправки к функции распределения частиц по импульсам для изучаемых

здесь задач химической кинетики выражаются через полные сечения упругого рассеяния на примесных атомах. Оценка с помощью классической механики для рассеяния на непроницаемых шариках радиуса R_0 дает конечное выражение $\sigma = \pi R_0^2$. Радиус R_0 находится как классическая точка поворота из уравнения $U(R_0) = E$, и для потенциала типа Ленард-Джонса это приводит к следующей оценке степенной асимптотики функции распределения по импульсам:

$$f(p) = \frac{1}{\varepsilon_p^2} \frac{1}{\varepsilon_p^t}.$$

Развитая в работах [18, 19] асимптотическая теория для потенциалов взаимодействия типа $U(r) \sim e^{-\gamma r}$, $\gamma R_0 \gg 1$, или $U(r) = c_n r^{-n}$, $n \gg 1$, позволяет вычислить значения транспортного и диффузионного сечений, фигурирующих при расчете коэффициентов переноса в газах, таких как вязкость, диффузия, теплопроводность [20].

Эта теория основана на следующем представлении классического угла рассеяния χ [21]:

$$\chi = \pi - 2\varphi = \pi - 2 \int_{r_0}^\infty \frac{\rho dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E}}}, \quad (22)$$

где E — кинетическая энергия столкновения частиц, r_0 находится из соотношения

$$1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} - \frac{U(r_0)}{E} = 0.$$

В приближенном виде можно записать:

$$\varphi = \arcsin \frac{\rho}{r_0} + \Delta\varphi, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \int_{r_0}^\infty \left[\left(1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E} \right)^{-1/2} - \left(1 - \frac{\rho^2}{r^2} \right)^{-1/2} \right] \times \\ &\times \frac{\rho dr}{r^2}. \quad (24) \end{aligned}$$

Первое слагаемое в (23) соответствует классическому рассеянию на твердом шарике радиусом R_0 :

$$r_0(\rho = 0) = R_0, \quad E = U(R_0), \quad (25)$$

$$\rho = R_0 \sin \varphi, \quad \varphi = \frac{\pi - \chi}{2}. \quad (26)$$

С полным сечением [21, с. 66]

$$\sigma = \pi R_0^2 \quad (27)$$

имеем

$$d\sigma = 2\pi\rho(\chi)\frac{d\rho(\chi)}{d\chi}d\chi = \frac{\pi R_0^2}{2}\sin\chi d\chi. \quad (28)$$

Именно это значение мы использовали ранее [22, 23]. Поправка $\Delta\varphi$ может быть найдена из выражения (24):

$$\Delta\varphi = 2\rho\sqrt{1 - \frac{\rho^2}{r_0^2}}\frac{dr_0}{d\rho^2} - 2\rho\frac{dI}{d\rho^2}. \quad (29)$$

Здесь

$$I = \int_{r_0}^{\infty} \left[\sqrt{1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E}} - \sqrt{1 - \frac{\rho^2}{r^2}} \right] dr, \quad (30)$$

величина I оценивается для потенциала отталкивания $U(r) = c_n r^{-n}$ ($n \gg 1$):

$$I = -r_0\sqrt{1 - \frac{\rho^2}{r_0^2}}\frac{q}{n}, \quad q = \int_{r_0}^{\infty} \frac{1 - \sqrt{1-x}}{x} dx = 2 - \ln 4,$$

т. е. эти поправки к классическому углу рассеяния, выражаемому первым слагаемым в (23), — поправка (24) — асимптотически малы по параметру $1/n$.

Значения производных $dr_0/d\rho^2$ находятся из уравнения

$$1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} - \frac{U(r_0)}{E} = 0$$

и оказываются также малыми по параметру $1/n$.

Проблема, связанная с классической оценкой полного сечения рассеяния даже для резко убывающих с увеличением расстояния потенциалов типа Ленард-Джонса, состоит в том, что это сечение расходится на малых углах и конечная величина получается при учете дифракции при рассеянии частицы на частично проницаемом шарике. Действительно, на малых углах сечение рассеяния на потенциале $U(r) = c_n r^{-n}$ имеет вид [21, с. 75]

$$d\sigma = \frac{1}{n} \left| \frac{2\sqrt{\pi}\Gamma(n+1)/2}{\Gamma(n/2)} \frac{c_n}{m\nu_{\infty}^2} \right|^{2/n} \frac{dO}{\theta^{2(1+1/n)}}. \quad (31)$$

Множитель перед угловой частью в (31) соответствует стандартной оценке $d\sigma \sim R_0^2$, где

$$\frac{c_n}{R_0^n} = \frac{m\nu_{\infty}^2}{2},$$

что приводит к оценке $t = 1/6$ для потенциала Ленард-Джонса ($n = 12$ на малых расстояниях).

