

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Квантовые поправки к равновесным константам скорости неупругих процессов

А.В. Елецкий, А.Н. Старостин, М.Д. Таран

Рассмотрены квантовые поправки к равновесным выражениям для константы скорости неупругих процессов, обусловленные отклонением равновесной функции распределения частиц по импульсам от максвелловской при высоких давлениях газа и относительно низких температурах. Указанное отклонение может интерпретироваться как проявление соотношения неопределенностей для энергии сталкивающихся частиц при высокой частоте упругих соударений. Величину энергии, равную $\sim \hbar\nu$ (где ν — частота соударений), следует сравнивать с величиной температуры. Учет этого отклонения приводит к изменению температурных зависимостей констант скорости адиабатических и экзотермических процессов. В качестве конкретных примеров рассмотрены температурные зависимости константы скорости колебательной релаксации двухатомных молекул, а также констант скорости термоядерных и химических реакций. Учет рассматриваемой поправки позволяет объяснить наблюдаемые экспериментально аномалии в температурных зависимостях констант скорости указанных выше процессов.

PACS numbers: 05.30.-d, 25.60.Pj, 82.20.-w, 82.20.Db

Содержание

1. Введение (299).
 2. Функция распределения частиц по импульсам с учетом квантовой поправки (300).
 3. Амплитуда неупругого VT-столкновения вне массовой поверхности (302).
 4. Оценка константы скорости VT-релаксации в плотных средах с учетом эффектов квантовой неопределенности энергии (304).
 5. Реакция термоядерного синтеза (305).
 6. Кинетика экзотермических химических реакций (309).
 7. Квантовые поправки к неравновесной функции распределения электронов по кинетическим энергиям в плотном газе (310).
 8. Заключение (312).
- Список литературы (312).

1. Введение

Как известно, при низких температурах константы скорости многих экзотермических химических реакций, а также адиабатических процессов характеризуются

резко возрастающей температурной зависимостью. Наличие и вид такой зависимости определяют характер протекания таких важных явлений, как переход горения в детонацию и распространение пламени, колебательная релаксация и даже реакции термоядерного синтеза. В случае экзотермических реакций эта зависимость может быть обусловлена пороговым характером реакции и имеет место при условии, когда температура газа T много меньше характеристической пороговой энергии процесса ΔE . В случае адиабатических процессов, условием протекания которых является критерий $b\Delta E/\hbar v \gg 1$ (b — характерный радиус действия межмолекулярных сил, v — скорость соударения), причиной резкой температурной зависимости константы скорости является резкое экспоненциальное возрастание вероятности рассматриваемого процесса в зависимости от скорости соударения. В обоих случаях конкретный вид температурной зависимости константы скорости процесса определяется поведением функции распределения частиц по кинетическим энергиям при энергиях, значительно превышающих температуру газа, или, как говорят, "на хвосте максвелловского распределения". В условиях разреженного газа равновесный вид функции распределения частиц по кинетическим энергиям описывается максвелловской экспонентой

$$f(\varepsilon) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \quad (1)$$

(ε — кинетическая энергия частицы). Это приводит к известной аррениусовской температурной зависимости

$$k \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \quad (2)$$

А.В. Елецкий, Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российская Федерация

Тел./Факс (095) 196-72-80

E-mail: eletskaa@imp.kiae.ru

А.Н. Старостин, М.Д. Таран, Государственный научный центр РФ

"Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований", 142190 г. Троицк, Московская обл., Российская Федерация

Тел./Факс (095) 334-51-58. Тел. (095) 196-98-40

E-mail: staran@triniti.ru

Статья поступила 4 августа 2004 г.,
после доработки 13 октября 2004 г.

для константы скорости многих экзотермических процессов и к зависимости типа Ландау – Теллера

$$k \sim \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/3} \right] \quad (3)$$

для адиабатического процесса с выделением энергии (здесь $T_0 \gg T$ — параметр, зависящий от свойств сталкивающихся частиц).

Однако в условиях повышенных давлений функция распределения частиц по кинетическим энергиям на высокоэнергетическом "хвосте" может существенно отличаться от простой экспоненциальной зависимости (1). Это, как впервые отмечено Галицким и Якимцом [1], обусловлено эффектом квантовой неопределенности энергии частиц в среде при высокой частоте соударений, т.е. своеобразным уширением спектральных функций частицы. Для контура спектральной линии аналогом эффекта "хвостов" у функции распределения по импульсам является лоренцевская асимптотика на "крыльях" спектральной линии на фоне центрального доплеровского ядра. В то же время, в отличие от чисто классической интерпретации контура спектральной линии, наличие степенного хвоста на функции распределения по импульсам имеет принципиально квантовую природу, так как в классической статистике из-за коммутативности кинетической и потенциальной энергий равновесное распределение частиц остается максвелловским при любой плотности газа и силе их взаимодействия. В силу этого эффекта к экспоненциально спадающей функции распределения частиц по импульсам (или их кинетическим энергиям) добавляется слагаемое, более медленно, степенным образом спадающее с ростом кинетической энергии. Показатель степени, определяющий указанную степенную функцию, определяется характером зависимости сечения упругого рассеяния частиц от энергии в той области энергий, которая вносит основной вклад в формирование функции распределения. Относительный вклад неэкспоненциальной добавки к функции распределения частиц по энергиям растет с ростом плотности сталкивающихся частиц, поскольку при этом возрастает частота соударений, а также с уменьшением температуры, поскольку при этом экспоненциальное слагаемое более резко падает с температурой, чем степенное. Учет неэкспоненциальной добавки к функции распределения частиц по импульсам при относительно высоких давлениях и низких температурах приводит к значительным изменениям температурных зависимостей констант скорости адиабатических и экзотермических процессов по сравнению с классическими выражениями (2), (3).

Наряду с интерпретацией, основанной на соотношении неопределенностей энергия–время, для эффекта отрастания "хвостов" у функции распределения может быть предложена интерпретация, основанная на соотношении неопределенностей между координатой и импульсом. Согласно такой интерпретации, взаимодействие частицы с ее окружением ограничивает доступный ей объем конфигурационного пространства, что, в соответствии с соотношением неопределенностей, приводит к увеличению объема в импульсном пространстве, т.е. к росту доли частиц, имеющих более высокое значение импульса. Связь между двумя способами интерпретации эффекта степенных "хвостов" на функции распределения по импульсам можно охарактеризовать соотноше-

нием $\hbar v/T \sim \lambda_T/l$, где λ_T — тепловая длина волны де Бройля частицы, l — ее длина свободного пробега по отношению к изменению импульса. В данном случае мы рассматриваем модель лоренцевского газа и ограничиваемся пределом, когда параметр λ_T/l является малым. В пределе $\lambda_T/l \sim 1$ теория сильно усложняется и возникает возможность локализации Андерсона.

В данной статье развит модельный подход к проблеме учета квантовых поправок к функции распределения частиц по импульсам. На примере рассмотрения нескольких типов процессов показано, что учет квантовых поправок к равновесной функции распределения частиц по импульсам позволяет объяснить, по крайней мере качественно, некоторые экспериментально наблюдаемые аномалии в температурных зависимостях констант скоростей колебательной релаксации молекул, реакций термоядерного синтеза и констант скоростей экзотермических химических реакций, определяющих время самовоспламенения кислородно-водородной смеси.

2. Функция распределения частиц по импульсам с учетом квантовой поправки

Обобщенная функция распределения частиц по энергиям E и импульсам p имеет следующий вид:

$$f(E, \mathbf{p}) \equiv \int \exp(iE\tau - i\mathbf{p}\mathbf{r}) < \Psi^*(x_2) \Psi(x_1) > d\tau d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Здесь $x = (\mathbf{r}, t)$, $\tau = t_1 - t_2$; $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$; $\Psi(x)$ — полевой оператор частицы в гейзенберговском представлении. Как было показано в [2],

$$f(E, \mathbf{p}) = n(E) \frac{\gamma(E, \mathbf{p})}{\pi [(E - \varepsilon_p - \Delta(E, \mathbf{p}))^2 + \gamma^2(E, \mathbf{p})]} \equiv n(E) \delta_\gamma(E - \varepsilon_p), \quad (5)$$

где $n(E)$ — число заполнения. В частности, для электронов в условиях термодинамического равновесия

$$n(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/T] + 1}. \quad (6)$$

Здесь μ — химический потенциал, T — температура, $\varepsilon_p = p^2/2m$ — кинетическая энергия, $\gamma \sim \hbar v$ — столкновительная ширина, v — частота соударений, Δ — плотностной сдвиг энергии. Функция распределения частиц по импульсам получается в результате интегрирования выражения (5) по энергиям:

$$f(\mathbf{p}) = \int dE f(E, \mathbf{p}). \quad (7)$$

В частности, в газе низкой плотности столкновительная ширина γ спектральной функции $\delta_\gamma(E - \varepsilon_p)$ пренебрежимо мала, поэтому лоренциан в (5) выполняет роль δ -функции. Это дает

$$f(\mathbf{p}) = \exp\left(\frac{\mu}{T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{T}\right), \quad (8)$$

что соответствует классической максвелловской функции распределения частиц по импульсам. В случае газа

конечной плотности выражение для функции распределения частиц по импульсам в области больших импульсов $\varepsilon_p \gg \{T, \gamma, \Delta\}$ содержит, наряду с резонансной, максвелловской зависимостью (8), также степенную поправку

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{\pi \varepsilon_p^2} \int_{-\infty}^{\infty} n(E) \gamma(E, \mathbf{p}) dE. \quad (9)$$

Относительно простые выражения для квантовой поправки к функции распределения частиц по импульсам получаются в рамках модели лоренцевского газа, где рассматривается небольшая примесь легких частиц с концентрацией n , движущихся в газе тяжелых частиц с концентрацией N [3]. В этом случае для величины $\gamma(E, \mathbf{p})$ используется следующее приближенное интегральное уравнение, принятое в теории металлов:

$$\gamma(E, \mathbf{p}) = \frac{\pi N}{\hbar^3} \int |U(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1)|^2 \delta_\gamma(E - \varepsilon_{p_1}) \frac{d^3 \mathbf{p}_1}{(2\pi)^3}, \quad (10)$$

а величина $\Delta(E, \mathbf{p})$ дается следующим соотношением:

$$\Delta(E, \mathbf{p}) = \mathbf{P} \int \frac{\gamma(E, \mathbf{p})}{k - E} dk + \sum^{\text{HF}} \text{HF}(E, \mathbf{p}). \quad (11)$$

Здесь $U(\mathbf{q})$ — фурье-образ потенциала взаимодействия частицы с примесью, \mathbf{P} — символ главного значения интеграла, \sum^{HF} — хартри-фоковский вклад в сдвиг энергии частиц. Приближенная оценка параметра γ может быть получена на основании (10):

$$\gamma(E, p) = \frac{\hbar N}{2} \sigma_t [p, p_1(E)] \sqrt{\frac{2E}{m}}. \quad (12)$$

Эта оценка находится в соответствии с представлением о параметре $\gamma \sim \hbar v$ как о величине, пропорциональной частоте упругих соударений. В самом деле, выражение для полного сечения рассеяния в борновском приближении имеет следующий вид [4]:

$$\sigma_t = \int d\Omega \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int d\mathbf{r} U(r) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \right|^2, \quad (13)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_1$, $p_1 = (2Em)^{1/2}$.

