Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 7, с. 570 – 575

Квантовые эффекты в кинетике инициирования детонационных волн конденсации

А. В. Емельянов[∇], *А. В. Еремин*[∇ 1)], *Ю. В. Петрушевич*[°], *Е. Э. Сивкова*[∇], *А. Н. Старостин*[°], *М. Д. Таран*[°], *В. Е. Фортов*[∇]

[∇] *Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия*

[°] *Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, 142190 Троицк, Россия*

Поступила в редакцию 11 июля 2011 г.

После переработки 29 августа 2011 г.

В работе экспериментально исследованы особенности кинетики инициирования детонационных волн конденсации в недокиси углерода и ацетилене при повышенных давлениях вблизи низкотемпературных пределов. Проанализирована роль квантовых эффектов в расширении пределов детонации. Проведено теоретическое рассмотрение, позволяющее количественно оценить квантовые поправки к константам скоростей эндотермических реакций, связанные с увеличением высокоэнергетичных хвостов функций распределения по импульсам при высоких давлениях в силу проявления принципа неопределенностей для энергии сталкивающихся частиц при высокой частоте соударений. Показано, что наблюдаемые в экспериментах отклонения в аррениусовких зависимостях периодов индукции инициирования детонационных волн конденсации вполне описываются предложенными квантовыми поправками.

Введение. В недавних работах авторов [1–3] было обнаружено новое физическое явление – инициирование детонационной волны при выделении энергии конденсации углеродного пара. Необходимым условием возникновения такой детонационной волны является то, что пересыщенный пар образуется непосредственно за фронтом ударной волны в результате быстрого распада летучих углеродосодержащих молекул. В работах [1, 2] для этой цели использовались пары недокиси углерода C_3O_2, а в работе [3] – ацетилен C_2H_2. Основная особенность кинетики термического распада этих молекул и последующей конденсации углеродного пара состоит в том, что “узким горлом” всего процесса являются первичные реакции:

$$C_3O_2 + M \to C_2O + CO + M \ (Q = -360\,\text{кДж/моль}), \quad (1)$$
$$C_2H_2 + C_2H_2 \to C_4H_3 + H \ (Q = -201\,\text{кДж/моль}), \quad (2)$$

где Q – теплота реакции, определяемая разницей энтальпий образования реагентов и продуктов реакции. Последующие реакции вплоть до образования конденсированных углеродных частиц идут с бо́льшими скоростями [4–6]. Поэтому эффективная скорость конденсации, по существу, определяется скоростями эндотермических реакций (1), (2), экспоненциально растущими с ростом температуры. В работах [3, 5, 7] были измерены эффективные константы скорости роста объемной фракции конденсированной фазы f_v при ударно-волновом пиролизе C_3O_2 и C_2H_2. Было показано, что эти скорости сравнимы со скоростями первичных реакций (1), (2). Однако самое замечательное явление состоит в том, что при снижении температуры до 1600–1500 К аррениусовские зависимости скоростей конденсации в обеих смесях выполаживаются, определяя эффективное снижение энергии активации данного процесса. При этом абсолютные значения констант скоростей конденсации начинают даже превышать скорости реакций (1), (2). Разумного объяснения этим эффектам в работах [3, 5, 7] дано не было. Однако именно этот экспериментальный факт помог качественно объяснить чрезвычайно эффективное инициирование детонационной волны конденсации даже слабыми ударными волнами и последующую “взрывную конденсацию углерода”. Следует отметить, что подобное “выполаживание” наблюдалось ранее и в аррениусовских зависимостях периодов индукции воспламенения разных топлив ярче всего в реакции окисления водорода [8, 9]. Как оказалось, учет квантовых эффектов, приводящих к поправкам к функции распределения частиц в плотных средах, теория которых развита в работах [10, 11], удовлетворительно описывает наблюдаемые эффекты роста эффективных констант скоростей неупругих процессов, в частности эндотермических реакций.