На малых углах

$$\vartheta \approx \vartheta_{dif} \approx \frac{\lambda}{R_0} \approx \frac{1}{kR_0} \ll 1$$

сечение насыщается из-за дифракции и оказывается конечным. Множитель 2 получается в рамках квантовой механики [24, с. 42]:

$$\sigma \approx 2\pi R_0^2 \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^{2/(n-1)}. \quad (32)$$

Такую же оценку дает задача о квазиклассическом рассеянии на потенциале $U(r) = c_n r^{-n}$ [25]. Такие же зависимости сечения рассеяния на степенных потенциалах возникают в задаче об ударном уширении спектральных линий, где ρ_0 играет роль радиуса Вейскопфа, $\sigma \approx \pi\rho_0^2$, $\rho_0 = R_0(R_0/\lambda)^{1/(n-1)}$ [26]. Для расчета транспортного, диффузионного и т. д. сечений эти квантовые поправки незначительны. Таким образом, при расчете степенных асимптотик квантовых функций распределения частиц по импульсам оказываются существенными квантовые расчеты сечения упругого рассеяния, так как чисто классические сечения расходятся на больших прицельных расстояниях, а конечные значения сечений получаются при корректном учете дифракции при малых углах рассеяния.

Для парциальной фазы рассеяния на больших прицельных расстояниях $l \approx kr$, где l — квантовое число, характеризующее значение момента импульса $\hbar(l + 1/2)$, имеем

$$\begin{aligned} \delta_l &= \frac{mc_n k^{n-2}}{2\hbar^2 l^{n-1}} \frac{\Gamma(1/2)\Gamma((n-1)/2)}{\Gamma(n/2)} = \\ &= -\frac{(R_0 k)^n}{l^{n-1}} \frac{a_n}{4}. \end{aligned} \quad (33)$$

Приведем выражения для амплитуды рассеяния на потенциале $U(r) = c_n r^{-n}$ в квазиклассическом пределе [25]:

$$a_n = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma((n-1)/2)}{\Gamma(n/2)}, \quad R_0^n = \frac{c_n}{E} = \frac{c_n 2m}{\hbar^2 k^2}.$$

Полная фаза, фигурирующая в амплитуде рассеяния, записывается как

$$2\delta_l + l\vartheta = -(\pi - l\vartheta) - \frac{a_n}{2} \frac{(R_0 k)^n}{l^{n-1}}, \quad (34)$$

где ϑ — угол рассеяния. Из условия экстремума [25] следует, что

$$2\frac{d\delta_l}{dl} = -\vartheta. \quad (35)$$

Получим связи прицельного параметра с углом рассеяния φ :

$$l_0 = \rho_0 k = R_0 k \left(\frac{a_n(n-1)}{4\varphi} \right)^{1/n}, \quad (36)$$

где $\varphi = (\pi - \vartheta)/2$. Из выражения для квазиклассической асимптотики амплитуды рассеяния [25] получим:

$$f = R_0 \sqrt{\frac{1}{\sin \vartheta \varphi^{2/(n-1)}}} e^{i\psi}, \quad (37)$$

где $\psi = -2n\phi_0$.

Полное сечение упругого рассеяния оказывается соответствующим выражению (32). Отсюда следует, что $\sigma_t \sim E^{-1/(n-1)}$, и для $n = 12$ имеем $\sigma \sim E^{-t}$ при значении параметра $t = 1/11$ вместо чисто классического значения $t = 1/6$, полученного ранее. Численные оценки показывают, что разница в сечениях оказывается порядка единицы. Поэтому мы уточним оценку констант скоростей пороговых экзотермических реакций с учетом этого обстоятельства.

Приведем количественные оценки полного сечения упругого рассеяния частицы на примеси для потенциала Ленард-Джонса, который мы представим в виде

$$U(R) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{R} \right)^6 \right]. \quad (38)$$

Здесь ε_0 — глубина потенциала (возьмем характерное значение $\varepsilon_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ эВ), r_0 — радиус, на котором потенциал $U(r_0)$ обращается в нуль, $r_0 \approx 3 \text{ \AA}$ [19]. Найдем классическую точку поворота из условия $U(R_0) = E$, где E — кинетическая энергия относительного движения. При учете квантовой поправки к функции распределения по импульсам в задачах химической кинетики значение $E \approx 1$ эВ [22, 23]. Из этого условия получим в нулевом приближении:

$$R_0 \approx R_{00} = r_0 \left(\frac{4\varepsilon_0}{E} \right)^{1/12}. \quad (39)$$

Поправка δR_0 к этому значению R_0 с учетом ван-дер-ваальсовского члена, пропорционального R^{-6} , равна

$$\delta R_0 = -R_{00} \left(\frac{R_{00}}{r_0} \right)^6 = -r_0 \left(\frac{4\varepsilon_0}{E} \right)^{7/12}. \quad (40)$$

Из (39), (40) имеем

$$R_{00} \approx 1.59 \text{ \AA}, \quad \frac{\delta R_0}{r_0} = -0.08.$$

Малость величины δR_0 связана с малостью глубины ямы ε_0 по сравнению с энергией частиц на степенных хвостах распределения по импульсам. Из этих оценок получим ($E \approx 1$ эВ):

$$\sigma_{tot}^{clas} = \pi R_0^2 \approx 7.1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Для интересующего нас полного сечения упругого рассеяния имеем оценку:

$$\sigma_{tot} = 2\pi R_0^2 \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^{2/(n-1)}, \quad (41)$$

$$\frac{R_0}{\lambda} = \frac{R_0}{\hbar/mv} \approx 33.6, \quad \sigma_{tot} \approx 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

5. СРАВНЕНИЕ ПОДХОДА КИМБАЛЛА С МОДЕЛЬЮ ЛОРЕНЦЕВА ГАЗА

Важный результат для функции распределения частиц по импульсу был получен в работе [27], в которой не используются явно предположения, лежащие в основе модели Лоренца, изложенной выше (легкие частицы рассеиваются на тяжелых примесных атомах). Вывод состоит в том, что в асимптотической области функция распределения ансамбля взаимодействующих частиц определяется корреляциями частиц в непосредственной близости при их взаимодействии. В этой работе рассматривалось кулоновское взаимодействие между заряженными частицами при предположении, что значения зарядов частиц (состав плазмы) известны для данных условий среды, и отмечался универсальный характер полученных результатов для вещества различной природы: атомы, молекулы или конденсированная среда. Основная идея проведенных в работе [27] вычислений состоит в том, что при сближении двух частиц их взаимодействие оказывается доминирующим и основные физические результаты, в частности, особенности многочастичной волновой функции, могут быть получены из двухчастичного уравнения Шредингера.