При больших значениях импульса ($\varepsilon_p \gg T$) асимптотическое выражение для $f(p)$ имеет вид, который следует из (7)–(13):

$$f(p) = \exp\left(\frac{\mu}{T}\right) \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{T}\right) + \frac{\hbar N T \sigma_t(p)}{2\pi \varepsilon_p^2} \sqrt{\frac{\pi T}{2m}} \right]. \quad (14)$$

Второе слагаемое в скобках в выражении (14) представляет собой искомую квантовую поправку к функции распределения частиц по импульсам, обусловленную соударениями. Как видно, относительный вклад этой поправки возрастает по мере роста плотности частиц и снижения температуры, и при некоторых условиях может оказаться определяющим. В частности, для электронного газа, для которого с учетом дебаевской экранировки $\sigma_t \sim \varepsilon_p^{-2}$, указанная поправка зависит от импульса по закону $\sim p^{-8}$ [1]. Заметим, что при больших значениях ε_p выполняются условия применимости борновского приближения для электронов.

В рамках той же модели лоренцевского газа [3] можно получить выражение для константы скорости неупругого процесса $i \rightarrow j$, сопровождаемого энерговыделением (энергопоглощением) с величиной энергии $\pm I$:

$$nk_{ij} = A \iint d\mathbf{p} d\mathbf{p}' \int_{-\infty}^{\infty} dE |f_{ij}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')|^2 \delta_\gamma(E - \varepsilon_p) \times \delta_\gamma(E \pm I - \varepsilon_{p'}) n(E) [1 - n(E \pm I)]. \quad (15)$$

Здесь A — нормировочная постоянная, которую можно определить из условия, согласно которому выражение для k_{ij} в пределе $\gamma \rightarrow 0$ стремится к своему классическому значению; f_{ij} — амплитуда рассеяния для процесса $i \rightarrow j$ вне массовой поверхности, зависящая от импульсов в системе центра масс до и после неупругого соударения, не связанных законом сохранения кинетической энергии: $\varepsilon_p' \neq \varepsilon_p \pm I$ при конечном значении γ . Выражение (15) справедливо при $I \gg \gamma$. В (15) в газовом приближении амплитуда f_{ij} не зависит от плотности среды.

Из выражения (15) следует, что при относительно низких температурах $T \ll I$ скорость реакции с поглощением энергии (знак "−") оказывается экспоненциально малой ($\sim \exp(-I/T)$). Этот случай описывается экспоненциальной зависимостью как в классическом пределе $\gamma \rightarrow 0$, так и при конечном значении параметра γ . В первом пределе это получается автоматически с учетом закона сохранения кинетической энергии, следующего из (15) с использованием δ -функций при $\gamma \rightarrow 0$. При конечном значении параметра γ интегрирование по энергии E в (15) не ограничено областью $E > I$, и экспоненциальная малость константы скорости эндотермического процесса обусловлена малостью последнего множителя в квадратных скобках в (15). В то же время в указанных двух случаях значения констант могут существенно отличаться.

В случае процесса с выделением энергии (знак "+" в выражении (15), или для экзотермических реакций) упомянутый выше множитель, представляющий, например, для электронов, эффект паулиевской блокировки, практически равен единице. С учетом этих обстоятельств выражение (15) существенно упрощается, что подтверждается численными расчетами. В силу известного соотношения [4]

$$d\sigma_{ij} = \frac{p'}{p} |f_{ij}(p, p')|^2 d\Omega, \quad (16)$$

а также с учетом слабой зависимости сечения σ_{ij} от p' интеграл от второго лоренциана по $d\mathbf{p}'$ в (15) оказывается равным единице. Это приводит к следующему выражению, которое с учетом квантовых поправок представляет собой обобщение классического определения:

$$nk_{ij} = A' \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) \left(\frac{p}{m}\right) \bar{\sigma}_{ij}(p). \quad (17)$$

Полученное соотношение (17) представляет собой выражение для константы скорости процесса $k_{ij} = \langle \sigma_{ij} v \rangle$, в котором фигурирует полная функция распределения частиц по импульсам $f(\mathbf{p})$. При этом в качестве функции $\sigma_{ij}(p)$ должно использоваться решение квантовой задачи о рассеянии частиц (сечение определяется в общем случае амплитудой рассеяния вне массовой поверхности (см. (15), (16)). Для входящей в выражение (17) полной функции распределения частиц по

импульсам $f(\mathbf{p})$ может быть использовано асимптотическое представление (14). Рост константы скорости порогового экзотермического процесса, в силу принципа детального равновесия, приводит к увеличению скорости обратной, эндотермической реакции, хотя последняя, как уже отмечалось, содержит экспоненциальную зависимость от температуры. Константа равновесия, связывающая скорости прямой и обратной реакции, определяется термодинамикой и в нашем приближении слабо-неидеального газа (или плазмы) мало меняется за счет указанных квантовых поправок к функции распределения частиц по импульсам.

Выражения (14), (17) были получены в рамках модели лоренцевского газа, когда масса рассеиваемой частицы мала по сравнению с массой возбужденной частицы, а их частые соударения происходят с неподвижными частицами примеси, т.е. в этой модели нет разницы между импульсами частицы в лабораторной системе отсчета и относительного движения легкой и тяжелой частиц. Эти выражения могут быть в первом приближении использованы для описания соударения частиц с соизмеримой массой, полагая в (17) величину p относительным импульсом сталкивающихся частиц, а в качестве массы m в (14) используя приведенную массу μ , т.е. $\varepsilon_p = p^2/2\mu$. Качественное обоснование такого приближения приводится в разделе 5.

Как будет показано в разделе 3, рассматриваемая квантовая поправка к константе скорости неупругого столкновительного процесса с участием тяжелых частиц может играть заметную роль в случае колебательной релаксации двухатомных молекул при температурах порядка комнатной и давлениях выше или порядка атмосферного. Учет указанной поправки снижает степень резкости температурной зависимости константы скорости колебательной релаксации молекул в области низких температур и высоких давлений и приводит к возрастающей зависимости константы скорости данного процесса от давления. Кроме того, учет квантовой поправки изменяет характер температурной зависимости пороговых экзотермических химических реакций и реакций, протекающих с высоким барьером, например термоядерного синтеза.

3. Амплитуда неупругого VT-столкновения вне массовой поверхности

Одним из характерных примеров адиабатических процессов, для которых квантовая поправка может оказаться существенной, является процесс колебательной релаксации (VT-релаксации), или превращения колебательной энергии молекулы в поступательную энергию. Константа скорости колебательной релаксации двухатомных молекул при температурах выше или порядка комнатной характеризуется чрезвычайно резкой температурной зависимостью [5–7]. Это связано с адиабатическим характером процесса колебательной релаксации, в силу которого вероятность релаксации при столкновении экспоненциальным образом зависит от величины параметра Мессе

$$Me \sim \frac{b\omega}{v} \sim \frac{b\mu^{1/2}}{m^{1/2}T^{1/2}}. \quad (18)$$

В соотношении (18), выраженном в атомных единицах, $b \sim 1$ — характерный радиус действия межмолекулярных

сил, $\omega \sim m^{-1/2}$ — частота молекулярных колебаний, m — приведенная масса молекулы, $v \sim (T/\mu)^{1/2}$ — скорость соударения, μ — приведенная масса сталкивающейся пары. Как видно, при условии $m/\mu \sim 1$, которое выполняется для большинства двухатомных молекул, за исключением галогидоводородов, величина параметра Мессе $Me \sim T^{-1/2} \gg 1$ во всей области температур, представляющих практический интерес. Это приводит к установленной Ландау и Теллером [5] резко возрастающей зависимости вероятности VT-релаксации от скорости соударения

$$P_{VT}(v) \sim \exp(-cMe) = \exp\left(-\frac{cb\omega}{v}\right) \ll 1, \quad (19)$$

где c — безразмерный численный коэффициент порядка единицы.

Усреднение зависимости (19) по максвелловской функции распределения частиц по скоростям приводит к температурной зависимости константы скорости рассматриваемого процесса

$$k_{VT} \sim \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}\right], \quad (20)$$

известной как формула Ландау–Теллера. Здесь T_0 — параметр, величина которого для большинства молекул значительно превышает комнатную температуру. Указанная зависимость, присущая многим молекулярным системам при температурах выше комнатной, нарушается, однако, при пониженных температурах, причем значения константы скорости колебательной релаксации могут во много раз превышать соответствующие значения, определяемые формулой Ландау–Теллера (20). Одна из причин такого отклонения связана с ролью вандер-ваальсова притяжения молекул на больших расстояниях, в силу которого энергия столкновения молекул не может быть произвольно малой [7].

Еще один фактор, влияющий на температурную зависимость константы скорости колебательной релаксации молекул, проявляется при высоких давлениях газа и связан с ролью многочастичных эффектов [8–10]. Этот фактор, также наиболее заметный при температурах ниже или порядка комнатной, играет существенную роль при условии $Nb^3 \sim 1$ (N — плотность частиц газа, b — характерный радиус действия межмолекулярных сил). В частности указанные поправки возникают при учете зависимости амплитуды рассеяния от плотности (за счет многочастичных соударений) в выражениях (15)–(17).

Другой механизм, способный существенно изменить характер температурной зависимости константы скорости колебательной релаксации двухатомных молекул при высоких давлениях и относительно низких температурах, связан с рассматриваемыми в данной работе квантовыми эффектами, приводящими к отклонению функции распределения частиц по импульсам от максвелловской. Выражение для константы скорости VT-релаксации молекул с учетом указанного механизма может быть получено в результате усреднения сечения данного процесса по найденной выше функции распределения частиц по скоростям (14).

Квантовая задача об обмене энергией между возбужденным осциллятором с частотой ω и массой M и

бесструктурной частицей с массой m была решена в одномерной постановке Моттом и Джексоном [11]. Результаты этого подхода будут использованы далее для нахождения амплитуды рассеяния вне массовой поверхности $f_{ij}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$, которая фигурирует в выражении (15). Аппроксимируем потенциал взаимодействия осциллятора и налетающей частицы экспоненциальной зависимостью

$$V(x, X) = C \exp[-a(x - X)], \quad (21)$$

где X — координата осциллятора, находящегося в состоянии с волновой функцией $\psi_n(X)$, x — координата налетающей частицы, и представим волновую функцию сталкивающихся частиц в виде разложения

$$\Psi(x, X) = \sum_n \psi_n(X) f_n(x). \quad (22)$$

Обозначая индексом i начальное состояние осциллятора, а индексом n — конечное состояние, для больших значений x имеем следующую стандартную асимптотику волновой функции рассеиваемой частицы:

$$f_i(x) \sim \exp(-ik_i x) + A_i \exp(ik_i x), \quad (23a)$$

$$f_n(x) \sim A_n \exp(ik_n x). \quad (23б)$$

Здесь $k_i = mv_i/\hbar$, а начальная v_i и конечная v_n скорости связаны между собой законом сохранения энергии: $mv_n^2/2 = mv_i^2/2 + \hbar\omega$.

