

# РАССЕЯНИЕ РАДИОВОЛН САНТИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА В ИОНИЗИРОВАННОМ РАДИОАКТИВНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ГАЗЕ. ФОРМИРОВАНИЕ КЛАСТЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

*С. В. Шевкунов\**

*Санкт-Петербургский государственный технический университет  
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 23 июня 2000 г.

Найдено теоретическое объяснение аномально высокой отражательной способности масс воздуха, подвергнутых радиоактивному облучению, по отношению к электромагнитным волнам радиодиапазона. Механизм формирования отраженного сигнала связан с изменением электрических характеристик ионизированного газа. Концентрация свободных зарядов в типичных условиях радиоактивного загрязнения примерно на десять порядков ниже той, которая необходима для формирования регистрируемого в экспериментах отраженного сигнала. Разница между наблюдаемым в реальных условиях радиолокационного зондирования и предсказываемым теоретически на основе элементарной теории слабо ионизированного газа значениями коэффициента отражения составляет двадцать порядков. Показано, что учет изменения массы и критического радиуса захвата ионов в связи с их гидратацией незначительно уменьшает разрыв между теоретическими предсказаниями и экспериментальными наблюдениями. Учет рассеяния радиоволн на турбулентных вихрях улучшает согласие, но не более чем на полтора порядка. Механизм формирования высокой отражательной способности состоит в торможении рекомбинации и накоплении обширной популяции нерекombинировавших ионных пар, стабилизированных в кластерах молекул воды. Стационарная концентрация таких электронейтральных кластеров на несколько порядков превышает концентрацию свободных гидратированных ионов. Вариации уровня ионизирующего излучения сопровождаются пропорциональными вариациями обеих компонент. Барьер рекомбинации образуется в результате стягивания дипольных молекул в межионный промежуток на заключительном этапе встречного движения противоионов перед рекомбинацией. Накопление ионных пар обеспечивает многократное усиление чувствительности электрических свойств холодной плазмы к действию ионизирующего излучения. Построена количественная кинетическая теория явления. Численные расчеты характеристик предрекомбинационных состояний ионов на фоне молекулярной компоненты выполнены методом компьютерного моделирования на микроскопическом уровне. Стационарная скорость рекомбинации зависит экспоненциально от высоты предрекомбинационного барьера и быстро уменьшается даже при незначительном увеличении количества молекул, вовлеченных в акт рекомбинации ионов. Полученные теоретические выводы подтверждаются независимыми результатами наблюдений полосы сильного поглощения в атмосфере в средней части ИК-спектра, связываемой с аномально высоким содержанием электронейтральных кластеров воды.

PACS: 52.20.-j, 52.65.-y, 82.40.We

## 1. РЕЗУЛЬТАТЫ РАДИОЛОКАЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

Первые наблюдения отраженного радиолокационного сигнала от радиоактивного выброса в ат-

мосферу осуществлено группой В. Б. Богданова в 1986 г. в районе Чернобыльской АЭС [1]. В последующие годы ряд независимых групп [1–3] подтвердили наличие отраженного сигнала. Эксперименты проводились с использованием различных типов серийных радиолокаторов (РЛС) сантиметрового и

\*E-mail: root@shevk.hop.stu.neva.ru

дециметрового диапазонов на Южно-Украинской, Запорожской, Санкт-Петербургской, Балаклавской, Удомленской и других АЭС, а также на научных ядерных реакторах в Гатчине и других городах. Факелы выбросов наблюдались на расстояниях в диапазоне 11–65 км. Предельная дальность в одном из экспериментов составила 500 км [2], предельная чувствительность по выбросам радиоактивной примеси — до нескольких кюри в сутки. Общее количество независимых наблюдений составляет несколько сотен.

Отражение радиосигнала происходит на границах макроскопических флуктуаций электрических характеристик — диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и удельной проводимости  $\sigma$ . Изменения  $\varepsilon$  и  $\sigma$  связаны с ионизацией газа внутри радиоактивного облака. Предварительные расчеты показали, что вычисления равновесной концентрации свободных зарядов на основе классической теории ионизации газов приводят к количественным результатам на 9–10 порядков ниже тех, которые отвечают наблюдаемой в эксперименте интенсивности отраженного сигнала. В [1] на основе измеренной интенсивности сигнала оценена величина эффективной отражающей поверхности радиоактивного облака. Расчет выполнен по формуле [4]

$$S_{eff} = (4\pi)^3 \frac{R_0^4 N k_B T m_{noise} \Delta f}{\bar{p} (\tau_r / \tau_p) G_{dir}^2 \lambda^2}, \quad (1)$$

где  $R_0$  — расстояние до объекта,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\Delta f$  — полоса пропускания,  $N$  — шум-фактор,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $m_{noise}$  — отношение сигнал/шум по мощности,  $\bar{p}$  — средняя мощность передающего устройства,  $\tau_r$  и  $\tau_p$  — время повторения и длительность импульса РЛС. Коэффициент направленного действия антенны  $G_{dir}$  равен  $4\pi s_a / \lambda^2$ , где  $s_a = \zeta \pi \alpha_1 \alpha_2$  — эффективная площадь антенны,  $\zeta$  — коэффициент полезного действия антенны,  $\alpha_n = 0.61 \lambda / \Delta \varphi_n$ ,  $\Delta \varphi_1$  и  $\Delta \varphi_2$  — азимутальный и угломестный размеры антенны. Численная оценка (1) для типичных условий экспериментов [1] ( $\lambda = 6$  см,  $\bar{p} = 300$  Вт,  $\tau_r = 2.5$  мкс,  $\tau_p = 1.7$  мкс,  $R_0 = 42$  км,  $m_{noise} = 2.5 \cdot 10^3$ ,  $N = 12$ ,  $\Delta f = 2$  МГц,  $\zeta = 0.4$ ,  $\Delta \varphi_1 = 2.3^\circ$ ,  $\Delta \varphi_2 = 0.5^\circ$ ) дает значение  $S_{eff} = 5.1$  м<sup>2</sup>, согласующееся с контрольными экспериментами. При варьировании экспериментальных условий оценка (1) изменяется в пределах от 0.1 м<sup>2</sup> (уровень, отвечающий предельной чувствительности метода) до 100 м<sup>2</sup>. Найденное значение  $S_{eff}$  дает возможность оценить необходимую степень ионизации  $\rho_i$  в радиоактивном облаке. В модели случайного распределения зарядов в столбе газа