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

1) e-mail: eremin@ihed.ras.ru

распределения от энергии в асимптотической области чрезвычайно важна при вычислении скорости реакции. Как показано в работе [11], в случае плотной среды, когда длина свободного пробега частиц мала, квантовая механика предсказывает наличие степенной зависимости функции распределения по энергии в асимптотической области. Описание кинетических процессов в плотной среде должно быть основано на обобщенной функции распределения частиц по энергии и импульсу [12]. В достаточно общем случае равновесная функция распределения по энергии и импульсу может быть записана в виде

$$f(E,\varepsilon) = n(E)\,\delta_\gamma(E-\varepsilon,\varepsilon)\,. \tag{3}$$

Здесь $n(E)$ – числа заполнения уровней с энергией E, $\delta_\gamma(E-\varepsilon,\varepsilon)$ – спектральная функция, описывающая связь между полной (E) и кинетической (ε) энергиями частицы (для идеального газа это δ-функция, для неидеальной среды – лоренцевская функция с шириной γ). Ширина лоренциана γ – это мнимая часть запаздывающего массового оператора частицы в среде. Скорость реакции в рамках такого описания определяется многомерным интегралом [11]. Однако для умеренных температур могут быть сделаны значительные упрощения:

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

Здесь N_a, N_b – концентрации частиц, индексы соответствуют частицам сорта a, b, Q – поглощенная в результате химической реакции энергия на одну образованную частицу (теплота реакции). Функция распределения по кинетической энергии может быть получена интегрированием обобщенной функции распределения:

$$\begin{aligned}f(\varepsilon) = \int_0^\infty f(E,\varepsilon)\,dE = \int_0^\infty n(E)\,\delta_\gamma(E-\varepsilon)\,dE =\\ = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty n(E)\frac{\gamma(E,\varepsilon)}{[E-\varepsilon-\Delta(E,\varepsilon)]^2+\gamma(E,\varepsilon)^2}dE.\end{aligned} \tag{5}$$

Для невырожденной среды числа заполнения $n(E)$ как функция энергии имеют больцмановский вид. Разобьём интервал интегрирования (5) 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 [11]:

$$\gamma_a = \frac{\hbar}{2}\sum_l N_l\sigma_l(\varepsilon)\sqrt{\frac{2E_a}{m_a}}. \tag{6}$$

Для оценки сечения адиабатического взаимодействия молекул $\sigma_l(\varepsilon)$ используем модель потенциала Леннарда–Джонса. Тогда сечения рассеяния зависит от энергии степенным образом с показателем степени $t = 1/6$:

$$\sigma_t(\varepsilon) = \sigma_{0al}(E_r)\left(\frac{E_r}{\varepsilon_{pal}}\right)^t. \tag{7}$$

Здесь ε_{pal} – кинетическая энергия относительного движения частиц a и l в системе их центра масс, $\sigma_{0al}(E_r)$ – сечение упругого адиабатического взаимодействия молекул при $\varepsilon_{pal} = E$.

В области $E > kT$ лоренциан может быть представлен δ-функцией. В области асимптотических значений кинетической энергии ε, много больших энергии E, в знаменателе лоренциана можно оставить только ε^2:

$$\begin{aligned}f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}\times\\ \times\left[\int_0^{E_0}\frac{\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\gamma(E,\varepsilon)/\pi}{\varepsilon^2}dE + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] =\\ = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(kT)^{3/2}}\times\\ \times\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right)+\frac{\hbar\,(kT)^{3/2}E_r^t}{2\sqrt{2\pi m_a}\varepsilon_a^2}\sum_l\frac{N_l\sigma_{0al}}{\varepsilon_{pal}^t}\right] =\\ = f_0(\varepsilon)+f_{qp}(\varepsilon)\,.\end{aligned} \tag{8}$$

Здесь $f_0(\varepsilon)$ – максвелловская часть функции распределения частиц по кинетической энергии, $f_{qp}(\varepsilon)$ – квантовая поправка к функции распределения. Сечение реакции в системе центра масс частиц-реагентов зависит от кинетической энергии частиц в этой системе, ε_p. Предполагается, что экзотермическая реакция, обратная рассматриваемой эндотермической реакции, идет с пороговой энергией E_r. Сечение реакции может быть представлено как

$$\sigma(\varepsilon_p) = \begin{cases}\sigma_r = \sigma_{r0}(E_r/\varepsilon_p)^r, & \varepsilon_p > E_r,\\ 0, & \varepsilon_p < E_r.\end{cases} \tag{9}$$