Решение рассматриваемой задачи методом искаженных волн имеет (с точностью до несущественной фазы) следующий вид [11]:

$$A_n = \frac{2Y_{in}}{k_n} \int_{-\infty}^{\infty} U(x) F_n(x) F_i(x) dx. \quad (24)$$

Здесь

$$U(x) = \frac{2mC}{k_n} \exp(-ax), \quad (25)$$

$$Y_{ns} = \int \exp(aX) \psi_n(X) \psi_s(X) dX. \quad (26)$$

В силу малости амплитуды колебаний ядер в молекуле ($aX \ll 1$) величина последнего интеграла при $s = n$ близка к единице. При этом функции $F_n(x)$ являются собственными функциями уравнения для рассеяния в экспоненциальном потенциале (25)

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + k_n^2 - U(x) \right] F_n(x) = 0. \quad (27)$$

Амплитуда рассеяния вне массовой поверхности в случае неупругого рассеяния частицы с массой m на атомной частице с внутренними степенями свободы в трехмерном случае определяется следующим выражением (ср. [4]):

$$f_{i \rightarrow n}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \exp(-i\mathbf{p}'\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{R}) V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R}. \quad (28)$$

Здесь $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — полная волновая функция системы, включающей в себя налетающую частицу с начальным импульсом \mathbf{p}_i и атомную систему в состоянии $\Psi_i(\mathbf{R})$.

Используя уравнение Шрёдингера для полной волновой функции $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, можно исключить потенциал взаимодействия $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ из выражения (28):

$$f_{i \rightarrow n}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}') = -\frac{1}{4\pi} \left[p_i^2 - p'^2 + (E_i - E_n) \frac{2m}{\hbar^2} \right] \times \int \exp(-i\mathbf{p}'\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R}. \quad (29)$$

Обозначая импульс в конечном состоянии через p_n , приведем это выражение к следующему виду:

$$f_{i \rightarrow n}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}') = \frac{1}{4\pi} (p'^2 - p_n^2) \times \int \exp(-i\mathbf{p}'\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R}. \quad (30)$$

В рамках приближения искаженных волн полная волновая функция системы представляется в виде

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_i(\mathbf{R}) f_i(\mathbf{r}) + \Psi_n(\mathbf{R}) f_n(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Подстановка (31) в (30) дает

$$f_{i \rightarrow n}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}') = \frac{1}{4\pi} (p'^2 - p_n^2) \int \exp(-i\mathbf{p}'\mathbf{r}) f_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (32)$$

Поскольку исходная задача в постановке Мотта и Джексона является одномерной, интеграл (32) также следует вычислять в одномерном случае, с учетом выражения (24) для амплитуды. Учитывая асимптотическое поведение функции f_n (см. (23б)) получим (η — фаза, не существенная для дальнейшего рассмотрения)

$$f_{i \rightarrow n}(p_i, p') = \frac{p' + p_n}{2p_n} \exp(-i\eta) A_n(p_i, p_n), \quad (33)$$

а также, используя стандартное определение вероятности перехода [4],

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{p_n}{p_i} |A_n(p_i, p')|^2, \quad (34)$$

получаем

$$|f_{i \rightarrow n}(p_i, p')|^2 = \left(\frac{p' + p_n}{2p_n} \right)^2 \frac{p_i}{p_n} P_{i \rightarrow n}. \quad (35)$$

Как видно, зависимость амплитуды неупругого процесса вне массовой поверхности от p' содержится в основном во множителе $[(p' + p_n)/2p_n]^2$ и, в соответствии со сказанным во введении, является достаточно слабой. В результате точного решения уравнений (27) и интегрирования (24) получается выражение для вероятности перехода [11]

$$|f_{i \rightarrow n}(p_i, p')|^2 = \left(\frac{p' + p_n}{2p_n} \right)^2 \frac{p_i}{p_n} \frac{8\pi}{\hbar^2} \frac{m}{M} \frac{\hbar\omega}{a^2} \times \frac{\sinh(\pi q_i) \sinh(\pi q_n)}{[\cosh(\pi q_i) - \cosh(\pi q_n)]^2}, \quad (36)$$

где безразмерные параметры $|q| \gg 1$ связаны с волновым вектором k следующими соотношениями:

$$q_n = \frac{2k_n}{a}, \quad q_i = \frac{2k_i}{a}.$$

В силу условия $|q| \gg 1$ выражение для константы скорости колебательной релаксации молекул в одномерной постановке имеет следующий вид (ср. (15)):

$$nk_{i \rightarrow n} = A \int dE n(E) [1 - n(E + \hbar\omega)] \times \\ \times \int dp dp' \delta_{\gamma}(E - \varepsilon_p) \delta_{\gamma'}(E - \varepsilon_{p'} + \hbar\omega) \times \\ \times \left(\frac{p' + p_n}{2p_n} \right)^2 \frac{p}{p_n} \exp [\pi(q_i - q_n)]. \quad (37)$$

Последний сомножитель в (37) можно переписать в виде

$$\exp [\pi(q_i - q_n)] = \exp \left(\pi \frac{q_i^2 - q_n^2}{q_i + q_n} \right) = \exp \left(-\frac{2\pi\omega}{a\bar{v}} \right), \quad (38)$$

где

$$\bar{v} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{2\varepsilon_p}{m}} + \sqrt{\frac{2(\varepsilon_p + \hbar\omega)}{m}} \right]. \quad (39)$$

4. Оценка константы скорости VT-релаксации в плотных средах с учетом эффектов квантовой неопределенности энергии

С целью преобразования выражения (37) к простому аналитическому виду введем следующие обозначения для характеристических температур молекул:

$$\theta' = \frac{m}{2} \left(\frac{\pi\omega}{a} \right)^2, \quad \theta = \hbar\omega. \quad (40)$$

В результате несущественных упрощений выражение (37) сводится к следующему:

$$nk_{VT} = A \exp \left(\frac{\mu}{T} \right) \times \\ \times \left\{ \int_0^{\infty} \frac{dE}{E + \hbar\omega} \exp \left(-\frac{E}{T} \right) \exp \left[-2 \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/2} \right] \exp \left(\frac{\theta}{2T} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \int dE_p \frac{\hbar N \sigma_p^k v_T}{2\pi \varepsilon_p^{5/2}} \exp \left(-\frac{4\sqrt{\theta'}}{\sqrt{\varepsilon_p} + \sqrt{\varepsilon_p + \hbar\omega}} \right) \times \right. \\ \left. \times \int_0^{\infty} dE \frac{\exp(-E/T) \sqrt{2E/m}}{\sqrt{E + \hbar\omega}} \right\} = A \exp \left(\frac{\mu}{T} \right) \{I_1 + I_2\}. \quad (41)$$

При этом первое слагаемое (I_1) соответствует классическому вкладу в механизм VT-релаксации, описываемому зависимостью Ландау – Теллера:

$$I_1 = \int_0^{\infty} \frac{dE}{E + \hbar\omega} \exp \left(-\frac{E}{T} \right) \exp \left[-2 \left(\frac{\theta'}{E} \right)^{1/2} \right] \exp \left(\frac{\theta}{2T} \right) = \\ = \sqrt{\frac{4\pi}{3(\theta')^{1/2}}} E_0^{5/4} \exp \left[-3 \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/3} \right] \exp \left(\frac{\theta}{2T} \right) \frac{1}{E_0 + \hbar\omega} = \\ = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{(\theta')^{1/6} T^{5/6}}{(\theta')^{1/3} T^{2/3} + \theta} \exp \left[-3 \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/3} \right] \exp \left(\frac{\theta}{2T} \right). \quad (42)$$

Здесь $E_0 = (\theta')^{1/3} T^{2/3}$ — значение энергии соударения в точке перевала подынтегрального выражения (42).

Второе слагаемое в (41) представляет собой искомую квантовую поправку к выражению для константы скорости колебательной релаксации молекул. При проведении конкретных вычислений необходимо знать энергетическую зависимость сечения упругого рассеяния для частиц, участвующих в процессе. Аппроксимируя эту зависимость степенной функцией

$$\sigma_p = \sigma(\varepsilon_0) \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_p} \right)^{k-1/2}, \quad \bar{\sigma}_p^k = \sigma(\varepsilon_0) \left(\frac{\varepsilon_0}{\theta'} \right)^{k-1/2}, \quad (43)$$

вычислим интеграл I_2 при условии $T < \theta$:

$$I_2 = \frac{1}{4} \frac{\hbar N \sigma_p^k v_T}{2\theta'} \frac{T}{\sqrt{\theta'(T+\theta)}} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(2+2k)}{2^{1+2k}}. \quad (44)$$

Из сравнения формул (42) и (44) следует, что относительный вклад квантовой поправки в выражение для константы скорости VT-релаксации дается следующим соотношением:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{4} \frac{(\theta')^{1/3} T^{2/3} + \theta}{\sqrt{\theta'(T+\theta)}} \left(\frac{T}{\theta'} \right)^{1/6} \exp \left(-\frac{\theta}{2T} \right) \frac{\Gamma(2+2k)}{\pi^{2+2k}} \times \\ \times \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{\hbar N \sigma_p^k v_T}{2\theta'} \exp \left[3 \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/3} \right] \approx \\ \approx \frac{1}{4} \left(\frac{T}{\theta'} \right)^{1/3} \left(\frac{T}{\theta} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\theta}{2T} \right) \frac{\Gamma(2+2k)}{\pi^{2+2k}} \times \\ \times \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{\hbar N \sigma_p^k v_T}{2\theta'} \exp \left[3 \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/3} \right], \quad (45)$$

которое справедливо при условиях $T < \theta$, $E_0 = (\theta')^{1/3} T^{2/3} \geq \theta$. Как видно, указанный относительный вклад линейно возрастает с ростом плотности частиц газа и при очевидном условии $\theta \ll \theta'$ экспоненциально возрастает с уменьшением температуры.