Рассматривая отталкивательное кулоновское взаимодействие двух частиц с зарядами Z_a, Z_b и приведенной массой μ_{ab} получаем в таком приближении уравнение Шредингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{ab}} \nabla_{ab}^2 + \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} \right) \psi = F, \quad (42)$$

где F не содержит особенностей при малых r . На малых расстояниях можно получить решение уравнения (выделение особенности на малых r):

$$\psi = f \left(1 + \frac{|r|}{a_{ab}} \right), \quad (43)$$

где

$$a_{ab} = \frac{\hbar^2}{\mu_{ab} Z_a Z_b e^2} \quad (44)$$

— радиус Бора.

Используя это решение, можно перейти к функции распределения частиц по импульсам, вычисляя фурье-образ от произведения найденных решений с особенностями при сближении частиц сорта a с частицами l и m . Далее в полученном ответе нужно устремить точки l и m друг к другу. В результате для асимптотики функции распределения по импульсам было найдено выражение

$$f_{al}(p) = \frac{64\pi^2 \mu_{al}^2}{\hbar^3 \hbar^4} \frac{Z_a^2 Z_l^2 e^4 N_l}{k^8}. \quad (45)$$

Легко видеть, что эти асимптотики в рамках модели Лоренца и в подходе Кимбалла совпадают. Такое совпадение можно наблюдать независимо от массы частиц, будь то электроны или ядерные частицы, и от того, имеет место вырождение или нет.

Интересно, что в отличие от модели Лоренца формулы Кимбалла справедливы при любом соотношении масс сталкивающихся частиц. Для рассеяния частиц сорта a между собой из метода Кимбалла получим:

$$f_{aa}(p) = \frac{16\pi^2 \mu_{aa}^2}{\hbar^7} \frac{Z_a^4 e^4 N_l}{k^8} g_{aa}(0). \quad (46)$$

В неидеальной плазме эти вклады малы, пропорциональны ион-ионной корреляционной функции. Вклад квантовых эффектов в асимптотику функции распределения протонов и других ионов за счет рассеяния их на нейтральных атомах и электронах мал из-за малости сечений и квадрата приведенной массы.

Можно сравнить асимптотики функции распределения, полученные методом Кимбалла и в рамках модели Лоренца для потенциала взаимодействия, имеющего особенность вблизи нулевого расстояния между частицами:

$$U = \frac{C}{r^n}, \quad n \leq 3. \quad (47)$$

Уравнение Шредингера с таким потенциалом,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{ab}} \nabla_{ab}^2 + \frac{C}{r^n} \right) \psi = F, \quad (48)$$

будет иметь решение

$$\psi(r) = \psi_0 \left(1 - \frac{2\mu_{al}C}{\hbar^2(n-2)(3-n)r^{n-2}} \right). \quad (49)$$

После вычисления квадрата фурье-образа от этого решения получим

$$n_p \approx \frac{1}{k^{10-2n}}. \quad (50)$$

В то же время из выражения для квантовой поправки к максвелловскому распределению по импульсам, следующему из модели лоренцева газа (см. выше), имеем

$$f(p) \approx \frac{\hbar N_l T^{3/2} \sigma_t(l) \sqrt{\pi}}{2\pi \varepsilon_p^2 \sqrt{2\mu_{al}}} \approx \frac{1}{k^4} \left| \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U(r) d^3r \right|^2, \quad (51)$$

где

$$\sigma_t \approx k^{2n-6}. \quad (52)$$

Вычисляя амплитуду рассеяния на потенциале рассматриваемого типа в борновском приближении, получим

$$f_n \approx \frac{\sigma_t}{\varepsilon^2} \approx \frac{1}{k^{10-2n}}, \quad (53)$$

что согласуется с (50).

6. АСИМПТОТИКА ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Результат, полученный Кимбаллом, может быть обобщен на случай, в котором асимптотика функции распределения частиц по импульсам связывается с амплитудой рассеяния двух частиц вне массовой поверхности. В простейшем виде задача о взаимодействии двух частиц сводится к задаче о рассеянии частицы с приведенной массой в поле неподвижного центра. Ее волновая функция представляется в виде суммы волновых функций свободно движущейся частицы и сферической волны, рассеянной под углом θ на этом центре. Таким образом, волновая функция частицы как решение уравнения Шредингера может быть представлена в асимптотической области по переменной r , вдали от рассеивающего центра в виде [25]

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}) + \frac{\exp(ip_j r)}{r} F(\theta), \quad (54)$$

где $F(\theta)$ — амплитуда рассеяния. В импульсном представлении эта волновая функция может быть записана как

$$\psi_j(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j) + \frac{4\pi F(\mathbf{p}, \mathbf{p}_j)}{p_j^2 - p^2 + i0}, \quad (55)$$