цилиндрической формы длиной  $L$  и радиусом  $r_0$  [5] расчет дает

$$S_{eff} \approx 0.6\pi r_0^2 \frac{L^{1/3}}{\lambda^{1/3}} (\Delta\varepsilon)^2. \quad (2)$$

Средний квадрат флуктуаций диэлектрической проницаемости равен

$$(\Delta\varepsilon)^2 = \left( \frac{q_i^2 \rho_i \lambda^2}{\pi c^2 m_i} \right)^2, \quad (3)$$

где  $q_i$ ,  $\rho_i$  и  $m_i$  — заряд, концентрация и масса свободных носителей заряда,  $c$  — скорость света. Подставляя в (3) для ионов  $m_i \approx 10^{-23}$  г, а в (2) —  $L = 3$  км,  $r_0 = 0.1$  км, для  $S_{eff} = (1-100)$  м<sup>2</sup> получаем  $\rho_i = (4 \cdot 10^{12} - 4 \cdot 10^{13})$  см<sup>-3</sup>. Аналогичная оценка для концентрации электронов дает  $\rho_e = (4 \cdot 10^8 - 4 \cdot 10^9)$  см<sup>-3</sup>. Обе оценки оказываются значительно выше того значения, что следует ожидать исходя из стандартной теории ионизационно-рекомбинационного равновесия в газах. В [2] такие вычисления выполнены в предположении, что свободные носители заряда в атмосфере представлены в основном ионами  $O_2^+$ ,  $N_2^+$  и  $O_2^-$ . Свободные электроны отсутствуют, так как при относительно большой плотности молекул кислорода ( $\rho_{O_2} = 0.54 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) они захватываются ими и образуют отрицательные ионы. Система уравнений, управляющих временной эволюцией концентраций положительных ( $\rho_+$ ) и отрицательных ( $\rho_-$ ) ионов, а также электронов ( $\rho_e$ ), имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_e}{dt} &= WY - k_{oe}\rho_e - k_{ie}\rho_+\rho_e, \\ \frac{d\rho_+}{dt} &= WY - k_{ii}\rho_+\rho_- - k_{ie}\rho_e\rho_+, \\ \frac{d\rho_-}{dt} &= k_{oe}\rho_{O_2}\rho_e - k_{ii}\rho_+\rho_-, \\ \rho_+ &= \rho_- + \rho_e, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $k_{oe} = 8.8 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с — коэффициент захвата электронов, а  $k_{ie} = 7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/с и  $k_{ii} = 1.4 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/с — коэффициенты ион-электронной и ион-ионной рекомбинаций,  $W = 2.08 \cdot 10^9$  Р<sup>-1</sup>·см<sup>-3</sup> — радиационный выход электрон-ионных пар,  $Y$  — мощность дозы. Стационарное решение уравнений (4) для  $Y = 1$  Р/ч дает следующие концентрации:  $\rho_+ \approx \rho_- = 6.5 \cdot 10^5$  см<sup>-3</sup>,  $\rho_e = 3.5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-3</sup>. Электронная компонента практически отсутствует. Концентрация же ионов на 7–8 порядков меньше той, которая получается из измеренной в эксперименте интенсивности отраженного радиолокационного сигнала.

В [3] в оценке  $S_{eff}$  на основе расчетной степени ионизации по формуле (2) использовано выражение для флуктуаций, учитывающее поправки на столкновения ионов с молекулами газа и связанные с этим частотно-зависимые фазовые сдвиги между полем волны и смещением зарядов в плазме [5]:

$$\Delta\varepsilon = \sum_i \frac{\omega_{ik}^2}{\omega^2 + \nu_{ik}^2} + i \sum_i \frac{\omega_{ik}^2 \nu_{ik}}{\omega(\omega^2 + \nu_{ik}^2)}. \quad (5)$$

Суммирование в (5) проводится по всем сортам ионов, а вторая сумма представляет собой мнимую часть комплексной величины  $\Delta\varepsilon$ ;  $\omega_{ik}$  — плазменная частота ионов,  $\nu_{ik}$  — частота столкновений ионов с нейтральными частицами. Необходимые для расчета плазменных частот  $\omega_{ik}$  концентрации ионов оценены на основе элементарной теории ионизационно-рекомбинационного равновесия для скорости ионизации в газе  $10^5$ – $10^6$  см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>, что отвечает удельной активности примесей порядка  $(3$ – $30) \cdot 10^{-6}$  Ки·см<sup>-3</sup> и соответствует высокоактивным радиоактивным отходам. В этих условиях ожидаемая равновесная концентрация ионов имеет порядок  $10^6$  см<sup>-3</sup>, а концентрация электронов на 7 порядков меньше. Подстановка вычисленных для этой концентрации величин  $\omega_{ik}$  в (5), а затем (5) в (2) для  $\lambda = 10$  см приводит к ничтожно низкой оценке отражающей способности радиоактивного облака:  $S_{eff} \approx 2 \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup>. Это на 16 порядков ниже того значения, что получается из измерений интенсивности отраженного сигнала. Действительное расхождение еще больше, так как теоретические оценки выполнены для концентраций ионов, отвечающих предельно высокой загрязненности радиоактивными отходами, в то время как в эксперименте отраженный радиосигнал регистрируется уже при превышении фонового уровня в выбросе всего в несколько раз. Расчет по уточненной формуле (5) вместо (3) не меняет существенно общую картину рассогласованности между измеряемыми интенсивностями отраженного сигнала и расчетной степенью ионизации в радиоактивном выбросе.