Температурная зависимость константы скорости VT-релаксации может быть представлена в удобном для анализа виде:

$$k_{VT} = k_0 \left\{ \exp \left[-3 \left(\frac{\theta'}{T} \right)^{1/3} \right] + C_t \right\}. \quad (46)$$

Здесь неэкспоненциальная поправка выражается следующим соотношением:

$$C_t = \frac{1}{4} \left(\frac{T}{\theta'} \right)^{1/3} \left(\frac{T}{\theta} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\theta}{2T} \right) \frac{\Gamma(2+2k)}{\pi^{2+2k}} \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{\hbar N \sigma_p^k v_T}{2\theta'}. \quad (47)$$

Наиболее характерной системой, для которой рассматриваемая квантовая поправка (47) существенна, является молекула азота, в отношении которой накоплен достаточно обширный экспериментальный материал. В этом случае $m = 14m_p$, $a = 4,55 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$, введенные выше параметры $\theta = 3400 \text{ К}$, $\theta' = 800000 \text{ К}$, и представление (46) предполагает условие на температуру газа $T > 220 \text{ К}$. Входящий в выражение (46) множитель k_0 в случае молекулярного азота представляется в виде [7]

$$k_0 = 6 \times 10^{-8} \exp \left(\frac{1690}{T} \right) T^{1/3} \exp \left(\frac{122,5}{T^{2/3}} \right). \quad (48)$$

Последний множитель в этом выражении учитывает влияние межмолекулярного притяжения при низких температурах. Второе слагаемое в скобках (46) характеризует вклад от степенных хвостов функции распределения частиц по импульсам. В случае молекулярного азота при температуре порядка комнатной сечение упругого рассеяния частиц определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием, согласно которому $k = 5/6$, $\sigma_p \sim \varepsilon_p^{-1/3}$. В случае азота это дает:

$$\frac{I_2}{I_1} \approx 2,9 \times 10^{-17} T^{4/3} \left(\frac{N}{N_L} \right) \exp \left(-\frac{1690}{T} \right) \exp \left(\frac{277,8}{T^{1/3}} \right). \quad (49)$$

Здесь $N_L = 2,68 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — число Лошмидта.

Из результатов проведенного анализа следует, что константа скорости VT-релаксации двухатомных молекул выражается в виде суммы двух слагаемых,

$$k_{VT} = k_{cl} + k_t, \quad (50)$$

первое из которых, классическое, соответствует модели Ландау–Теллера (см. первое слагаемое в (46) с учетом (48)) и хорошо согласуется с экспериментом при температурах больше или порядка 1000 К [6]. Второе слагаемое представляет собой квантовую поправку, обусловленную степенным характером спада функции распределения частиц по импульсам. В случае азота эта поправка, зависящая от плотности, оценивается следующим выражением:

$$k_t = 1,7 \times 10^{-24} T^{5/3} \left(\frac{N}{N_L} \right) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}. \quad (51)$$

Оценки показывают, что при $T = 1000 \text{ К}$ и атмосферном давлении относительный вклад квантовой поправки не превышает долей процента. Однако уже при комнатной температуре и атмосферном давлении величина квантовой поправки $k_t(300) = 2,3 \times 10^{-20} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ примерно в 14 раз превышает значение константы скорости, оцененное на основании классической модели Ландау–Теллера: $k_{cl}(300) = 1,6 \times 10^{-21} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Экспериментальные данные о значениях константы скорости VT-релаксации молекулы азота при комнатной температуре и ниже характеризуются значительным разбросом. В этой связи можно сравнить данные для азота при атмосферном давлении и комнатной температуре, полученные Ковачем и др. [12] ($k_{VT} \sim 10^{-20} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$), Шатле [9, 10] ($k_{VT} \sim 0,5 \times 10^{-20} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) и Акишевым с соавторами [13] ($k_{VT} \sim 10^{-18} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$), которые отличаются друг от друга в пределах двух порядков величины.

На рисунке 1 представлено сравнение развитой здесь теории с экспериментом, где наряду с указанными выше работами приведены также экспериментальные данные [14–17].

Следует отметить фактор, затрудняющий сравнение теории с имеющимися экспериментальными данными, связанный с тем обстоятельством, что в цитируемых выше экспериментальных работах [8–10, 12] зависимость частоты колебательной релаксации $1/\tau_{VT} = Nk_{VT}$ от плотности частиц газа в области температур меньше или порядка комнатной становится нелинейной при $N \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Для столь высоких плотностей развитая выше теория неприменима. Рассмотренная здесь теория предсказывает отклонение от линейного

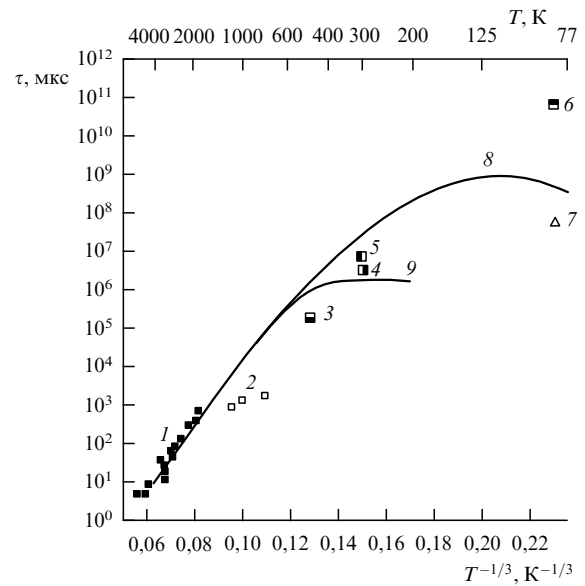


Рис. 1. Температурная зависимость времени колебательно-поступательной релаксации при давлении $P = 1 \text{ атм}$. Точки соответствуют данным из работ: [6] (1), [14] (2), [16] (3), [12] (4), [10] (5), [15] (6), [17] (7). Линия 8 представляет классическую зависимость, соответствующую первому слагаемому в формуле (50), линия 9 определяется полной константой VT-релаксации с учетом второго, квантового слагаемого в (50).

характера зависимости частоты колебательной релаксации от плотности частиц газа при атмосферном давлении и температуре порядка комнатной. Существующие эксперименты относятся либо к плотности газа, соответствующей атмосферному давлению (когда плотность газа $N \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), либо к сжиженному газу ($N \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), поэтому прямое сравнение полученной зависимости константы VT-релаксации от плотности с экспериментом затруднительно. Подобное сравнение возможно после проведения прямого эксперимента по измерению в газовой фазе зависимости указанной константы от плотности газа в широком диапазоне давлений, от одной до нескольких сотен атмосфер.

Еще одним из факторов, вносящих неопределенность в полученные выше результаты, является использование модели лоренцевского газа, которая предполагает малость массы рассеиваемой частицы по отношению к массе колебательно возбужденной молекулы. Однако в силу слабой зависимости квантовой поправки от массы частицы трудно ожидать значительной, на порядки величины, ошибки от использования данной модели. Укажем еще один возможный источник неопределенности, связанный с использованием значения показателя $k = 5/6$ в зависимости сечения упругого рассеяния от скорости (37), соответствующего ван-дер-ваальсову потенциалу взаимодействия. Более точный учет реального потенциала взаимодействия может несколько изменить значение квантовой поправки.

5. Реакция термоядерного синтеза

Сечение нерезонансных термоядерных реакций, в частности реакции синтеза



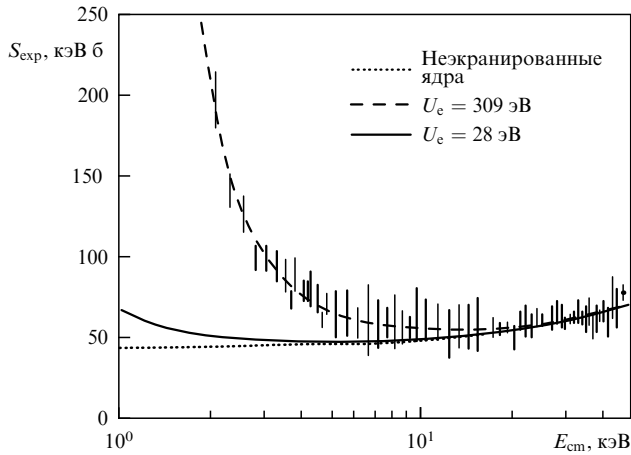


Рис. 2. Зависимость астрофизического фактора в сечении реакции синтеза дейтронов от энергии частиц пучка. Приведены экспериментальные значения и теоретические зависимости для неэранированных ядер дейтерия и ядер, эранированных свободными электронами металла мишени.

определяется энергией взаимодействующих частиц в системе центра масс (для dd -реакции существует еще один, нейтронный канал $d + d \rightarrow \text{He}^3 + n$, протекающий со соизмеримой вероятностью [18]). При не слишком высокой температуре, как отмечается в работе [18], основной вклад в реакции синтеза вносят частицы с энергией, в несколько раз превышающей температуру плазмы. В недавних экспериментах [19, 20] обнаружен эффект значительного отклонения от предсказанной теорией зависимости сечения нерезонансной реакции синтеза от энергии частиц в области низких энергий (в [19, 20] наблюдался именно канал (52) dd -реакции). Энергетическая зависимость астрофизического фактора в сечении реакции синтеза, полученная в экспериментах с пучком дейтронов, взаимодействующим с дейтронами, внедренными в кристаллическую решетку металла мишени, показана на рис. 2 [20]. В [21, 22] обсуждалось влияние квантовых эффектов на скорость термоядерных реакций.

Зависимость сечения реакции от кинетической энергии в системе центра масс ε_p может быть представлена в виде (см., например, [23])

$$\sigma_1(\varepsilon_p) = \frac{S(\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \exp[-2\pi\eta(\varepsilon_p)]. \quad (53)$$

Здесь $\eta(\varepsilon_p) = Z_1 Z_2 e^2 / \hbar v$ — параметр Зоммерфельда, характеризующий экспоненциальную вероятность подбарьерного туннелирования в кулоновском поле (гамовский фактор) [4], Z_i — заряд реагирующей частицы. Обычно считается, что для нерезонансных реакций синтеза величина астрофизического фактора $S(\varepsilon_p)$ незначительно изменяется с энергией в области малых значений энергии. Оказалось, что скорость реакции в области малых энергий пучка частиц $\varepsilon < 5$ кэВ значительно больше предсказанной величины. Для объяснения такого эффекта предлагалась гипотеза экранировки ионов облаком электронов [20]. Влияние на сечение реакции потенциала U_c (который возникает в результате экранировки кулоновского взаимодействия электронами) можно в первом приближении учесть прибавле-

нием его к энергии столкновения [23]:

$$\sigma(\varepsilon_p) = \sigma_1(\varepsilon_p + U_c). \quad (54)$$

Поскольку эксперименты [20] проводились в условиях повышенной плотности вещества, а отмеченные противоречия между экспериментальными и расчетными данными относятся к области относительно низких энергий, представляется естественной попытка объяснить указанные противоречия необходимостью учета квантовой поправки. Такая попытка была предпринята в работе [21], где сечения процесса (52), вычисленные с учетом влияния квантовых эффектов на функцию распределения по импульсам в реальных экспериментальных условиях, сравниваются с результатами измерений [20].