Подставим полученные формулы для функции распределения в выражение для константы скорости реакции (4) и получим

$$\langle \sigma V \rangle = e^{-Q/kT} \int_0^\infty d\varepsilon_a \sqrt{\varepsilon_a} \left[f_0(\varepsilon_a) + f_{qp}(\varepsilon_a) \right] \times$$
$$\times \int_0^\infty d\varepsilon_b \sqrt{\varepsilon_b} \left[f_0(\varepsilon_b) + f_{qp}(\varepsilon_b) \right] V_{ab} \sigma(\varepsilon_p) =$$
$$= \langle \sigma V \rangle_{cl} \times$$
$$\times \left[1 + \frac{\hbar}{2\sqrt{2\pi k}(r+t)} \frac{\mu_{ab}^{t+1/2} P}{E_r \sqrt{T}} e^{E_r/kT} \times \right.$$
$$\left. \times \sum_l C_l \left(\frac{\sigma_{0al}}{m_a \mu_{al}^t} + \frac{\sigma_{0bl}}{m_b \mu_{bl}^t} \right) \right] =$$
$$= \langle \sigma V \rangle_{cl} \left(1 + \varphi e^{E_r/kT} \right). \quad (10)$$

Здесь C_l – мольная доля компоненты l в смеси газов, m_a – масса частицы сорта a, μ_{al} – приведённые массы частиц сорта a и l, P – давление газа, φ – величина квантовой поправки при вычислении константы скорости реакции. Суммирование производится по всем компонентам смеси, кроме "своей" компоненты, т.е. устанавливается, что для частиц одного сорта сечение рассеяния мало: $\sigma_{0ii} = 0$. Это заключение следует из результата работы [13]: функция распределения взаимодействующих частиц пропорциональна корреляционной функции с радиусом вблизи 0.

Экспериментальные результаты. Для проверки изложенных теоретических выводов 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 до 55 атм. Периоды индукции роста частиц 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. 1 приведены результаты измерений периодов индукции в смесях, содержащих различное количество C_3O_2 в аргоне. Измерения проводились при давлениях 3 и 55 атм. Характерно, что все данные в

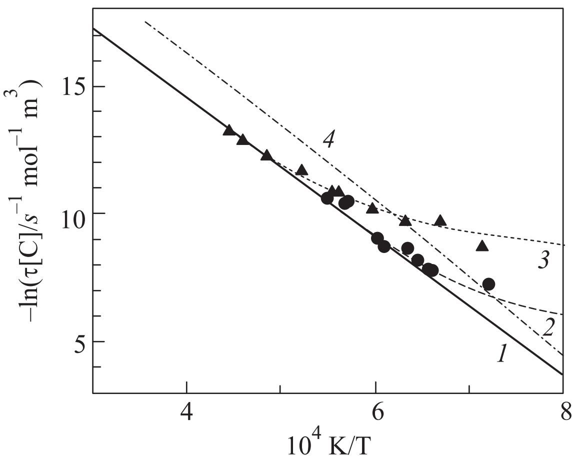

Рис. 1. Аррениусовская зависимость периодов индукции роста конденсированной фазы при пиролизе C_3O_2: *1* – уравнение (11); смеси 3,3% C_3O_2+Ar, $P = 3$ атм; кружки – эксперимент; *2* – расчет; 0,33% C_3O_2+Ar, $P = 55$ атм; треугольники – эксперимент; *3* – расчет; *4* – расчет периодов индукции роста радикалов C_2 без учета квантовых поправок

области от 2500 до 1800 К описываются единой зависимостью, которая может быть представлена в виде

$$\ln(\tau[C]) = -25.44 +$$
$$+ 2.721 \cdot 10^4\,\mathrm{K}/T [\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}], \quad (11)$$

(прямая *1* на рис. 1). Однако при дальнейшем снижении температуры наклон зависимостей начинает уменьшаться, причем при более высоких давлениях этот эффект проявляется существенно раньше и выражен намного сильнее.