Таким образом, применение стандартной теории ионизации в плазме к проблеме отражения радиосигнала от радиоактивного облака приводит к расхождениям между теоретическими и измеряемыми значениями по интенсивности отраженного радиосигнала более чем на 16 порядков. Согласно этим оценкам, даже при использовании самых мощных и чувствительных радиолокационных систем отраженный сигнал зарегистрировать было бы невозможно. Экспериментальные данные опровергают этот вывод. Очевидно, уравнения (4) не учитыва-

ют все обстоятельства, влияющие на формирование электрических характеристик холодной плазмы.

## 2. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПЛАЗМЕННОМ ПОТОКЕ

Рассмотрим плоскую синусоидальную электромагнитную волну с циклической частотой  $\omega = 2\pi\nu$  и волновым числом  $k_0$ , падающую нормально к плоской границе разрыва электрических свойств:

$$E(t, x) = E_0 \exp(i\omega t - k_0 x). \quad (6)$$

Отраженная электромагнитная волна имеет комплексную амплитуду  $E_1$ :

$$E'(t, x) = E_1 \exp(i\omega t + k_0 x). \quad (7)$$

«Сшивка» решений уравнений Максвелла по обе стороны плоскости отражения приводит к известному [6] амплитудно-фазовому соотношению:

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{\tilde{n} - \tilde{n}_0}{\tilde{n} + \tilde{n}_0} = \frac{n - n_0 - i\kappa(n - n_0)}{n + n_0 - i\kappa(n + n_0)}, \quad (8)$$

где  $\tilde{n} = n(1 - i\kappa)$ ,  $\tilde{n}_0 = n_0(1 - i\kappa_0)$  — комплексные показатели преломления по обе стороны границы отражения. Коэффициент отражения есть

$$R_e = \frac{E_1}{E_0} \left( \frac{E_1}{E_0} \right)^* = \frac{(n - n_0)^2 + (\kappa n - \kappa_0 n_0)^2}{(n + n_0)^2 + (\kappa n + \kappa_0 n_0)^2}. \quad (9)$$

Подстановка (6) в уравнения Максвелла для проводящей среды

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\sigma$  — удельная проводимость,  $\mathbf{j}$  — плотность тока, приводит к комплексной диэлектрической проницаемости

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon} &= \varepsilon - \frac{4\pi\sigma}{\omega} i, \\ \varepsilon - \frac{2\sigma}{\nu} i &= n^2(1 - i\kappa)^2. \end{aligned}$$

Последнее соотношение отдельно для вещественной и мнимой частей записывается в виде

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{0.5 \left( \varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + 4\sigma^2 \nu^{-2}} \right)}, \\ n\kappa &= \frac{\sigma \nu^{-1}}{\sqrt{0.5 \left( \varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + 4\sigma^2 \nu^{-2}} \right)}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Раскладывая (11) в двумерный ряд Тейлора и удерживая главные степени малых параметров  $\varepsilon - \varepsilon_0$ ,  $\sigma_0\nu^{-1}$ ,  $\sigma\nu^{-1}$  и  $(\sigma^2 - \sigma_0^2)\nu^{-2}$ , для скачка оптической плотности в ведущем порядке по  $(\varepsilon - 1) \ll 1$  и  $(\varepsilon_0 - 1) \ll 1$  получаем

$$\begin{aligned} n - n_0 &= \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_0) + \dots, \\ \kappa n - \kappa_0 n_0 &= (\sigma - \sigma_0)\nu^{-1} + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Подстановка (12) в (9) и выделение главных степеней приводит к соотношению

$$R_e = \frac{1}{16}(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \frac{1}{4}(\sigma - \sigma_0)^2\nu^{-2} + \dots \quad (13)$$

Из (13) видно, что на высоких частотах  $\nu$  роль проводимости в формировании отражательной способности уменьшается.

Вихри, возникающие при турбулентном смешивании радиоактивного выброса с незаряженными массами воздуха, вызовут дополнительные пространственные флуктуации  $\rho_i$ ,  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , на которых произойдет рассеяние электромагнитных волн РЛС. Наибольший эффект рассеяния следует ожидать от вихрей с размером порядка длины волны излучения  $\lambda$ , так как на вихрях с размером меньше  $\lambda$  рассеяние волн резко уменьшается. Критерием турбулентного режима течения является значение числа Рейнольдса  $Re = \rho_g v l / \mu_g$ , где  $\rho_g$  — плотность газа,  $\mu_g$  — его вязкость,  $v$  — скорость струи,  $l$  — характерные линейные размеры области. Подставляя численные значения для воздуха при нормальных условиях  $\rho_g = 1.29 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $\mu_g = 17.2 \cdot 10^{-6} \text{ н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ , характерное значение скорости конвективных перемещений в атмосфере  $v \approx 1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  и пространственный масштаб порядка длины волны  $l \approx \lambda \approx 0.1 \text{ м}$ , получаем  $Re = 7.5 \cdot 10^3 \gg 1$ , что отвечает границе перехода от ламинарного режима течения к турбулентному. В первом приближении эффективная поверхность рассеяния сравнима с суммарной поверхностью вихрей. Если в объеме  $V$  содержится приблизительно  $V/\lambda^3$  вихрей с размерами, сравнимыми с длиной волны излучения РЛС, то их суммарная поверхность имеет порядок  $V/\lambda$ . За счет рассеяния на турбулентных вихрях эффективная поверхность отражения радиоактивного облака, имеющего геометрическую поверхность порядка  $V^{2/3}$ , увеличивается в  $k_{turb} = V^{1/3}/\lambda$  раз. В типичном случае  $V = 10^9 \text{ м}^3$  и  $\lambda = 6 \text{ см}$  «коэффициент усиления» составляет  $k_{turb} = 1.7 \cdot 10^4$ :

$$S_{eff} \approx k_{turb} R_e V^{2/3}. \quad (14)$$

Зададимся пределом чувствительности радиолокатора умеренной разрешающей силы, способного зарегистрировать на расстоянии 30 км радиосигнал, отраженный от металлической поверхности площадью  $S_{eff} = 0.1 \text{ м}^2$ , подстановка которого в (14) приводит к  $R_e = 6 \cdot 10^{-12}$ . С учетом этого значения из (13) получаем, что скачок электрической проницаемости должен быть  $\varepsilon - \varepsilon_0 > 10^{-5}$ . Тот же эффект будет достигнут на частоте  $\nu = 10^{10} \text{ с}^{-1}$  за счет скачка проводимости  $\sigma - \sigma_0 > 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ .

Из общей теории переноса [7, 8] известно, что перепад статической проводимости связан со скачком концентрации однозарядных ионов соотношением

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_0 &= (\rho - \rho_0) e^2 \left[ l_i^+ (m_i^+ + \gamma^+ m_{\text{H}_2\text{O}})^{-1} \times \right. \\ &\quad \times v_+^{-1} \sqrt{1 + (m_i^+ + \gamma^+ m_{\text{H}_2\text{O}})/\tilde{m}} + \\ &\quad \left. + l_i^- (m_i^- + \gamma^- m_{\text{H}_2\text{O}})^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times v_-^{-1} \sqrt{1 + (m_i^- + \gamma^- m_{\text{H}_2\text{O}})/\tilde{m}} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\gamma^+$  и  $\gamma^-$  — равновесные средние числа молекул воды, захваченных в электрическое поле ионов (степень гидратации),  $\tilde{m}$  — эффективная средняя масса молекул воздуха, а члены, содержащие  $\tilde{m}$ , учитывают влияние различия в массах ионов и молекул на подвижность ионов. Подставляя выражения для тепловых скоростей гидратированных ионов

$$\begin{aligned} v_+ &= \sqrt{\frac{9\pi k_B T}{8(m_i^+ + \gamma^+ m_{\text{H}_2\text{O}})}}, \\ v_- &= \sqrt{\frac{9\pi k_B T}{8(m_i^- + \gamma^- m_{\text{H}_2\text{O}})}} \end{aligned}$$

при температуре  $T = 300 \text{ К}$ , а также численные значения масс ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и полагая в первом приближении длины свободного пробега ионов равными  $l_i^+ = l_i^- = 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ , получаем оценку снизу для концентрации свободных ионов в случае формирования коэффициента отражения за счет скачка проводимости:

$$\begin{aligned} \rho - \rho_0 &> 2.68 \cdot 10^{10} \left[ \frac{\sqrt{1 + (1 + 18\gamma^+)/29}}{\sqrt{1 + 18\gamma^+}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{1 + (17 + 18\gamma^-)/29}}{\sqrt{17 + 18\gamma^-}} \right]^{-1} [\text{см}^{-3}]. \end{aligned} \quad (16)$$

Из (16) видно, что на порядок величины  $\rho - \rho_0$  гидратация не влияет. Для типичных значений  $\gamma^+ = \gamma^- = 10$  получаем

$$\rho - \rho_0 > 6.72 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}. \quad (17)$$

Изменение диэлектрической проницаемости воздуха за счет связывания воды на ионах соотносится со скачком концентрации ионов следующим образом:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = (\rho - \rho_0) \times [\chi_{cl}^+ + \chi_{cl}^- - (\gamma^+ + \gamma^-) p_{\text{H}_2\text{O}}^2 / 3k_B T]. \quad (18)$$

Отсюда при условии  $\varepsilon - \varepsilon_0 > 10^{-5}$  получаем оценку снизу для равновесной концентрации гидратированных ионов в случае, когда коэффициент отражения радиоволны формируется за счет скачка диэлектрической проницаемости:

$$\rho - \rho_0 > 10^{-5} \times |\chi_{cl}^+ + \chi_{cl}^- - (\gamma^+ + \gamma^-) p_{\text{H}_2\text{O}}^2 / 3k_B T|^{-1} \text{ [см}^{-3}\text{]}, \quad (19)$$

где  $\chi_{cl}^+$  и  $\chi_{cl}^-$  — равновесные поляризуемости гидратных оболочек ионов, обусловленные вращением собственных дипольных моментов молекул воды, а  $p_{\text{H}_2\text{O}}^2 / 3k_B T$  — поляризуемость, связанная с вращением свободных молекул в газовой фазе,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.83 \cdot 10^{-18}$  СГС — собственный дипольный момент молекулы воды.

Расчет  $\chi_{cl}$  и  $\gamma^{+(-)}$  выполнен нами путем компьютерного моделирования на молекулярном уровне. Для численных оценок достаточно воспользоваться полученными порядками величин  $\gamma^+ = \gamma^- = 10$ ,  $\chi_{cl} \sim 10^{-22}$  см<sup>3</sup>, подстановка которых в (19) дает  $\rho - \rho_0 > 2.9 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. При написании (19) не принимался во внимание эффект усиления за счет рассеяния на тепловых флуктуациях. Учет этого эффекта может ослабить ограничение на концентрацию, но не более чем на 1–2 порядка:

$$\rho - \rho_0 > (10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-3}, \quad (20)$$

что на 9–10 порядков больше, чем значение, получающееся из уравнений ионизационно-рекомбинационной кинетики (4). Концентрация гидратированных ионов (20) только на полтора порядка меньше теоретического предела, обусловленного конечным содержанием влаги в атмосфере. При температуре  $T = 300$  К и относительной влажности 80% давление пара равно  $p_s \approx 2.4 \cdot 10^{-2}$  бар, а объемная концентрация молекул воды составляет  $p_s / k_B T = 5.8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. При степени гидратации  $\gamma \approx 10$  ее хватило бы на  $2.9 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> пар ионов, т. е. при концентрации ионных пар, определяемой условием (20), 3% влаги было бы связано на ионах. Таким образом, в рамках модели турбулентной плазмы невозможно объяснить наблюдаемую в эксперименте отражательную способность за счет скачка диэлектрической проницаемости.