где

$$F(\mathbf{p}, \mathbf{p}_j) = -\frac{m}{(2\pi)^4} \int U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \psi_j(\mathbf{p}') d\mathbf{p}'. \quad (56)$$

Поскольку рассматривается асимптотическая форма $f(\mathbf{p})$ при больших значениях импульса,

становится возможным использовать борновское приближение для амплитуды рассеяния. В этом приближении приходим к формуле, учитывающей рассеяние на примесных частицах:

$$\psi_j(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j) + \frac{2m}{p_j^2 - p^2 + i0} \times \sum_l \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j)\mathbf{R}_l\right\} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j), \quad (57)$$

где $U(\mathbf{p})$ — фурье-образ $U(\mathbf{r})$.

Функция распределения по импульсам для канонического ансамбля частиц с температурой $T = 1/\beta$ определяется усреднением по состояниям частиц с различной энергией E_j :

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{ZV} \sum_j \exp(-\beta E_j) |\psi_j(\mathbf{p})|^2. \quad (58)$$

Если подставить выражение (57) в (58) и затем усреднить по положениям примесных частиц, то для больших значений импульса \mathbf{p} получим

$$f(\mathbf{p}) \approx \hbar \frac{N}{V} \frac{|U(\mathbf{p})|^2}{\varepsilon^2}. \quad (59)$$

Более того, для короткодействующего потенциала амплитуда рассеяния (56) может быть представлена как сумма амплитуд рассеяния частиц в присутствии одного атома примеси $F^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_j)$:

$$f(\mathbf{p}) \approx \hbar \frac{N}{V} \frac{1}{\varepsilon^2} \int |F^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_j)|^2 d\Omega. \quad (60)$$

Здесь для удобства введена переменная $\varepsilon = p^2/2m$ вместо абсолютной величины импульса. Эта переменная оказывается весьма удобной при изотропной, не зависящей от направления вектора \mathbf{p} , а зависящей только от его абсолютной величины, функции распределения. Полученный результат не требует применимости борновского приближения, которое использовалось ранее при сравнении результатов модели лоренцева газа и подхода Кимбалла. Подобный результат получается для ширины лоренциана обобщенной функции распределения частиц по энергиям и импульсам (см. (6)), при этом сечение полного рассеяния вычисляется точно в случае, когда борновское приближение неприменимо (например, для потенциала (47) с $n > 3$), как это делается в теории примесных металлов [28]. В частности, такой подход использовался при оценке (7) для потенциала Ленард-Джонса, где сечение полного рассеяния вычислялось в рамках классической механики (см. [21]) с использованием точки поворота.

Аналогичный результат может быть получен при преобразовании Фурье волновой функции частицы также в присутствии одиночного атома примеси:

$$f(\mathbf{p}) \approx \hbar \frac{N}{V} \frac{1}{\varepsilon^2} \times \int \left| \int \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}\right) U(\mathbf{r}) \psi_j^{(+)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 d\Omega. \quad (61)$$

Поскольку предметом исследования в данной работе является плотная среда, в которой местоположения атомов примеси могут быть сильно скоррелированы, представляется возможным учесть эту взаимосвязь с помощью корреляционной функции $g(\mathbf{R})$. Это приведет к дополнительному множителю $S(\mathbf{p}_j)$ при проведении усреднения по состояниям системы частиц:

$$f(\mathbf{p}) \approx \hbar \frac{N}{V} \frac{1}{\varepsilon^2} \int |F^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_j)|^2 S(\mathbf{p}_j) d\Omega, \quad (62)$$

где

$$S(\mathbf{p}_j) = 1 + \frac{N}{V} \int (g(\mathbf{R}) - 1) \times \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}_j\cdot\mathbf{R}}{\hbar}\right) d\mathbf{R}. \quad (63)$$

В выражениях (60), (61) и (62) имеем $p_i \approx \sqrt{2mT} \ll p$. Из (59) может быть получена зависимость функции распределения в асимптотической области импульса для различного вида энергии взаимодействия частиц. Учтем при этом, что $U(\mathbf{p})$ является фурье-образом $U(\mathbf{r})$. Например, если $U(\mathbf{r}) \sim \delta(\mathbf{r})$ при больших значениях p , то $f(\mathbf{p}) \sim \hbar n/p^4$, этот результат получен Беляковым [29]. Для потенциала $U(\mathbf{r}) \sim 1/r$ функция распределения $f(\mathbf{p}) \sim \hbar n/p^8$ — это результат Галицкого и Якимца [30]. В релятивистском случае короткодействующего потенциала $f(\mathbf{p}) \sim \hbar n/p^6$.

Определив влияние полного сечения упругого рассеяния на функциональную зависимость квантовой добавки к функции распределения частиц по кинетической энергии для различных моделей потенциалов взаимодействующих частиц, остановимся на модели Ленард-Джонса (38). Отсюда вытекает значение параметра $t = 1/11$ в выражении (19) для функции распределения. Эта величина получена при квантовом рассмотрении процесса упругого соударения молекул и отличается от чисто классического значения $t = 1/6$, которое использовалось ранее [23, 24].

На рис. 1 представлены зависимости функции распределения молекул водорода по кинетической энергии для смеси 4 % H₂ + 2 % O₂ + Ar.