На рисунке 2 приведены полученные в работе [20] теоретические зависимости астрофизического фактора реакции для неэранированных ядер дейтерия и экранированных ядер с различными значениями потенциала экранировки. При потенциале 28 эВ, реально возможной величине для рассматриваемых условий, теоретическая кривая плохо согласуется с экспериментом. Как видно, согласие с экспериментальными зависимостями скорости реакции в области малых энергий пучка может быть получено лишь для экранирующего потенциала 309 эВ, величины, нереальной в условиях эксперимента. Очевидно, возникшие проблемы в интерпретации экспериментов приводят к необходимости уточнения используемых теоретических моделей.

В работе [21] было проведено моделирование реакций синтеза с учетом влияния квантовых эффектов на функцию распределения по импульсам в реальных экспериментальных условиях и вычислены скорости реакций взаимодействия пучка частиц и мишени, измеренные в работе [20]. Вычисление скорости реакции частиц сортов $a + b \rightarrow c + d$ сводится в самом общем виде к вычислению величины

$$\begin{aligned} n_a n_b K = C \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a \int_0^\infty dE_b \int d\mathbf{p}_b \int d\omega \times \\ \times \int dq q^2 n_a(E_a) [1 \mp n_c(E'_c)] \delta_{\gamma_a}(E_a - \varepsilon_a, \varepsilon_a) \times \\ \times n_b(E_b) [1 \mp n_d(E'_d)] \delta_{\gamma_b}(E_b - \varepsilon_b, \varepsilon_b) \delta_{\gamma_c}(E'_c - \varepsilon_{p_c-q}, \varepsilon_{p_c-q}) \times \\ \times \delta_{\gamma_d}(E'_d - \varepsilon_{p_d+q}, \varepsilon_{p_d+q}) \sigma_{a+b \rightarrow c+d}(\varepsilon_p) \sqrt{\frac{2\varepsilon_p}{\mu}}, \quad (55) \end{aligned}$$

где E_a, p_a — энергия и импульс соответственно частицы сорта a ; $E'_c = E_c + Q_c - \omega$ ($E_c = E_a$), $E'_d = E_d + Q_d + \omega$ ($E_d = E_b$); Q_i — энергия i -го продукта реакции, ε_p — кинетическая энергия частиц в системе центра масс, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц, C — нормировочная константа, которая находится из сравнения с расчетами при малой плотности и высокой температуре, $\varepsilon_{p_i} = p_i^2 / 2m_i$,

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2\mu}, \quad \mathbf{p} = \frac{m_b \mathbf{p}_a - m_a \mathbf{p}_b}{m_a + m_b}.$$

Верхний знак в (55) относится к фермионам, нижний — к бозонам.

Для эндотермических реакций ($Q_a < 0$) множители $[1 \mp n(E'_i)]$ экспоненциально малы. Последнее обстоятельство означает, что описываемый здесь механизм ускорения реакций синтеза за счет наличия степенных хвостов предполагает, что температура плазмы не

может быть слишком низкой, так как сталкивающиеся частицы являются уже ионизованными, а скорость ионизации является экспоненциальной функцией температуры. В твердотельной матрице ионизация имеет место вследствие наличия электронов проводимости, однако и здесь для протекания реакций требуется преодоление некоторого энергетического порога, связанного со взаимодействием дейтериевого иона с окружением в металле.

Для реакций с энергосвободением ($Q_a > 0$) в невырожденном случае величиной $n(E')$ можно пренебречь по сравнению с единицей. Выражение для чисел заполнения частиц $n(E)$ зависит от статистики системы; в рассматриваемой задаче для дейтронов справедлива статистика Бозе:

$$n(E) = \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{T}\right) - 1 \right]^{-1}. \tag{56}$$

Для неидеальной плазмы зависимость функции распределения от кинетической энергии ε определяется лоренцианом

$$\delta_\gamma(E - \varepsilon, \varepsilon) = \frac{\gamma(E, \varepsilon)/\pi}{[E - \varepsilon - \Delta(E, \varepsilon)]^2 + \gamma^2}. \tag{57}$$

Ширина линии определяется соотношением [22]

$$\gamma_a(E_a, \varepsilon_a) = \hbar N \sigma_a v_a, \quad \sigma_a = \frac{\pi e^4}{\varepsilon_a^2}, \quad v_a = \sqrt{\frac{2\varepsilon_a}{m_a}}, \tag{58}$$

где N — концентрация рассеивателей (в общем случае необходимо суммировать по всем сортам рассеивателей).

Фигурирующее в (55) сечение реакции, строго говоря, требует решения квантово-механической задачи для ядерного превращения вне массовой поверхности. Как показано выше для задачи о VT-релаксации, возникающая проблема приближенно решается и конечный ответ не приводит к большим отличиям от использования обычных сечений на массовой поверхности. Для реакций синтеза мы будем использовать аналогичное приближение, однако вопрос требует дополнительного исследования.

В условиях, когда плазма становится идеальной, например, при уменьшении ее плотности, параметр $\gamma(E, \varepsilon) \rightarrow 0$, в этом случае функция $\delta_\gamma(E - \varepsilon, \varepsilon)$ стремится к δ -функции, а скорость реакции (55) описывается классическим выражением. В [21] были проведены численные расчеты скоростей реакций в соответствии с представленной моделью. Задавались условия, близкие к экспериментальным: концентрация частиц $n_a = 5 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, массы взаимодействующих частиц $m_a = m_b = 2 \text{ а.е.м.}$; рассматривалась реакция частиц сорта a и падающего пучка частиц сорта b . В качестве N в выражении для ширины линии (58) бралась концентрация рассеивающих ионов в металлической матрице.

Учитывая высокую размерность интеграла (55), для его вычисления в [21] применялся метод Монте-Карло. Распределение частиц в металлической матрице по кинетической энергии задавалось для температуры частиц $T = 2,44 \times 10^{-2} \text{ эВ}$; кроме того, задавалась энергия пучка частиц сорта b .

Следует отметить, что для пучка моноэнергетических частиц вычисление скорости реакции по формуле (55)

может быть сведено к более простому интегралу:

$$n_a K_1 = C_1 \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a \int n(E_a) a(E_a - \varepsilon_a, \varepsilon_a) \sqrt{\frac{2\varepsilon_p}{\mu}} \sigma(\varepsilon_p). \tag{59}$$

Здесь функция $a(E - \varepsilon, \varepsilon)$ — лоренциан (57). В рамках этой модели для случая идеальной плазмы, когда при интегрировании влиянием области крыльев лоренцевской функции (57) можно пренебречь, выражение для скорости реакции упрощается:

$$n_a K_2 = C_2 \int_0^\infty dE_a \int d\mathbf{p}_a \int n(E_a) \delta(E_a - \varepsilon_a) \sqrt{\frac{2\varepsilon_p}{\mu}} \sigma(\varepsilon_p) \sim \int_0^\infty d\varepsilon_a n(\varepsilon_a) \varepsilon_p \sigma(\varepsilon_p). \tag{60}$$

Сравнение результатов расчетов по формуле (60) с вычислением интеграла (55) характеризует влияние хвостов распределения на величину сечения реакции. Кроме того, эти результаты можно также сопоставить с вычислением скорости реакции по формуле $K_1 = \sigma v$ с использованием формулы (53), что позволит оценить фактор $S(\varepsilon_p)$ и отклонение теоретических предсказаний от эксперимента.

Для того чтобы оценить влияние хвостов распределения на величину скорости реакции (59), необходимо учесть отклонение функции распределения от максвелловского вида, связанное с конечностью ширины обобщенной функции распределения по энергии и импульсу. Как показано в [1, 3], в результате учета квантовых поправок функция распределения по кинетической энергии в асимптотическом пределе содержит степенную зависимость

$$f(\varepsilon) = C' \int_0^\infty dE_a n(E_a) a(E_a - \varepsilon_a, \varepsilon_a) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{T}\right) + \frac{C_a(T)}{\varepsilon_p^4}. \tag{61}$$

Используя это разложение, из (59) можно вычислить скорость реакции, учитывая немаксвелловость функции распределения частиц по кинетической энергии

$$K_3 = C_3 \int_0^\infty d\varepsilon_a f(\varepsilon_a) \sqrt{\frac{2\varepsilon_a \varepsilon_p}{\mu}} \sigma(\varepsilon_p). \tag{62}$$

Результаты таких расчетов, проведенных в работе [21], представлены в табл. 1.

Величины K_i , фигурирующие в табл. 1, определены соотношениями (59), (60), (62). Данные, приведенные в

Таблица 1.

E_b , кэВ	K_1	K_2	K_3	K	K/K_1
15	$4,381 \times 10^4$	$4,045 \times 10^4$	$7,393 \times 10^4$	$4,38 \times 10^4$	1,00
10	$4,073 \times 10^3$	$3,762 \times 10^3$	$6,877 \times 10^3$	$4,11 \times 10^3$	1,01
5	$1,711 \times 10^1$	$1,580 \times 10^1$	$2,892 \times 10^1$	$1,77 \times 10^1$	1,03
2	$2,615 \times 10^{-4}$	$2,421 \times 10^{-4}$	$4,487 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-4}$	1,09
1,8	$5,038 \times 10^{-5}$	$7,223 \times 10^{-5}$	$1,344 \times 10^{-4}$	$5,62 \times 10^{-5}$	1,12
1,5	$2,339 \times 10^{-6}$	$3,850 \times 10^{-6}$	$7,343 \times 10^{-6}$	$3,34 \times 10^{-6}$	1,43
1,2	$3,613 \times 10^{-8}$	$7,474 \times 10^{-8}$	$2,265 \times 10^{-7}$	$7,84 \times 10^{-7}$	21,7
1	$8,252 \times 10^{-10}$	$7,711 \times 10^{-10}$	$5,678 \times 10^{-8}$	$2,82 \times 10^{-7}$	342

этой таблице, позволяют сделать вывод, что скорости реакции, вычисленные по разным моделям, хорошо совпадают для энергий пучка выше 2 кэВ, а при ее уменьшении в диапазоне от 2 до 1 кэВ близкими оказываются величины K_1 и K_2 , но скорость реакции K оказывается значительно больше этих величин. Кроме того, следует отметить неплохое согласие величин K_3 и K . Таким образом, можно сделать вывод, что для оценки порядка величины скорости реакций вполне разумна методика, представленная формулами (17) или (62). Результаты полных расчетов, основанных на методе Монте-Карло, свидетельствуют о значительном вкладе "хвостов" распределения по импульсам при вычислении скорости реакции. В последнем столбце таблицы приведена величина, характеризующая отклонение скорости реакции K от величины, которая может быть получена в идеальной плазме.