Обратимся к механизму, связанному с электропроводностью. Подставляя в (15) значения  $\gamma^+ = \gamma^- = 10$  и учитывая критерий  $\sigma - \sigma_0 > 5 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>, находим

$$\rho > 1.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}. \quad (21)$$

Сравнение (21) с оценкой, следующей из уравнений (4), показывает, что для получения отраженного сигнала требуется концентрация свободных носителей заряда по крайней мере на 4–5 порядков больше, чем та, которую обеспечивает механизм, заложенный в уравнения (4). Реально разрыв еще больше, так как оценки сделаны со значительным запасом. Таким образом, увеличение коэффициента отражения в  $k_{turb} = 1.7 \cdot 10^4$  раз за счет рассеяния на турбулентных вихрях не устраняет противоречий между экспериментальными наблюдениями и теоретическими оценками, хотя и смягчает их.

### 3. ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА КРИТИЧЕСКИЙ РАДИУС ЗАХВАТА ИОНОВ В ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЕ

Гидратация ионов отсутствует в горячей плазме, но должна учитываться в ионизированных газах. Молекулы воды обладают относительно большими собственными дипольными моментами  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1.85 \cdot 10^{-18}$  СГС [9] и в первую очередь втягиваются в поле ионов. Энергия связи молекулы воды с ионом составляет величину порядка 1 эВ, или приблизительно  $39k_B T$ . Ионы покрываются слоем молекул воды — их эффективная масса и сечения столкновения изменяются. По существу речь идет о кластерной плазме.

Временная эволюция объемной концентрации свободных ионов в газе в пренебрежении электронной компонентой описывается динамическим уравнением

$$\frac{d\rho}{dt} = -k_{ii}\rho^2 + I, \quad (22)$$

где  $\rho$  — количество ионов одного знака в единице объема,  $I$  — количество пар, рождающихся в единице объема в единицу времени под действием ионизирующего излучения,  $k_{ii}\rho^2$  — количество рекомбинаций в единице объема в единицу времени,  $k_{ii} = \pi d^2 (v_+^2 + v_-^2)^{1/2}$ ,  $\pi d^2$  — эффективное сечение столкновения,  $v_{+(-)} = (8k_B T / \pi M_{+(-)})^{1/2}$  — средняя скорость иона массой  $M_{+(-)}$  при температуре  $T$ . Решение уравнения (22) с начальным условием  $\rho(0) = 0$  имеет вид

$$\rho(t) = \frac{\sqrt{I/k_{ii}} [1 - \exp(-2\sqrt{k_{ii}I}t)]}{1 + \exp(-2\sqrt{k_{ii}I}t)} \quad (23)$$

с характерным временем релаксации  $\tau = (2\sqrt{k_{ii}I})^{-1}$  и асимптотикой на больших временах  $t \gg \tau$

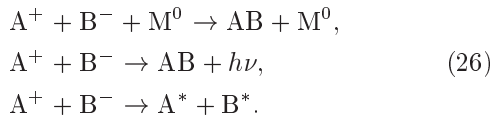
$$\rho(t) \approx \rho_{\infty} [1 - 2 \exp(-t/\tau)], \quad (24)$$

где  $\rho_{\infty} = \sqrt{I/k_{ii}}$  — стационарная концентрация ионов,

$$\tau = \frac{1}{2\rho_{\infty}k_{ii}}. \quad (25)$$

Из (25) видно, что макроскопически большие времена релаксации, регистрируемые в эксперименте, могут быть обеспечены либо за счет малого коэффициента  $k_{ii}$ , либо в системе с низкой степенью ионизации  $\rho_{\infty}$ .

Интегралы движения делают почти невозможным переход электростатической энергии ионов в кинетическую энергию без участия третьей частицы. Рекомбинация происходит по одному из следующих каналов:



Второй и третий пути, представляющие радиационную рекомбинацию и взаимную нейтрализацию с перезарядкой, преобладают при давлении газа ниже  $10^{-3}$  бар [8, 10]. При атмосферном давлении преобладающим механизмом является рекомбинация с участием третьей частицы.

В оценках эффективного сечения реакции должно учитываться дальнедействующее кулоновское взаимодействие между ионами. В системе однозарядных ионов можно выделить по крайней мере два характерных расстояния межоионных взаимодействий — дебаевский радиус  $r_d = (k_B T / 4\pi\rho e^2)^{1/2}$ , где  $e$  — элементарный заряд [11], и радиус Бьеррума  $r_b = 2e^2 / 3k_B T$ . Дебаевское экранирование носит коллективный характер и имеет место при условии, что количество ионов в дебаевской сфере много больше единицы,  $(4/3)\pi r_d^3 \rho \gg 1$ , или после подстановки температуры  $T = 300$  К при  $\rho \ll 5 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ . При таких концентрациях ионов для радиуса Дебая получаем  $r_d \gg 1.7 \cdot 10^{-5}$  см, а радиус Бьеррума составляет при той же температуре  $r_b = 3.7 \cdot 10^{-6}$  см. На расстояниях  $r < r_b$  нарушается необходимое условие линеаризации уравнения Пуассона–Больцмана, лежащего в основе теории Дебая–Хюккеля [11], а коллективное экранирование вырождается в экранирование одним противоположно заряженным ионом. Статистические исследования систем заряженных частиц методами компьютерного эксперимента [12–24] показывают, что с

повышением плотности, когда радиус Бьеррума оказывается сравнимым с радиусом Дебая, коллективный характер экранирования меняется: начинается образование контактных ионных пар, а радиус межоионных корреляций продолжает монотонно уменьшаться, достигая своего минимума в точке, где начинается образование ионных триплетов. В точке, отвечающей минимуму радиуса межоионных корреляций, монотонное поведение корреляционных функций сменяется осциллирующим, а радиус корреляций начинает увеличиваться с уплотнением системы вплоть до конденсации в ионную жидкость. Таким образом, область высоких концентраций ионов  $\rho > 5 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$  реально не достижима в ионизированном воздухе уже только потому, что интенсивное формирование контактных ионных пар, неизбежное при таких концентрациях, означало бы резкое повышение темпа рекомбинации  $k_{ii}$ , которое остановило бы рост концентрации ионов. Это ограничение на концентрацию ионов представляет серьезное противоречие требованиям к содержанию ионов (20).