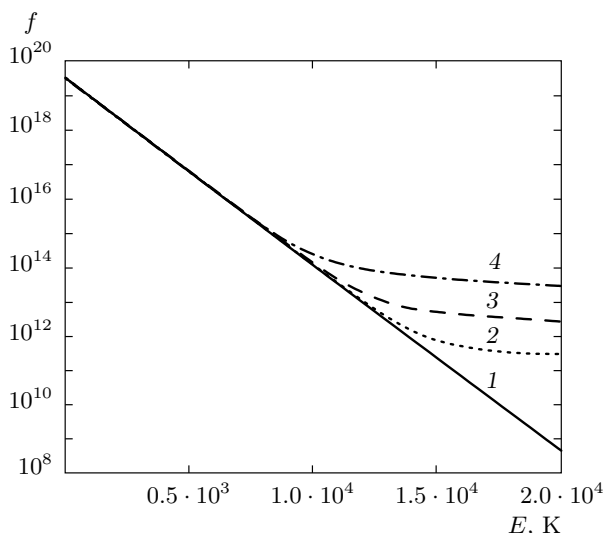


Рис. 1. Функции распределения по кинетической энергии. Кривая 1 — максвелловская функция, кривые 2–4 — функции с учетом квантовых поправок при давлении 1 (2), 10 (3), 100 (4) бар. Температура — 800 К

Сечение реакции в общем виде было записано в формуле (21) как

$$\langle \sigma V \rangle = \langle \sigma V \rangle_{cl} \left(1 + \varphi \exp \frac{E_r}{kT} \right). \quad (64)$$

Для выбранной модели упругих столкновений Ленард-Джонса с учетом квантовых эффектов при вычислении сечений упругих столкновений с параметром $t = 1/11$ и сечения реакции с пороговой энергией (20) величина квантовой поправки к константе скорости реакции для смеси компонент может быть рассчитана по формуле

$$\begin{aligned} \varphi = & \frac{1.12P(atm)}{(\Delta E_0 + T)\sqrt{T}} \times \\ & \times \sum_l C_l \left(\frac{\sigma_{0al}}{10^{-15}} \frac{1}{\sqrt{A_a}} \left(\frac{A_b}{A_a + A_b} \right)^{13/22} \left(\frac{A_a + A_l}{A_l} \right)^{1/11} + \right. \\ & \left. + \frac{\sigma_{0bl}}{10^{-15}} \frac{1}{\sqrt{A_b}} \left(\frac{A_a}{A_a + A_b} \right)^{13/22} \times \right. \\ & \left. \times \left(\frac{A_b + A_l}{A_l} \right)^{1/11} \right), \quad (65) \end{aligned}$$

где C_l, A_l — соответственно мольные доли и атомные веса молекул в смеси. Для смеси, состоящей только из двух компонент, эта формула сводится к соотношению

$$\varphi = \frac{1.12P\sigma/10^{-15}}{\sqrt{T}(\Delta E_0 + T)} \sqrt{\frac{A_a A_b}{A_a + A_b}} \left(\frac{C_a}{A_b} + \frac{C_b}{A_a} \right). \quad (66)$$

Здесь C_a и C_b — мольные доли, A_a, A_b — атомные веса этих молекул, участвующих в реакции, температура T и пороговая энергия ΔE_0 измеряются в Кельвинах, давление P — в атмосферах.

7. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

Для исследования влияния квантовых эффектов на процесс воспламенения водорода был проведен тщательный анализ существующих кинетических механизмов, описывающих воспламенение водородо-воздушных и водородо-кислородных смесей вблизи низкотемпературных пределов воспламенения. Для того чтобы проверить приемлемость различных кинетических механизмов, были отобраны наиболее надежные экспериментальные данные по задержкам воспламенения в смеси 4 %H₂ + 2 %O₂ + Ar за ударными волнами, представленные в работе [3] (рис. 2, чер-

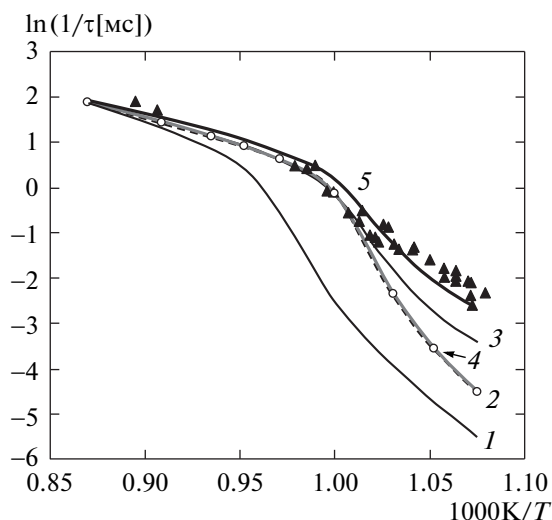
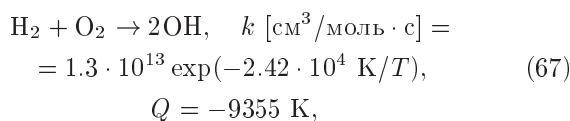