Кроме того, представляет интерес учет влияния экранировки атомов на скорость реакции и сравнение рассмотренных механизмов. С этой целью в [21] были проведены расчеты в рамках предложенной модели, но при экранирующем потенциале $U_e = 28$ эВ, влияние которого учитывалось в соответствии с (54). Такая величина потенциала вполне реалистична для условий проводимых экспериментов [20]. Результаты расчетов показывают, что эффект экранировки при указанном значении потенциала не влияет заметно на суммарную величину константы скорости реакции $d + d \rightarrow t + p$, наблюдаемую в эксперименте [20].

Следует отметить, что использованное в [21] моделирование константы скорости реакции с помощью многомерного интегрирования методом Монте-Карло подтвердило разумность оценок на основе формул типа (17)–(59), полученных в рамках модели лоренцевского газа.

Отметим также, что для наблюдения эффекта anomalно высокой скорости реакции синтеза требуется время установления функции распределения при больших значениях импульса. Оценка времени релаксации функции распределения впервые была получена в работе Галицкого и Якимца [1] и может быть представлена очевидным выражением

$$\tau(p) = \frac{1}{N(p/m) \sigma_t(p)}, \quad (63)$$

где $p \gg p_T$, $\sigma_t(p)$ определено выражениями типа (13), (58), p_T — тепловой импульс частицы. Так, для экранированного кулоновского взаимодействия величина $\sigma_t(p)$ может быть записана в виде

$$\sigma_t(p, E) = \frac{4\pi e^4}{(\varepsilon_p + E + \varepsilon_D)^2 - 4E\varepsilon_p}, \quad (64)$$

где $\varepsilon_D = \hbar^2/2mr_D^2$; r_D — дебаевский радиус экранировки.

Приведем выражения, позволяющие оценивать поправку к равновесной функции распределения частиц по импульсам в плотной "горячей" ($T > 1$ эВ) плазме [3, 21]

$$f(p) = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{T}\right) + \frac{\sqrt{\pi} N \hbar T}{\varepsilon_p^4} \sqrt{\frac{2T}{m_a}} \right] \quad (65)$$

и соответствующую константу скорости реакции синтеза (55), которая характеризуется сечением реакции $\sigma_{ab}(\varepsilon_p)$, в

рамках модели лоренцевского газа. Эта модель описывает, например, ситуацию, когда реагирующие частицы сталкиваются в основном с тяжелыми частицами примеси, аналогом которых можно рассматривать металлическую матрицу из тяжелого металла с концентрацией частиц N , как в экспериментах [19, 20]. В то же время излагаемая модель предполагает формально слабую неидеальность плазмы и условие $\lambda_T/l \ll 1$. Константу скорости процесса (52) удобно представить в виде

$$k = k_{cl} + k_t. \quad (66)$$

Здесь

$$k_{cl} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2T}{\mu}} \frac{S}{T} \tau^{1/2} \exp(-\tau) \quad (67)$$

— классическая константа скорости реакции, которая характеризуется астрофизическим фактором S [23] и энергией E_G :

$$E_G = 4 \frac{m_p}{m_e} \text{Ry} z_1^2 z_2^2 \mu. \quad (68)$$

Величина μ — приведенная атомная масса частиц a и b (а.е.м.). Выражение для гамовского фактора G в этих обозначениях имеет следующий вид [23]:

$$G = \exp\left(-\pi \sqrt{\frac{E_G}{\varepsilon_p}}\right),$$

а величина параметра τ определяется соотношением

$$\tau = 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{2/3} \left(\frac{E_G}{T}\right)^{1/3}. \quad (69)$$

С учетом указанных обозначений выражение для квантовой поправки к константе скорости реакции (52), зависящей от плотности среды, имеет следующий вид (ср. [3, 21]):

$$k_t = \frac{4 \cdot 5!}{\pi^6} \frac{S}{E_G} \sqrt{\frac{2T}{m_a}} \frac{\hbar v}{T}. \quad (70)$$

Здесь

$$v = \frac{N_A \rho_m e^4 \sqrt{2T/m_a}}{A_m E_G^2}. \quad (71)$$

В выражении (71) ρ_m — плотность металла с атомным номером A_m ; N_A — число Авогадро. Как следует из результатов [24–26], учет влияния экранировки увеличивает значение классической константы k_{cl} за счет поправки Солпитера f_0 :

$$k'_{cl} = f_0 k_{cl}, \quad (72)$$

$$f_0 = \exp(z_1 z_2 g), \quad (73)$$

$$g = \frac{e^2}{r_D T}. \quad (74)$$

Поскольку полученное выражение для квантовой поправки включает в себя интегрирование по кинетической энергии относительного движения ε_p , асимптотические значения которой значительно превышают энергию экранирования U_e , указанная поправка практически не зависит от эффекта экранирования.

6. Кинетика экзотермических химических реакций

Как известно, константы скоростей химических реакций, сопровождающихся выделением энергии, зачастую содержат аррениусовскую зависимость от температуры газа [27, 28]. Это означает, что вдоль координаты реакции имеется энергетический барьер, требующий наличия пороговой кинетической энергии относительного движения реагентов для осуществления их превращения в конечные продукты. В таком случае, согласно излагаемым представлениям, в области относительно невысоких температур и повышенных давлений величина константы скорости реакции должна быть подвержена влиянию квантовых эффектов, связанных с наличием степенных "хвостов" у функции распределения по энергиям. В силу чрезвычайно сложного, многоступенчатого характера протекания большинства экзотермических химических реакций в газах с возможным цепным разветвлением, прямое установление влияния квантовых поправок к функции распределения на суммарный выход продуктов реакции или на время индукции в чистом виде не представляется возможным. Это связано как с недостаточно надежным знанием характеристик всех элементарных реакций, определяющих скорость либо характерное время протекания брутто-реакции, так и с возможной сменой ведущих каналов реакции при изменении давления и температуры по мере ее протекания. Тем не менее даже относительно простой модельный подход к расчету кинетики наиболее подробно изучавшейся реакции горения водорода в кислороде показывает, что при давлениях порядка нескольких атмосфер константа скорости такой реакции может заметно измениться в результате учета квантовых поправок к функции распределения частиц по импульсам.

Приведем оценку для константы скорости экзотермической реакции на основе соотношений типа (14)–(17). Считая величину пороговой энергии в пространстве кинетических энергий $\Delta E = p_0^2/2\mu$, получим

$$k_{in}(T) = \sigma_0 C \int_{p_0}^{\infty} \frac{p}{\mu} p^2 \left[\exp\left(-\frac{p^2}{2\mu T}\right) + \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi T}{2\mu}} \frac{\hbar N T \sigma_t(p)}{\varepsilon_p^2} \right] dp. \quad (75)$$

При написании этого выражения зависимость сечения реакции от импульса p принималась в следующем упрощенном виде:

$$\sigma_{in}(p) = 0, \quad p < p_0; \quad \sigma_{in}(p) = \sigma_0, \quad p > p_0, \quad (76)$$

а C — постоянная, включающая в себя нормировку функции распределения частиц по энергиям. При вычислении (75) необходимо задаться зависимостью сечения упругого рассеяния от импульса $\sigma_t(p)$. Задавая эту зависимость степенной функцией типа (43), получаем

$$k_{in} = \sigma_0 C \frac{p_0^4}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \times \left[1 + \frac{3}{4\sqrt{\pi}} \frac{v_T \hbar N \sigma_t(p_0)}{T + \Delta E} \exp\left(\frac{\Delta E}{T}\right) \right]. \quad (77)$$

В выражении (77) $p_T = (2\mu T)^{1/2}$; $v_T = p_T/\mu$. Обозначая величину $\sigma_0 C p_T^4/2 = k_0$, что соответствует значению предэкспоненциального множителя константы скорости рассматриваемой реакции в отсутствие квантовых поправок, представим выражение (77) в окончательном виде, удобном для анализа:

$$k_{in} = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \left[1 + \frac{6,7 P \exp(\Delta E/T)}{\sqrt{\mu T} (\Delta E)^{1/3} (T + \Delta E)} \right]. \quad (78)$$

В этом выражении P — величина давления газовой смеси, атм, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц в единицах массы протона, ΔE — дефект энергии реакции, T — температура газа, К.

В работах [29, 30] экспериментально и теоретически исследовалась задержка самовоспламенения в смесях водорода с воздухом или кислородом за фронтом отраженной ударной волны. Полученные данные, особенно при использовании чистого кислорода, показали сильное, на 1–3 порядка величины, отличие от теоретических предсказаний, особенно при относительно низких температурах (~ 800 К) и повышенных давлениях (до 10 МПа), причем время задержки оказывалось меньше классического расчетного значения. Более того, нарушался закон подобия, связывающий время самовоспламенения τ_i и величину давления смеси $\tau_i P = \text{const}$. В [29, 30] проводились расчеты кинетики реакции, включающей 42 прямых и обратных реакции, со значениями констант скоростей из [31, 28].

Нами были проведены расчеты в рамках кинетической модели [29, 30] с приведенным в табл. 2 набором классических констант скоростей реакций, а также с поправленным набором констант, с учетом рассматриваемых в данной работе квантовых эффектов в соответствии с простейшей аппроксимацией (78). В качестве сечений упругого рассеяния, фигурирующих в формуле (77), брались значения газокинетических сечений в соответствии с выражением (43) либо зависимость сечений от кинетической энергии не учитывалась. Наиболее существенное влияние квантовых поправок на величину константы скорости наблюдается в случае экзотермических реакций с высоким значением энергии активации. Примером такой реакции может служить процесс (2) из табл. 2, константа скорости которого при давлении 5 атм и температуре 1000 К в результате учета квантовой поправки возрастает примерно вдвое.