Энергия активации процесса конденсации, определяемая эмпирическим уравнением (11), практически совпадает с энергией активации реакции (1), найденной в работе [14] при близких температурах и давлениях:

$$k_{C_3O_2} = 2.05 \cdot 10^9 e^{-226[\text{кДж/моль}]/RT} [\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}]. \quad (12)$$

Из соотношения (12) следует, что экспериментально измеренная энергия активации ΔE_0 эндотермической реакции (1), в отличие от теоретических предположений, использованных при выводе соотношения (10), существенно меньше, чем теплота реакции Q. Однако следует отметить, что такая ситуация довольно типична для реакций диссоциации многоатомных молекул. Этот эффект, хорошо известный в кинетике высокотемпературных реакций [15], определяется коэффициентом использования колебательной энергии в преодолении порога реакции (обычно для многоатомных молекул этот коэффициент составляет не менее 50–70%). Для молекулы C_3O_2 в силу особенностей ее структуры (атом C соединен с двумя слабосвязанными лигандами CO) этот коэффициент особенно велик. Число колебательных мод линейной 5-атомной молекулы равно $S = 3 \cdot 5 - 6 = 9$. При 100-процентном использовании колебательной энергии в диапазоне температур 1500–2000 K мы получим:

$$\Delta E_0 = Q - SRT \approx 210{-}240\,\text{кДж/моль}, \tag{13}$$

что вполне соответствует экспериментальным наблюдениям.

Более того, как отмечено выше, эксперимент показывает дальнейшее снижение энергии активации процесса конденсации при температурах ниже 2000–1800 K. Одной из возможных причин наблюдаемого эффекта могло бы явиться повышение роли вторичных реакций с участием исходных молекул. Для проверки этого предположения были проведены кинетические расчеты выхода малых углеродных кластеров C_2 и C_3 по схеме из 7 реакций из работы [16], в частности учитывающей реакции $C+C_3O_2 \Leftrightarrow C_2+CO+CO$ и $C_2+C_3O_2 \Leftrightarrow C_3+CO+CO$, а также образование возбужденных частиц. На рис. 1 линия *4* представляет результаты расчетов периода индукции роста кластеров C_2. Хорошо видно, что снижение температуры отнюдь не приводит к выполаживанию температурной зависимости этого процесса. Это подтверждает сделанный ранее в работах [4, 5] вывод об определяющей роли реакции (1) в скорости образования конденсированного углерода. Таким образом, в рамках классических представлений не удается дать объяснения наблюдаемого эффекта снижения энергии активации распада C_3O_2. Поэтому мы попытались учесть квантовые поправки к эндотермической реакции (1), проявляющиеся при снижении температуры и повышении давления. При этом, чтобы сохранить формализм уравнения (10), нам пришлось предположить, что при температурах выше 1800 K, при которых вклад квантовых поправок пренебрежимо мал, экспериментальные данные отражают эффективную энергию активации реакции (1), $\Delta E_0 = 226$ кДж/моль (27210 K), а асимптотическое значение аррениусовского наклона константы скорости при низких температурах, наблюдаемое в экспериментах (Q_{quant}), соответствует эффективному барьеру реакции, уменьшенному за счет “отрастания высокоэнергетического хвоста” ФР. Аппроксимируя низкотемпературные данные прямой с наклоном:

$$Q_{\text{quant}} = 8400\,\text{K} \approx 70\,\text{кДж/моль}, \tag{14}$$

мы провели соответствующие вычисления исправленных значений константы скорости реакции (1). Величина квантовой поправки в выражении (10) для константы скорости реакции при простейшем виде сечения реакции (9) с $r = 0$, для смеси компонент может быть рассчитана по формуле

$$\varphi = \frac{0.61 \cdot P^{(\text{atm})}}{\left(E_r^{(\text{grad})} + T\right)\sqrt{T}} \times$$
$$\times \sum_l C_l \left[\frac{\sigma_{0al}}{10^{-15}} \frac{1}{\sqrt{A_a}} \left(\frac{A_b}{A_a + A_b}\right)^{t+1/2} \left(\frac{A_a + A_l}{A_l}\right)^t + \right.$$
$$\left. + \frac{\sigma_{0bl}}{10^{-15}} \frac{1}{\sqrt{A_b}} \left(\frac{A_a}{A_a + A_b}\right)^{t+1/2} \left(\frac{A_b + A_l}{A_l}\right)^t \right], \tag{15}$$