Рис. 2. Аррениусовские зависимости задержек воспламенения τ в смеси 4%Н₂ + 2%О₂ + Ar. \blacktriangle — экспериментальные данные [3]; результаты расчетов: кривая 1 — по классической модели (GRI-Mech-III) [31], 2 — по модифицированному GRI-механизму [5], 3 — с учетом квантовых поправок по измененному GRI-механизму [5] для 30 высокопороговых реакций; светлые кружки 4 — при дополнении GRI-механизма реакцией (67) без квантовых поправок. Кривая 5 — результаты расчетов задержек воспламенения по измененному GRI-механизму [5] с учетом реакции (67) с квантовыми поправками для всех соответствующих реакций

ные треугольники). В качестве первого приближения был выбран общепринятый в зарубежной литературе GRI-механизм [31], включающий 200 прямых и обратных реакций, который представляет самое полное и надежное описание кинетических механизмов воспламенения, горения и детонации в различных газообразных горючих смесях. Результаты расчетов задержек воспламенения для тех же условий, что и в экспериментах [3], показаны на рис. 2 (кривая 1). Хорошо видно серьезное расхождение между результатами экспериментов и расчетов, увеличивающееся с уменьшением температуры. Для следующего приближения были выполнены расчеты с использованием улучшенного GRI-механизма, предложенного в работе [5], (рис. 2, кривая 2). В данном случае наблюдается намного лучшее совпадение результатов экспериментов и расчетов, однако при температурах ниже 1000 К все еще имеется серьезное несоответствие.

Дальнейший анализ включал нахождение ключевых реакций, которые определяют температурную зависимость задержек воспламенения. Для этого исследовалась чувствительность выбранной кинетической модели к основным реакциям процесса, имеющим наибольшие энергии активации. В результате такого анализа чувствительности были определены 30 самых важных высокопороговых реакций с образованием активных радикалов: O, H, O, HO₂ и H₂O₂. Результаты вычислений задержек воспламенения с константами скоростей всех этих 30 реакций с квантовыми поправками, определяемыми уравнениями (65) и (66), показаны на рис. 2 (кривая 3). Ясно видно, что учет квантовых поправок существенно уменьшает задержки воспламенения при температуре T ниже 1000 К, однако согласие с экспериментальными данными не было достигнуто. Поэтому была введена дополнительная реакция:



которая не была включена в улучшенный GRI-механизм из-за очень высокой энергии активации. Расчеты без квантовых поправок подтвердили, что реакция (67) действительно не имеет никакого влияния при этих условиях (см. кружки 4 на рис. 2). С другой стороны, учет квантовых поправок для этой реакции (см. кривую 5) полностью устраняет противоречие между экспериментом и расчетами, т. е. позволяет правильно описать процесс воспламенения водорода вблизи низкотемпературного предела.

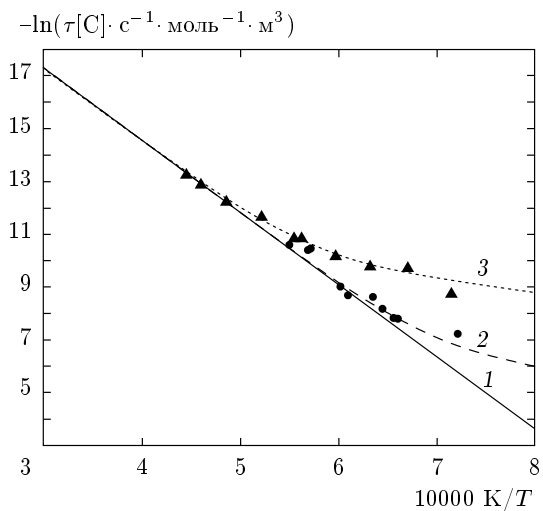


Рис. 3. Аррениусовские зависимости периодов индукции роста конденсированной фазы при пиролизе C_3O_2 . Прямая 1 — уравнение (68); • и кривая 2 — результаты экспериментов и расчетов для смеси 3.3 % $\text{C}_3\text{O}_2 + \text{Ar}$, $P = 3$ атм; ▲ и кривая 3 — результаты экспериментов и расчетов для смеси 0.33 % $\text{C}_3\text{O}_2 + \text{Ar}$, $P = 55$ атм

8. ИНИЦИИРОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ В НЕДОКИСИ УГЛЕРОДА И АЦЕТИЛЕНЕ

Для детального анализа возможности проявления квантовых эффектов при инициировании детонации в недоокиси углерода и ацетилене было проведено несколько серий экспериментов по измерению периодов индукции процессов роста конденсированных частиц в C_3O_2 и C_2H_2 в области низкотемпературных пределов инициирования детонационных волн конденсации при различных давлениях. Эксперименты были проведены за отраженными ударными волнами на ударной трубе высокого давления с внутренним диаметром 78 мм. Исследовались смеси, содержащие от 3 % до 30 % C_3O_2 и C_2H_2 в аргоне. Давление за отраженной ударной волной варьировалось в диапазоне от 0.3 атм до 55 атм. Периоды индукции роста частиц τ измерялись по ослаблению лазерного излучения в сечении на расстоянии 28 мм от торца трубы. Скорость ударной волны и абсолютное давление за фронтом волны измерялись с помощью трех калиброванных пьезодатчиков давления.