Как и в работе [30], расчеты проводились для двух составов смеси: для 5% $\text{H}_2 + 95\% \text{O}_2$ и для 15% $\text{H}_2 + 85\% \text{O}_2$. Результаты таких расчетов представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Из рисунков видно, что учет квантовых поправок улучшает согласие с экспериментом по сравнению с расчетами на основе классических констант скоростей реакций. Согласие улучшается с ростом давления, и результаты расчета с величиной не зависящего от кинетической энергии газокинетического сечения заметно ближе к эксперименту. В то же время наивно было бы ожидать полного согласия теории, учитывающей квантовые эффекты на функции распределения частиц по импульсам, с экспериментом по такому интегральному параметру, как время самовоспламенения. Это связано как с грубостью оценки (75)–(78) и неполнотой картины химических реакций (в частности, существующая классическая модель не различает скорости реакций частиц в основном и колебательно- или

Таблица 2. Значения классических констант скорости реакций, используемые при проведении численных расчетов

№	Реакция	$\log(A)$	b	ΔE	Q
1	$H_2 + O_2 \Rightarrow OH + OH$	13,24	0,0	48,1	-18,6
2	$OH + OH \Rightarrow H_2 + O_2$	10,82	0,3	29,2	18,6
3	$OH + H_2 \Rightarrow H + H_2O$	8,00	1,6	3,30	15,0
4	$H + H_2O \Rightarrow OH + H_2$	8,66	1,6	18,57	-15,0
5	$H + O_2 \Rightarrow OH + O$	17,08	-0,9	16,52	-16,8
6	$OH + O \Rightarrow H + O_2$	13,25	0,0	0,0	16,8
7	$O + H_2 \Rightarrow OH + H$	7,18	2,0	7,55	-1,9
8	$OH + H \Rightarrow O + H_2$	3,69	2,8	3,88	1,9
9	$H + H + M \Rightarrow H_2 + M$	17,81	-1,0	0,0	104,2
10	$H_2 + M \Rightarrow H + H + M$	18,77	-1,1	104,4	-104,2
11	$OH + H + M \Rightarrow H_2O + M$	21,92	-2,0	0,0	119,2
12	$H_2O + M \Rightarrow OH + H + M$	15,11	0,0	105,1	-119,2
13	$H + O_2 + M \Rightarrow HO_2 + M$	17,85	-0,8	0,0	46,9
14	$HO_2 + M \Rightarrow H + O_2 + M$	19,08	-1,2	48,41	-46,9
15	$HO_2 + H_2 \Rightarrow H_2O_2 + H$	13,48	0,0	26,03	-15,7
16	$H_2O_2 + H \Rightarrow HO_2 + H_2$	13,68	0,0	7,95	15,7
17	$HO_2 + HO_2 \Rightarrow H_2O_2 + O_2$	12,26	0,0	0,0	41,7
18	$H_2O_2 + O_2 \Rightarrow HO_2 + HO_2$	13,73	0,0	39,74	-41,7
19	$H + HO_2 \Rightarrow OH + OH$	14,40	0,0	1,90	38,8
20	$OH + OH \Rightarrow H + HO_2$	13,08	0,0	40,1	-38,8
21	$H + HO_2 \Rightarrow H_2O + O$	13,15	0,0	2,08	55,7
22	$H_2O + O \Rightarrow H + HO_2$	12,74	0,0	57,63	-55,7
23	$H + HO_2 \Rightarrow H_2 + O_2$	13,82	0,0	2,13	57,4
24	$H_2 + O_2 \Rightarrow H + HO_2$	14,16	0,0	56,64	-57,4
25	$O + HO_2 \Rightarrow OH + O_2$	13,24	0,0	-0,4	55,6
26	$OH + O_2 \Rightarrow O + HO_2$	13,35	0,0	52,66	-55,6
27	$OH + HO_2 \Rightarrow H_2O + O_2$	13,48	0,0	0,0	72,4
28	$H_2O + O_2 \Rightarrow OH + HO_2$	14,60	0,0	73,0	-72,4
29	$OH + OH + M \Rightarrow H_2O_2 + M$	24,70	-3,0	0,0	49,7
30	$H_2O_2 + M \Rightarrow OH + OH + M$	33,05	-4,9	53,25	-49,7
31	$HO_2 + H_2 \Rightarrow H_2O + OH$	11,78	0,0	18,68	52,4
32	$H_2O + OH \Rightarrow HO_2 + H_2$	11,44	0,0	73,74	-52,4
33	$HO_2 + H_2O \Rightarrow H_2O_2 + OH$	13,40	0,0	32,29	-30,8
34	$H_2O_2 + OH \Rightarrow HO_2 + H_2O$	13,06	0,0	1,76	30,8
35	$H + H_2O_2 \Rightarrow H_2O + OH$	13,38	0,0	3,97	68,1
36	$H_2O + OH \Rightarrow H + H_2O_2$	14,06	0,0	79,19	-68,1
37	$OH + M \Rightarrow O + H + M$	15,38	0,0	99,36	-102,3
38	$O + H + M \Rightarrow OH + M$	18,67	-1,0	0,0	102,3
39	$O + O + M \Rightarrow O_2 + M$	13,28	0,0	-1,79	119,0
40	$O_2 + M \Rightarrow O + O + M$	18,26	-1,0	118,1	-119,0
41	$O + H_2O \Rightarrow OH + OH$	10,18	1,1	17,26	-16,9
42	$OH + OH \Rightarrow O + H_2O$	9,18	1,1	0,0	16,9

Примечание. Температурная зависимость констант аппроксимировалась выражением: $K = AT^b \exp(-\Delta E/RT)$ (значения констант бинарных реакций приведены в единицах $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$, трехчастичных — $\text{см}^6 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$). Величины T — температура, К, ΔE — энергия активации, ккал моль^{-1} , Q — энергосодержание (энергосодержание при $Q < 0$) в тех же единицах; М — молекула смеси. Приведенные константы реакций являются результатом усреднения по всем компонентам смеси.

электронно-возбужденном состоянии партнеров реакции), так и с возможными другими эффектами в эксперименте, например влиянием стенок ударной трубы на десорбцию кислорода. Однако качественно приведенный в этом разделе пример свидетельствует о существенной роли квантовых поправок в расчетах кинетики химических реакций при давлениях больше атмосферного.

7. Квантовые поправки к неравновесной функции распределения электронов по кинетическим энергиям в плотном газе

Наряду с равновесной ситуацией, подробно рассмотренной в разделах 2–6, квантовые поправки могут оказаться существенными в условиях отклонения системы

от термодинамического равновесия, если частота упругих соударений в такой системе достаточно велика. Наиболее распространенным примером такой неравновесной ситуации может служить слабоионизованная плазма, в которой электронный газ находится в плотной среде под действием внешнего электрического поля. При умеренных давлениях и малых значениях степени ионизации функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) устанавливается в результате баланса энергии и импульса электронов, которые получают энергию и импульс от электрического поля, а отдают их при парных соударениях с частицами газа. Тем самым ФРЭЭ в газе при указанных условиях подчиняется закону подобия, согласно которому функция распределения зависит от отношения напряженности электрического поля E к плотности частиц газа N [32, 33]. При давлениях, много больших атмосферного, указанный

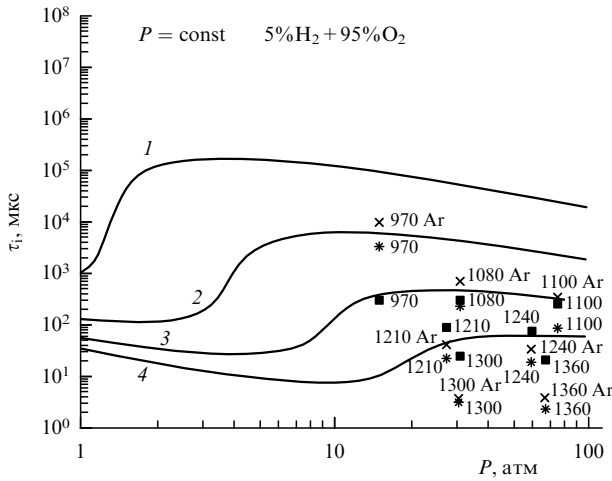


Рис. 3. Зависимость времени самовоспламенения от давления при различных начальных температурах смеси 5 % H₂ + 95 % O₂. Расчетные кривые получены без учета квантовых поправок в константах скоростей реакций на высокую плотность. Начальная температура смеси составляет 900 К (1), 1000 К (2), 1100 К (3), 1200 К (4). Экспериментальные точки [30] обозначены черными квадратами; рядом указано значение начальной температуры. Соответствующие расчетные точки обозначены: × — расчет с аррениусовскими зависимостями в константах скоростей реакций, * — расчетные точки с учетом квантовых поправок в константах скоростей реакций с сечением упругого рассеяния из (43).

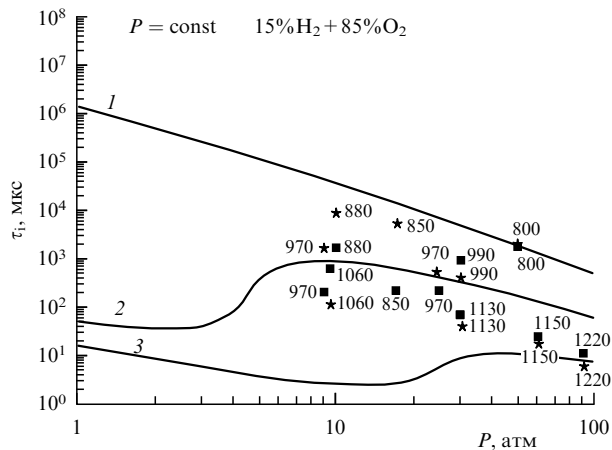


Рис. 4. Зависимость времени самовоспламенения от давления при различных начальных температурах смеси 15% H₂ + 85% O₂. Начальная температура составляет 800 К (1), 1000 К (2) и 1200 К (3); кривые получены с учетом квантовых поправок. Экспериментальные точки [30] обозначены черными квадратами и рядом указано значение начальной температуры. Расчетные точки * получены с учетом квантовых поправок. Во всех расчетах сечение упругого рассеяния частиц принималось равным постоянной величине.

закон подобия нарушается (см., например, [34–39]), причем, как следует из результатов экспериментов, подробно описанных в [39], степень отклонения от упомянутого закона подобия для подвижности электронов в жидких инертных газах может составлять несколько порядков величины. Это обычно объясняют возрастающей с давлением ролью соударений электрона одновременно с несколькими атомными частицами, что приводит к эффективному замыканию рамзауэровского минимума в транспортном сечении рассеяния электрона на атомах (см. [34]). Еще одна возможная

причина отклонения ФРЭЭ от указанного закона подобия может быть связана с квантовыми поправками к ФРЭЭ в плотном газе, обусловленными высокой частотой упругих соударений электронов с частицами газа.

Указанные квантовые поправки относятся главным образом к высокоэнергетичной части функции распределения электронов по кинетическим энергиям. Поэтому вряд ли можно ожидать, что их учет скажется на таких кинетических характеристиках электронов, как подвижность, коэффициент диффузии и дрейфовая скорость, которые определяются областью энергий порядка средней энергии электронов. Однако значения констант скорости возбуждения и ионизации частиц газа электронным ударом в электрическом поле определяются высокоэнергетичным "хвостом" ФРЭЭ, поэтому учет квантовой поправки в этом случае может оказаться необходимым.

Задача о нахождении ФРЭЭ в электрическом поле с учетом квантовых поправок была поставлена в работе [40], где в рамках модели лоренцевского газа рассмотрены случаи постоянного поля, а также сильного поля лазерного излучения. Для некоторых модельных ситуаций получены выражения для обобщенной функции распределения электронов по энергиям и импульсам, которые содержат, наряду с экспоненциальной, степенным образом спадающей зависимости. Неравновесность проявляется на величине чисел заполнения $n(E, p)$, тогда как лоренциан, характеризующий спектральные свойства обобщенной функции распределения, имеет вид (5) (это приближение носит название анзаца Каданова – Бейма [2]).