где C_l, A_l – мольные доли и атомные веса молекул в смеси соответственно, $E_r^{(\text{grad})}$ – пороговая энергия в K. Для смеси, состоящей только из двух компонент, эта формула сводится к соотношению

$$\varphi = \frac{0.61 P\sigma/10^{-15}}{\sqrt{T}(E_r + T)} \sqrt{\frac{A_a A_b}{A_a + A_b}} \left(\frac{C_a}{A_b} + \frac{C_b}{A_a}\right). \tag{16}$$

Здесь при расчете использовались следующие значения: C_a и C_b – мольные доли C_3O_2 и Ar, A_a, A_b – атомные веса этих молекул, участвующих в реакции, т.е. $A_a = 68$, $A_b = 40$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-15}\,\text{см}^2$, температура T, давление P в атм.

Результаты расчетов для различных давлений и концентраций C_3O_2 в аргоне показаны на рис. 1 кривыми *2* и *3*. 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. 2 приведены результаты измерений периода индукции в смесях, содержащих 10% C_2H_2 в аргоне при давлениях 6 и 30 атм. На этом же графике приведены для сравнения данные классической работы Танзава и Гардинер [17], 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 до 2000 K с высокой степенью точности описываются единой зависимостью:

$$\ln(\tau \cdot [C]) = -24.39 + 3.319 \cdot 10^4\,\text{K}/T\,[\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}]. \tag{17}$$

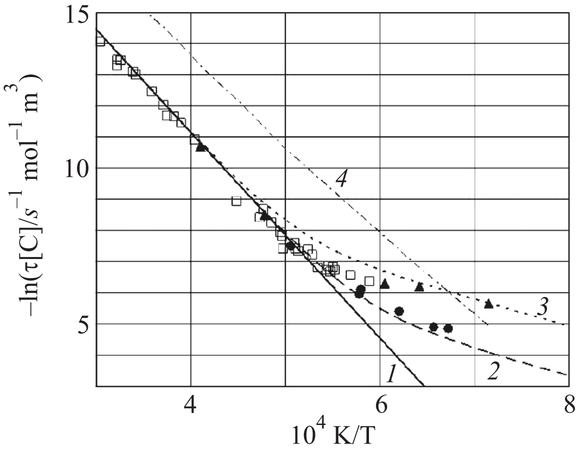

Рис. 2. Аррениусовская зависимость периодов индукции роста конденсированной фазы при пиролизе C_2H_2: *1* – уравнение (17); смеси 10% C_2H_2+Ar, $P = 6$ атм; кружки – эксперимент; *2* – расчет; 10% C_2H_2+Ar, $P =$ 30 атм; треугольники – эксперимент; *3* – расчет; квадраты – 10% C_2H_2+Ar, $P = 0.3 - 0.75$ атм, эксперимент [17]; *4* – расчет периодов индукции роста радикалов C_4H_2 без учета квантовых поправок

Однако при дальнейшем снижении температуры все данные указывают на существенное выполаживание температурной зависимости. При этом периоды индукции, измеренные при давлении 30 атм, оказываются заметно короче измеренных при 6 атм.