На рис. 3 приведены результаты измерений в смесях, содержащих различное количество C_3O_2 в аргоне. Измерения проводились при давлениях 3 атм и 55 атм. Характерно, что все данные о периодах индукции в области от 2500 К до 1800 К описываются единой зависимостью (прямая на рис. 3), которая

может быть представлена в виде

$$\ln \left(\tau[C] \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right) = -25.44 + \frac{2.721 \cdot 10^4 \text{ К}}{T}, \quad (68)$$

где $[C]$ — концентрация углеродосодержащих молекул C_3O_2 . Однако при дальнейшем снижении температуры наклон зависимостей начинает уменьшаться, причем при более высоких давлениях этот эффект проявляется гораздо раньше и выражен намного сильнее.

Энергия активации процесса конденсации, определяемая эмпирическим уравнением (68), является некой феноменологической величиной, отражающей «узкое горло» сложного процесса распада C_3O_2 и последующего роста частиц.

При уменьшении температуры ниже 1800 К экспериментальные данные указывают на снижение эффективной энергии активации процесса, которое трудно объяснить в рамках классических представлений. Поэтому мы попытались объяснить наблюдаемое явление квантовыми эффектами, приводящими к уменьшению наблюдаемых порогов эндотермических реакций. При этом, чтобы сохранить формализм уравнения (64), нам пришлось предположить, что при температурах выше 1800 К, при которых вклад квантовых поправок пренебрежимо мал, экспериментальные данные отражают эффективную энергию активации $\Delta E_0 = 226 \text{ кДж/моль} = 27210 \text{ К}$ некой конкретной эндотермической реакции, являющейся узким горлом всего процесса, а асимптотическое значение аррениусовского наклона константы скорости при низких температурах, наблюдаемое в экспериментах, Q_{eff} , в соответствии с уравнением (64) определяет эффективную энтальпию этой реакции. При аппроксимации низкотемпературных данных прямой с наклоном

$$Q_{eff} = 8400 \text{ К} \approx 70 \text{ кДж/моль} \quad (69)$$

результаты расчетов для различных давлений и концентраций C_3O_2 в аргоне показаны на рис. 3 кривыми 2 и 3. Хорошо видно, что результаты расчетов очень хорошо воспроизводят как значение температуры, при котором начинается влияние квантовых эффектов, так и расслоение по давлению, наблюдаемые в экспериментах. Полученные результаты можно рассматривать как доказательство проявления квантовых эффектов при инициировании детонационной волны конденсации в C_3O_2 .

Анализ результатов, полученных при исследовании пиролиза ацетилена, привел к аналогичным выводам. На рис. 4 представлены результаты измерений периода индукции τ в смесях, содержащих 10 %

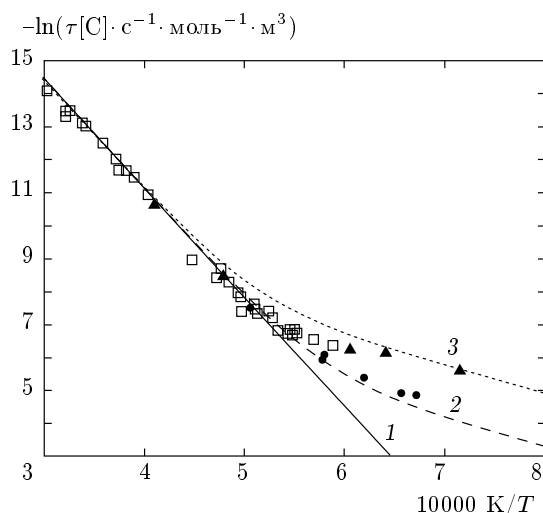


Рис. 4. Аррениусовские зависимости периодов индукции роста конденсированной фазы при пиролизе C_2H_2 . Прямая 1 — уравнение (70); \square — данные эксперимента [32] для смеси 10 % $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$, $P = 0.3\text{--}0.75$ атм; \blacktriangle и кривая 2 — результаты экспериментов и расчетов в смеси 10 % $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$, $P = 6$ атм; \bullet и кривая 3 — результаты экспериментов и расчетов для смеси 10 % $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$, $P = 30$ атм

C_2H_2 в аргоне при давлениях 6 атм и 30 атм. На этом же рисунке приведены для сравнения данные классической работы Танзава и Гардинера [32], в которой подобные измерения были проведены в такой же смеси 10 % C_2H_2 в аргоне при гораздо более низких давлениях 0.3–0.75 атм. Хорошо видно, что все данные в области температур от 3200 К до 2000 К с высокой степенью точности описываются единой зависимостью:

$$\ln \left(\tau[C] \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right) = -24.39 + \frac{3.319 \cdot 10^4 \text{ К}}{T}, \quad (70)$$

где $[C]$ — концентрация молекул C_2H_2 . Однако при дальнейшем снижении температуры все данные указывают на существенное вышоложивание температурной зависимости, при этом периоды индукции, измеренные при давлении 30 атм, оказываются заметно меньше измеренных при 6 атм.