При  $r < r_b$  полная энергия двух противоположно заряженных ионов в среднем отрицательна и отвечает связанному состоянию, а вероятность захвата противоположно заряженного иона близка к единице. Поэтому в условиях атмосферы, когда  $r_d > r_b$ , оценкой для эффективного радиуса рассеяния  $d$  является радиус Бьеррума  $r_b$ . При нормальных условиях в сфере Бьеррума содержится  $5.2 \cdot 10^3$  электронейтральных молекул воздуха с длиной свободного пробега  $l_{mol} = (\sqrt{2} d_{mol}^2 p / k_B T)^{-1} \approx 10^{-5}$  см. Длина свободного пробега иона в газе зависит от степени его гидратации  $\gamma$ , так как последняя приводит к увеличению интегрального сечения столкновений гидратированного иона с молекулами, и при  $\gamma = 10$  равна  $l_i = (0.3-0.5)l_{mol} = (3-5) \cdot 10^{-6}$  см, т.е. составляет величину порядка радиуса Бьеррума. Молекулы уносят избыток кинетической энергии ионов, поделившись за счет работы кулоновской силы притяжения, обеспечивая их сближение на расстояние порядка молекулярного радиуса. Поскольку линейные размеры сферы Бьеррума сравнимы с длиной свободного пробега, такому сближению предшествуют несколько циклов финитного движения двух взаимодействующих противоположно заряженных ионов, сопровождающихся столкновениями с молекулами. Электронейтральная компонента играет роль вязкой среды, обеспечивающей столкновение с захваченным в электрическое поле противоположно заряженным ионом, даже если прицельное расстояние удара больше диаметра иона.

Известны три классические теории ион-ионной рекомбинации с участием третьей частицы — тео-

рия Ланжевена [25], справедливая при высоких давлениях (значительно превышающих 10 бар) и трактуемая как дрейф в сплошной вязкой среде, теория Томсона [26, 27], справедливая при низких давлениях (меньших 10 бар), и более универсальная теория Натансона [28]. В теории Томсона критический радиус захвата противоположнона равен радиусу Бьеррума  $r_c = r_b$ . Усреднение по различным направлениям вхождения в сферу захвата радиуса  $r_c$  приводит к интегральной вероятности столкновения с третьей частицей [26]:

$$W = 1 - \frac{l_i}{2r_c} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r_c}{l_i}\right) \right]. \quad (27)$$

Предполагается, что одного столкновения достаточно, чтобы избавиться от избытка кинетической энергии  $e^2/r_c$  относительно средней тепловой энергии  $3k_B T/2$ . В теории Натансона введена поправка для  $r_c$ , учитывающая, что после столкновения с третьей частицей кинетическая энергия относительного движения уменьшается в среднем только на  $e^2/4r_c$ . В соответствии с этим получается другое условие для  $r_c$ :

$$\frac{3}{2}k_B T + \frac{3e^2}{8r_c} = \frac{e^2}{r_c},$$

откуда

$$r_c = \frac{5e^2}{12k_B T} = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

Для атмосферы необходимо ввести еще одну поправку, связанную с существенным различием между массой молекулы воздуха  $\tilde{m} = 29m_p$ , где  $m_p$  — масса протона, и массой гидратированного иона  $M_\alpha = m_\alpha + \gamma^\alpha m_{\text{H}_2\text{O}}$  со степенью гидратации  $\gamma^\alpha$  и  $\alpha = +, -$ . При  $M_\alpha \gg \tilde{m}$  за одно столкновение от ионов к молекуле передается в среднем количество энергии

$$\frac{e^2}{4r_c} \tilde{m} \left( \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right).$$

Этому отвечает критический радиус захвата для гидратированных ионов

$$r_c = \frac{2e^2}{3k_B T} \left[ 1 - \frac{3}{8} \tilde{m} \left( \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) \right] \approx \approx 3.3 \cdot 10^{-6} \text{ см,} \quad (28)$$

где численное значение приведено для ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  с  $\gamma^+ = \gamma^- = 10$ . Из (28) видно, что учет гидратации увеличивает критический радиус захвата ионов в 1.4 раза.

Подставляя (27) для положительных и отрицательных ионов с  $l_i^+ = l_i^- = 4 \cdot 10^{-6}$  см, а также (28)

в формулу для коэффициента рекомбинации, получаем

$$k_{ii} = \pi r_c^2 \sqrt{v_+^2 + v_-^2} (W^+ + W^-) = 4.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (29)$$

Учет гидратации увеличивает  $r_c^2$  в 2.3 раза, но одновременно уменьшает скорость

$$\sqrt{v_+^2 + v_-^2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M_r}} = 2.62 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$$

( $M_r$  — приведенная масса) в три раза, вероятность  $W^+ + W^-$  увеличивается в 1.8 раза, а коэффициент рекомбинации — в 1.4 раза. Учет гидратации ионов не приводит к уменьшению коэффициента рекомбинации и не объясняет аномально интенсивного накопления ионов в атмосфере.

#### 4. ФОРМИРОВАНИЕ КЛАСТЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

Присутствие ион-гидратных кластеров в атмосфере подтверждается исследованиями с помощью методов масс-спектрометрии [29–33]. Термодинамическая устойчивость кластеров определяется зависимостью работы их образования  $A(N) = G^{cl}(N) - \mu N$  из пара с химическим потенциалом  $\mu$  от размера кластера  $N$ . Равновесный размер отвечает экстремуму работы образования  $\partial G^{cl}(N)/\partial N = \mu$ , а знак второй производной свободной энергии  $G^{cl}(N)$  определяет, будет ли равновесный кластер устойчив или нет. Как правило, кластеры электронейтральных частиц неустойчивы.