Важно отметить, что энергия активации периода индукции на высокотемпературном участке 2000–3200 К практически совпадает с энергией активации реакции (2), константа скорости которой при близких условиях была с хорошей точностью измерена в работе [18]:

$$k_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^6 e^{-276[\text{кДж/моль}]/RT} [\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}]. \quad (18)$$

В соответствии с выводами работ [6, 17] реакция (2) является первичной реакцией пиролиза ацетилена, определяющей весь дальнейший процесс при невысоких температурах и больших концентрациях реагирующих молекул. При температурах ниже 2000 К экспериментальные данные также указывают на выполаживание температурных зависимостей периодов индукции. При этом, так же как и в C_3O_2, при больших давлениях этот эффект проявляется сильнее. Асимптотическое поведение экспериментальных данных вполне может быть аппроксимировано прямыми с наклоном, определяющим эффективный барьер реакции (с учетом квантовых поправок), равный

$$Q_{\text{quant}} = 12700\,\text{К} \approx 106\,\text{кДж/моль}. \quad (19)$$

Проверка возможной роли вторичных реакций в выполаживании температурной зависимости скорости распада ацетилена также проводилась путем кинетического моделирования по схеме из 5 реакций из работы [17], включающих вторичные реакции молекул C_2H_2 с атомами H и радикалами C_2H. Линия *4* на рис. 2 представляет результаты расчетов периодов индукции образования радикала C_4H_2, считающегося основным “кирпичиком” в дальнейшей полимеризации углеводородов и формировании углеродных частиц [6, 17]. Хорошо видно, что, как и при распаде C_3O_2, снижение температуры не влияет на энергию активации этого процесса. Далее были проведены вычисления констант скорости реакции (2) с учетом квантовых поправок по формулам (10), (16), которые представлены на рис. 2 в виде кривых *2* и *3*. Видно, что и в этом случае результаты расчетов очень хорошо воспроизводят как значение температуры, при которой начинается влияние квантовых эффектов, так и расслоение по давлению, наблюдаемые в экспериментах.

Заключение. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемые в экспериментах отклонения в аррениусовких 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 поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН (# П-09) и грантом государственной поддержки ведущих научных школ РФ # НШ-3239.2010.2.

1. А. В. Емельянов, А. В. Еремин, А. А. Макеич, В. Е. Фортов, Письма в ЖЭТФ **87**, 556 (2008).
2. A. V. Emelianov, A. V. Eremin, V. E. Fortov et al., Phys. Rev. E. RAPID COMM. **79**, 035303 (2009).
3. А. В. Емельянов, А. В.Еремин, В. Е.Фортов, Письма в ЖЭТФ **92**, 101 (2010).
4. G. Friedrichs and H. Gg. Wagner, Zeit Phys. Chem. **203**, 1 (1998).
5. K. J. Dorge, D. Tanke, and H. Gg. Wagner, Zeit Phys. Chem. **212**, 219 (1999).
6. M. Frenklach, S.Taki, M. B. Durgaprasad, and R. A. Matula, Combust Flame. **54**, 81 (1983).
7. A. V. Emelianov, A. V. Eremin, A. A. Makeich et al., Proc Combust Inst **31**, 649 (2007).

8. Г. Шотт, Р. Гетзингер. В сб.: *Физическая химия быстрых реакций*, М.: Мир, 1976, С. 106.
9. Б. Е. Гельфанд, О. Е. Попов, Б. Б. Чайванов, *Водород: параметры горения и взрыва*, М.: Физматлит, 2008, 288 с.
10. А. Н. Старостин, А. Г. Леонов, Ю. В. Петрушевич и др., *Физика плазмы*, **31**, 146 (2005).
11. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин, М. Д. Таран, УФН **175**, 199 (2005).
12. Л. Каданов, Г. Бейм, *Квантовая статистическая механика*, М.: Мир, 1964.
13. J. C. Kimball, J. of Phys. A: Mathematical and General **8**, 1513 (1975).
14. H. B. Palmer and T. J. Hirt, J. Am. Chem. Soc. **84**, 113 (1962).
15. *Физико-химические процессы в газовой динамике* (под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева), Т. 1, М.: Изд-во МГУ, 1995, 350 с.
16. Х. Г. Вагнер, П. А. Власов, К. Ю. Дерге и др., Кин. и кат. **42**, 654 (2001).
17. T. Tanzawa and W. C. Gardiner, Jr. Proc. Combust Inst. **17**, 563 (1979).
18. S. W. Benson, Int. J. Chem. Kinet. **21**, 233 (1989).