Предположим, как и ранее, что величина $\Delta E_0 = 276 \text{ кДж/моль} = 33190 \text{ К}$ при температуре T выше 2000 К отражает эффективную энергию активации реакции, являющейся «узким горлом» всего процесса, а асимптотическое поведение экспериментальных данных при понижении температуры может быть вполне аппроксимировано прямыми с наклоном, определяющим эффективный барьер реакции, равный

$$Q_{eff} = 12700 \text{ К} \approx 106 \text{ кДж/моль}. \quad (71)$$

Результаты расчетов констант скорости роста частиц с учетом квантовых поправок по формулам (65), (66) представлены на рис. 4 прерывистыми кривыми. Видно, что в этом случае результаты расчетов очень хорошо воспроизводят как значение температуры, при котором начинается влияние квантовых эффектов, так и расслоение по давлению, наблюдаемые в экспериментах.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализировано влияние квантовых эффектов на функцию распределения частиц по импульсам. В плотной среде при частых столкновениях частиц исчезает соответствие между полной и кинетической энергиями частиц, как следствие соотношения неопределенностей для переменных координата-импульс. При этом в задачах статистической физики используется модель обобщенной функции распределения, которая определяется как полной энергией, так и импульсом частицы. Функция распределения частиц по импульсам может быть вычислена в результате усреднения, т. е. интегрированием обобщенной функции распределения по полной энергии. Полученная в результате функция имеет степенную, а не экспоненциальную зависимость в асимптотической области импульса. Этот эффект вызывает очень большой рост скоростей реакций, если зависимость сечения этих реакций от кинетической энергии имеет пороговый характер. Как показывают вычисления, в определенных условиях может на несколько порядков увеличиться скорость реакции синтеза или в несколько раз возрасти скорость химических эндотермических реакций. Таким образом, возникает необходимость экспериментального подтверждения полученного эффекта.

Резкое увеличение скорости реакций термоядерного синтеза пока не получило однозначного экспериментального подтверждения, однако можно утверждать, что наблюдаемые в экспериментах отклонения в аррениусовских зависимостях периодов индукции инициирования детонационных волн конденсации вполне описываются квантовыми поправками, вызванными увеличением высокоэнергетичных хвостов функций распределения реагирующих частиц по импульсам при высоких давлениях в силу проявления принципа неопределенностей для энергии сталкивающихся частиц при высокой частоте соударений.

Работа выполнена в рамках госконтракта с Государственной корпорацией по атомной энергии «Росатом» № Н.4Х.44.90.13.1106 при частичной поддержке гранта Президента РФ НШ-2447.2012.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Е. Гельфанд, О. Е. Попов, Б. Б. Чайванов, *Водород. Параметры горения и взрыва*, Физматлит, Москва (2008) [B. E. Gel'fand, O. E. Popov, and B. B. Chaivanov, *Hydrogen: Parameters of Combustion and Explosion*, Fizmatlit, Moscow (2008)].
2. B. L. Wang, H. Oliver, and H. Groenig, *Combust. Flame* **133**, 93 (2003).
3. G. A. Pang, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, *Proc. Combust. Inst.* **32**, 181 (2009).
4. F. L. Dryer and M. Chaos, *Combust. Flame* **152**, 293 (2008).
5. Z. Hong, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, *Combust. Flame* **158**, 633 (2011).
6. E. L. Petersen, D. M. Kalitan, A. V. Barrett et al., *Combust. Flame* **149**, 244 (2007).
7. А. В. Емельянов, А. В. Еремин, А. А. Макеич, В. Е. Фортов, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 556 (2008).
8. A. V. Emelianov, A. V. Eremin, V. E. Fortov et al., *Phys. Rev. E, Rapid Comm.* **79**, 035303 (2009).
9. А. В. Емельянов, А. В. Еремин, В. Е. Фортов, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 101 (2010).
10. X. G. Wagner, П. А. Власов, К. Ю. Дерге, А. В. Еремин, И. С. Заслонко, Д. Танке, *Кинетика и катализ.* **42**, 645 (2001).
11. P. A. Vlasov and J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* **29**, 2335 (2002).
12. H. Böhm, A. Emelianov, A. Eremin, C. Schulz, and H. Jander, *Combust. Flame* **159**, 932 (2012).
13. K. J. Dorge, D. Tanke, and H. Gg. Wagner, *Zeit Phys. Chem.* **212**, 219 (1999).
14. A. V. Emelianov, A. V. Eremin, A. A. Makeich et al., *Proc. Combust. Inst.* **31**, 649 (2007).
15. А. Н. Старостин, А. Г. Леонов, Ю. В. Петрушевич и др., *Физика плазмы* **31**, 146 (2005).
16. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин, М. Д. Таран, *УФН* **175**, 199 (2005).
17. Л. Каданов, Г. Бейм, *Квантовая статистическая механика*, Мир, Москва (1964).

18. Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, М. А. Чибисов, ЖЭТФ **56**, 340 (1969).
19. А. В. Елецкий, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, *Явления переноса в слабоионизованной плазме*, Атомиздат, Москва (1975).
20. Д. Гиршфельд, Ч. Кергис, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, Изд-во иностр. лит., Москва (1961).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, Москва (1965).
22. А. В. Емельянов, А. В. Еремин, Ю. В. Петрушевич и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 570 (2011).
23. A. V. Drakon, A. V. Emelianov, A. V. Eremin et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 183201 (2012).
24. А. Б. Мигдал, *Качественные методы в квантовой теории*, Наука, Москва (1975).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963).
26. Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Е. А. Юков, *Возбуждение атомов и уширение спектральных линий*, Физматгиз, Москва (1979).
27. C. Kimball, J. Phys. A: Math. Gen. **8**, 1513 (1975).
28. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).
29. В. А. Беляков, ЖЭТФ **40**, 1210 (1961).
30. В. М. Галицкий, В. В. Якимец, ЖЭТФ **51**, 957 (1966).
31. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html.
32. T. Tanzawa and W. C. Gardiner, Jr., Proc. Combust. Inst. **17**, 563 (1979).