В качестве примера рассмотрим обобщенную неравновесную функцию распределения (см. (5)) $f(E, \mathbf{p})$ электронов, находящихся в поле монохроматической лазерной волны $E = E_L \exp(-i\omega_L t)$ [40]. Введем эффективный коэффициент диффузии в пространстве скоростей $v = p/m$:

$$D = \frac{v^2}{3} \frac{e^2 E_L^2 v_m(v)}{\omega_L^2 + v_m^2(v)}. \tag{79}$$

Здесь $v_m(v)$ — частота релаксации импульса, зависящая от кинетической энергии. Кроме того, введем параметр B , характеризующий скорость потери кинетической энергии в неупругих соударениях (релаксация энергии) с частотой $\nu_e(v)$,

$$B = ET\nu_e(v), \tag{80}$$

где T — температура газа. Получим (см. [40]) для чисел заполнения выражение

$$n(E, p) = \left[\exp \left(\int_0^E \frac{d\varepsilon}{T} \frac{B}{D + B} - \frac{\mu}{T} \right) + 1 \right]^{-1}, \tag{81}$$

которое в пределе слабых полей ($D \ll B$) переходит в распределение Ферми (6). В противоположном предельном случае, $D \gg B$, который соответствует сильно неравновесной ситуации, асимптотическая оценка поведения функции распределения электронов по импульсам может быть выполнена в предположении о степенной форме зависимости частоты упругих и неупругих электронно-молекулярных соударений от скорости: $v_m(v) \sim v^l$, $\nu_e(v) \sim v^{l+q}$ (l, q — подгоночные параметры этих зависи-

мостей). Это дает (см. [3], в пределе $\omega_L \gg v_m$):

$$f(p) \propto p^{-(26+3q)/4}. \quad (82)$$

Описанный подход использован в работе [40] для оценки констант скорости неупругих электронно-молекулярных процессов. В частности, показано, что учет квантовых поправок приводит к многократному (примерно на пять порядков величины) увеличению константы скорости ионизации атомов электронным ударом.

Отметим, что в неидеальной плазме существует еще один эффект, приводящий к росту констант скоростей возбуждения, а также ионизации, связанный с дебаевской экранировкой, вызывающей эффективное снижение потенциала ионизации атомов или ионов. Этот эффект аналогичен эффекту Солпитера (см. (72)–(74)), который состоит в усилении скорости термоядерных реакций за счет экранирования кулоновского взаимодействия в плазме. Исследованию указанного эффекта в равновесной и неравновесной классической плазме применительно к задачам радиационно-столкновительной кинетики посвящены работы [41–46]. Приведенные в работе [47] расчеты, выполненные в тех же предположениях и учитывающие квантовые поправки к функции распределения электронов плазмы, показывают, что последние эффекты приводят к значениям скоростей ионизации на порядки величины большим, чем учет эффекта экранирования. Кроме того, эффект экранировки становится заметным при большой величине параметра неидеальности плазмы, когда приведенные в [41–46] выражения, строго говоря, неприменимы, так как они выведены в пределе слабой неидеальности.

8. Заключение

Приведенные примеры свидетельствуют о заметном влиянии квантовых эффектов на функцию распределения частиц по импульсам; наличие степенных асимптотик ("хвостов") при больших кинетических энергиях сказывается на скоростях пороговых или барьерных реакций с выделением энергии. Рассмотренные выше примеры такого влияния и сравнение с имеющимся экспериментом подтверждают, по крайней мере качественно, важность квантовых эффектов в процессах VT-релаксации, термоядерного синтеза и химических превращений. Количественное установление констант скоростей процессов с учетом рассмотренных выше квантовых эффектов требует, с одной стороны, развития более точных численных моделей, учитывающих реальные энергетические зависимости сечений упругих и неупругих столкновительных процессов, а с другой стороны — развития экспериментальных методов исследования скоростей неупругих процессов при повышенных давлениях. Следует отметить, что упомянутые выше сечения элементарных процессов определяются значениями амплитуды рассеяния вне массовой поверхности и представляют собой новый объект теоретического и экспериментального исследования, весьма слабо изученный к настоящему времени. Цель данной статьи — обратить внимание на важность этого объекта и отметить некоторые проблемы, возникающие при его исследовании.

Авторы благодарят Б.Е. Гельфанда, А.М. Дыхне, В.Е. Фортова и Р. Моге за плодотворные обсуждения, а также Ю.В. Петрушевича и Р. Quarrati за помощь в

совместной работе. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 04-02-16775-а и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ НШ-1257.2003.2

Список литературы

1. Галицкий В М, Якимец В В *ЖЭТФ* **51** 957 (1966)
2. Каданов Л, Бейм Г *Квантовая статистическая механика* (М.: Мир, 1964)
3. Starostin A N et al. *Physica A* **305** 287 (2002)
4. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Физматлит, 1963)
5. Ландау Л Д, Теллер Э В, в кн. *Собрание трудов Л.Д. Ландау* Т. 1 (М.: Наука, 1969) с. 181; Landau L D, Teller E *Phys. Z. Sowjetunion* **10** 34 (1936)
6. Millikan R C, White D R *J. Chem. Phys.* **39** 98 (1963)
7. Гордиец Б Ф, Осипов А И, Шелепин Л А *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры* (М.: Физматлит, 1980)
8. Chateau M et al. *J. Chem. Phys.* **71** 4799 (1979)
9. Chatelet M et al. *J. Chem. Phys.* **75** 2374 (1981)
10. Chatelet M, Chesnoy J *Chem. Phys. Lett.* **122** 550 (1985)
11. Jackson J H, Mott N F *Proc. R. Soc. London Ser. A* **137** 703 (1932)
12. Kovacs M A, Mack M E *Appl. Phys. Lett.* **20** 487 (1972)
13. Акишев Ю С и др. *ТБТ* **20** 818 (1982)
14. Lukasic S J, Young J E *J. Chem. Phys.* **27** 1149 (1957)
15. Chandler D W, Ewig G E *J. Chem. Phys.* **73** 4904 (1980)
16. Henderson M C *J. Acoust. Soc. Am.* **34** 349 (1962)
17. Brueck S R G, Osgood R M *Chem. Phys. Lett.* **39** 569 (1976)
18. Арцимович Л А *Управляемые термоядерные реакции* (М.: Физматгиз, 1961)
19. Raiola F et al. *Phys. Lett. B* **547** 193 (2002)
20. Raiola F et al. *Eur. Phys. J. A* **13** 377 (2002)
21. Coraddu M et al. *Physica A* **340** 490, 496 (2004)
22. Starostin A N, Savchenko V I, Fish N J *Phys. Lett. A* **274** 64 (2000)
23. Ichimaru S *Rev. Mod. Phys.* **65** 255 (1993)
24. Salpeter E E *Austr. J. Phys.* **7** 373 (1954)
25. Brown L S, Sawyer R F *Rev. Mod. Phys.* **69** 411 (1997)
26. Bahcall J N et al. *Astron. Astrophys.* **383** 291 (2002)
27. Кондратьев В Н, Никитин Е Е *Кинетика и механизм газозольных реакций* (М.: Наука, 1974)
28. Варнац Ю, Маас У, Диббл Р *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ* (М.: Физматлит, 2003)
29. Гельфанд Б Е и др. *Докл. РАН* **330** 457 (1993)
30. Гельфанд Б Е и др. *Докл. РАН* **349** 482 (1996)
31. Tsang W, Hampson R *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15** 1087 (1986)
32. Гинзбург В Л *Распространение электромагнитных волн в плазме* (М.: Наука, 1965)
33. Смирнов Б М *Физика слабоионизованного газа в задачах с решениями* (М.: Наука, 1985)
34. Храпак А Г, Якубов И Т *Электроны в плотных газах и плазме* (М.: Наука, 1981)
35. Смирнов Б М *УФН* **172** 1411 (2002)
36. Гордон Е Б, Ржевский О С, Хмеленко В В *Квантовая электрон.* **21** 209 (1994)
37. Gordon E B, Khmelenko V V, Rzhovsky O S *Chem. Phys. Lett.* **217** 605 (1994)
38. Гордон Е Б, Шестаков А Ф *ФНТ* **27** 1192 (2001)
39. Gordon E B, Smirnov B M *ЖЭТФ* **125** 1058 (2004)
40. Starostin A N et al. *Contribut. Plasma Phys.* **39** 93 (1999); Starostin A N *Contribut. Plasma Phys.* **41** 299 (2001)
41. Schlanges M, Bornath Th, Kremp D *Phys. Rev. A* **38** 2174 (1988)
42. Bornath Th, Schlanges M, Kremp D *Contribut. Plasma Phys.* **28** 57 (1988)

43. Klimontovich Yu L, Schlanges M, Bornath Th *Contrib. Plasma Phys.* **30** 349 (1990)
44. Schlanges M, Bornath Th, Kremp D, in *Physics of Nonideal Plasmas* (Teubner-Texte zur Physik, Bd. 26, Eds W Ebeling, A Förster, R Radtke) (Stuttgart: B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1992) p. 154
45. Kremp D et al. *Phys. Rev. E* **47** 635 (1993)
46. Atrazhev V M, Iakubov I T, Roldughin V I J. *Phys. D: Appl. Phys.* **9** 1735 (1976)
47. Александров Н Л, Старостин А Н *ЖЭТФ* **113** 1661 (1998)

Quantum corrections to the equilibrium rate constants of inelastic processes

A.V. Eletskiĭ

*Russian Research Center "Kurchatov Institute",
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-095) 196-72 80
E-mail: eletskiĭ@imp.kiae.ru*

A.N. Starostin, M.D. Taran

*State Scientific Center of the Russian Federation "Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research",
142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
Tel./Fax (7-095) 334-51 58. Tel. (7-095) 196-98 40
E-mail: staran@triniti.ru*

The quantum corrections which the equilibrium rate constants of inelastic processes acquire due to particle momenta deviating from the Maxwell distribution at high gas pressures and relatively low temperatures are considered. This deviation can be interpreted as a manifestation of the time-energy uncertainty relation for particles colliding elastically at a high rate, with the characteristic energy $\sim \hbar\nu$ (where ν is the collision frequency) put into correspondence with the temperature. Taking account of this deviation changes the way the rate constants of adiabatic and exothermal processes depend on temperature, as the examples of vibrationally relaxing diatomic molecules and nuclear fusion and chemical processes are shown to illustrate. The experimental anomalies in the temperature dependencies of the corresponding rate constants are accounted for adequately by introducing the non-Maxwellian corrections.

PACS numbers: **05.30.-d**, 25.60.Pj, **82.20.-w**, 82.20.Db

Bibliography — 47 references

Received 4 August 2004, revised 13 October 2004

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **175** (3) 299–313 (2005)

Physics – Uspekhi **48** (3) (2005)