В атмосфере присутствуют различные типы ионов. Наиболее многочисленные популяции составляют  $\text{H}^+$ ,  $\text{N}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ . Цель представленных в данной работе исследований состоит в выяснении типичных закономерностей формирования кластеров на ионах. Поэтому компьютерное моделирование кластеризации выполнено только для двух типов ионов —  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Образующийся в результате диссоциации молекулы воды свободный протон  $\text{H}^+$  быстро захватывается другой молекулой воды с образованием иона гидрония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Энергия реакции присоединения первой молекулы воды к протону аномально большая и составляет 7.18 эВ  $\approx 280k_B T$ . Энергии присоединения следующих молекул значительно меньше: 1.6, 0.97, 0.74, 0.67, 0.57, 0.51 эВ. В представленных расчетах мы пренебрегаем маловероятным процессом диссоциации этой частицы. Ион  $\text{H}_3\text{O}^+$

считается жестким, так как внутрионные колебательные степени свободы «заморожены» вследствие малости тепловой энергии  $k_B T$  по сравнению с колебательным квантом. Гамильтониан системы записан в форме комбинации многоцентровых потенциалов. Численные значения параметров потенциала установлены такими, чтобы воспроизвести свободную энергию и энтропию кластеров, измеряемые в эксперименте [34, 35]. Детальное описание потенциала содержится в [36–44]. Взаимодействие включает в себя кулоновское, обменное, дисперсионное, энергию поляризации молекул в поле ионов, энергию ковалентных связей и вклады, связанные с переносом избыточного заряда с иона на молекулы. Взаимодействие носит непарный характер. Явно учитываются сильные многочастичные взаимодействия на контактных расстояниях до иона. В данной работе на основе более точных экспериментальных данных [34, 35], взятых вместо представленных в [45, 46], проведено уточнение численных значений параметров по сравнению с содержащимися в [36–44]. В гамильтониан системы добавлено взаимодействие наведенных на молекулах диполей между собой и с электростатическим полем молекул. Для иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  установлены следующие численные значения параметров (в обозначениях, принятых в [36–44]): поляризуемость молекулы воды  $\alpha_w = 1.44 \text{ \AA}$ , экранируемый заряд иона  $Q^+ = 4.80298 \cdot 10^{-10}$  СГС, параметры потенциала Леннарда-Джонса  $\varepsilon_0^+ = 0.515 \cdot 10^{-13}$  эрг,  $\sigma^+ = 2.959 \text{ \AA}$ , амплитуда и предельные радиусы изотропной части ковалентных взаимодействий  $U_0^+ = 0.17025 \cdot 10^{-11}$  эрг,  $R_L^+ = 4.410 \text{ \AA}$ ,  $R_U^+ = 5.372 \text{ \AA}$ , амплитуда, подэкспоненциальный параметр и параметр многочастичности непарных взаимодействий  $a_0^+ = 0.9285 \cdot 10^{-12}$  эрг,  $b_0^+ = 25.2 \text{ \AA}$ ,  $n^+ = 1.323$ , радиусы непарных взаимодействий  $\tilde{R}_L^+ = 4.425 \text{ \AA}$ ,  $\tilde{R}_U^+ = 5.458 \text{ \AA}$ , параметр интенсивности переноса избыточного заряда  $\kappa^+ = 0.195$ , поправка на неточность наведенных диполей  $\chi^+ = 0.92$ . Четыре точечных заряда, моделирующие анизотропную часть поля иона и ковалентных связей, расположены в следующих точках локальной системы координат:

$$\begin{aligned} x_1 = 0, \quad y_1 = 1.0171 \text{ \AA}, \quad z_1 = 0.2961 \text{ \AA}, \\ q_1 = 2.129 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}, \\ x_2 = -0.8809 \text{ \AA}, \quad y_2 = -0.5086 \text{ \AA}, \quad z_2 = 0.2961 \text{ \AA}, \\ q_2 = 2.129 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}, \\ x_3 = 0.8809 \text{ \AA}, \quad y_3 = -0.5086 \text{ \AA}, \quad z_3 = 0.2961 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_3 = 2.129 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}, \\ x_4 = 0, \quad y_4 = 0, \quad z_4 = 0.128 \text{ \AA}, \\ q_4 = -6.387 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}. \end{aligned}$$

Соответствующие параметры для иона  $\text{OH}^-$  имеют значения

$$\begin{aligned} Q^- = -2.30298 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}, \quad \varepsilon_0^- = 0.155 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}, \\ \sigma^- = 3.2835 \text{ \AA}, \quad U_0^- = 0.924 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}, \\ R_L^- = 4.760 \text{ \AA}, \quad R_U^- = 5.275 \text{ \AA}, \\ a_0^- = 0.306 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}, \\ b_0^- = 28.8 \text{ \AA}, \quad n^- = 0.55, \quad \tilde{R}_L^- = 4.770 \text{ \AA}, \\ \tilde{R}_U^- = 5.067 \text{ \AA}, \quad \kappa^- = 0. \end{aligned}$$

Два точечных заряда, моделирующие анизотропную часть поля иона  $\text{OH}^-$ , расположены в следующих точках и имеют такие значения:

$$\begin{aligned} x_1 = 0, \quad y_1 = 0, \quad z_1 = 0.78 \text{ \AA}, \\ q_1 = 1.758 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}, \end{aligned}$$

$$x_2 = 0, \quad y_2 = 0, \quad z_2 = 0, \quad q_2 = -4.258 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}.$$

Методом Монте-Карло проведены расчеты свободной энергии Гиббса кластеров (табл. 1, 2). Вычисления выполнены в биканоническом статистическом ансамбле [47–52]. Свободная энергия реакции присоединения рассчитывается через отношение вероятностей двух классов микросостояний с числами молекул  $n$  и  $n-1$ :

$$\begin{aligned} \frac{w(n)}{w(n-1)} &= \\ &= \exp \left( -\frac{G^{cl}(n, p, T) - G^{cl}(n-1, p, T) - \mu(p, T)}{k_B T} \right). \end{aligned} \quad (30)$$

Численный расчет  $G^{cl}(k, p, T)$  сводится к суммированию разностей  $\Delta G^{cl}(n, p, T) = G^{cl}(n, p, T) - G^{cl}(n-1, p, T)$  для  $n = 1, 2, 3, \dots, N$ . Фактически рассчитываются конфигурационные части

$$\begin{aligned} \Delta G^{cl, conf}(n, p, T) &= \Delta G^{cl}(n, p, T) - \\ &- [-k_B T \ln(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref})] \end{aligned} \quad (31)$$

и

$$\begin{aligned} \mu^{conf}(p, T) &= \mu(p, T) - [-k_B T \ln(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref})] = \\ &= k_B T \ln \left( \frac{\sigma}{8\pi^2} \frac{p}{k_B T} v_{ref} \right), \end{aligned} \quad (32)$$



где

$$Z_{tr}^{kin} = \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^{-3} = \frac{1}{\Lambda^3}$$

— результат интегрирования по импульсам поступательного движения в статистической сумме, а

$$Z_{rot}^{kin} = \frac{(2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2}}{h^3}$$

— результат интегрирования по вращательным импульсам молекул,  $\Lambda$  — тепловая длина волны Де Бройля,  $\sigma$  — параметр вращательной симметрии молекул ( $\sigma = 2$  для воды),  $v_{ref}$  — произвольный фиксированный объем. Подстановка (31), (32) в (30) приводит к соотношениям

$$\frac{w(n)}{w(n-1)} = \exp \left( - \frac{\Delta G^{cl,conf}(n, p, T) - \mu^{conf}(p, T)}{k_B T} \right) \quad (33)$$

и

$$\Delta G^{cl,conf}(n, p, T) = -k_B T \times \ln \left( \frac{w(n)}{w(n-1)} \right) + \mu^{conf}(p, T). \quad (34)$$

Химический потенциал пара  $\mu^{conf}(p, T)$  является входным параметром, а отношение  $w(n)/w(n-1)$  рассчитывается прямым подсчетом количеств  $n$ - и  $(n-1)$ -состояний в марковском случайном процессе блужданий по микросостояниям. Флуктуационные погрешности расчета в ограниченных выборках сильно зависят от величины  $\mu^{conf}(p, T)$ . Оптимальное значение, отвечающее режиму  $w(n) = w(n-1)$ , заранее неизвестно и определяется на начальном этапе расчетов с помощью специальной итерационной процедуры.

Переходы между микросостояниями с числами частиц  $n-1$  и  $n$  совершаются с вероятностями  $p_{ij}$ , гарантирующими предельное распределение по микросостояниям  $\rho_i$ :

$$\begin{aligned} \frac{p_{i,j}}{p_{j,i}} &= \frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{\frac{1}{n!} (Z_{tr}^{kin})^n (Z_{rot}^{kin})^n \exp \left( \frac{n\mu(p, T) - U_n}{k_B T} \right) d\Omega dV}{\frac{1}{(n-1)!} (Z_{tr}^{kin})^{n-1} (Z_{rot}^{kin})^{n-1} \exp \left( \frac{(n-1)\mu(p, T) - U_{n-1}}{k_B T} \right)} = \\ &= \frac{1}{n} \exp \left( \frac{\mu^{conf}(p, T) - (U_n - U_{n-1})}{k_B T} \right) \frac{1}{v_{ref}} d\Omega dV = \frac{d\Omega}{8\pi^2/\sigma} \frac{dV}{V} \frac{1}{n} \frac{1}{v_{ref}} \exp \left( \frac{\mu^c(p, T) - (U_n - U_{n-1})}{k_B T} \right) = \\ &= \frac{d\Omega}{8\pi^2/\sigma} \frac{dV}{V} \frac{pV}{nk_B T} \exp \left( - \frac{U_n - U_{n-1}}{k_B T} \right), \quad (35) \end{aligned}$$

где  $d\Omega$  и  $dV$  — элементарные объемы в пространстве ориентаций и координат центров масс молекул, куда вбрасывается новая молекула, а  $\mu^c \equiv \mu^{conf} - k_B T \ln(\sigma/8\pi^2)$ . Вероятности  $d\Omega/(8\pi^2/\sigma)$  и  $dV/V$  реализуются при вбрасывании молекулы в случайно выбранную точку системы. Остальные множители в (35) разыгрываются стандартным образом с помощью программы случайных чисел [53]. Кроме шагов по вбрасыванию и удалению совершались шаги по сдвигу и повороту молекул в соответствии со стандартной процедурой Метрополиса для канонического статистического ансамбля [54, 55]. Максимальная длина шага по смещению центра масс молекулы составляла  $0.3 \text{ \AA}$ , а для поворота —  $20^\circ$ . Частота принятия новых конфигураций при сдвиге и поворотах молекул менялась в пределах (30–50)%, а для вбрасывания и удаления молекул — на величину около 0.5%. Одна попытка сдвига с поворотом сопровождалась пятью попытками

добавления или удаления одной молекулы. Система помещалась в сферическую полость радиусом  $10 \text{ \AA}$ , ион фиксировался в центре. Длина марковского процесса для расчета канонических средних составляла 500 миллионов шагов, что на 1–2 порядка превышает принятые стандарты и обеспечивает высокую надежность рассчитанных средних. Расчет одной точки для кластера из 10 молекул на компьютере PENTIUM-III 600 МГц занимает примерно 10 часов. В табл. 1 приведены численные результаты для иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Для иона  $\text{OH}^-$  зависимости имеют сходный вид.

Работа образования кластеров как функция размера (рис. 1) имеет ярко выраженный минимум, что свидетельствует об устойчивости кластеров, формирующихся на ионах. Глубина минимума оценивается величиной  $U_{min} = 1 \text{ эВ} \approx 39k_B T$ . Вероятность

распада кластера ничтожно мала по сравнению с вероятностью формирования. Практически все ионы в холодной плазме гидратированы. Положение минимума отвечает устойчивому размеру кластера и смещается при увеличении давления пара к большим размерам, однако даже в «сухой» в обыденном смысле атмосфере, с относительной влажностью порядка 10%, что при  $T = 300$  К отвечает давлению пара  $p \approx 300$  Па [56], степень гидратации составляет  $\gamma = N \approx 10$ . При уменьшении содержания влаги в три раза равновесный размер кластера, уменьшается, но не становится меньше  $\gamma = 8$ . Кластеры размером  $\gamma > 20$  формируются только около точки равновесия между паром и жидкостью. Для  $\gamma = 10$  разница между свободной и внутренней энергиями кластера составляет величину порядка  $\Delta = 3$  эВ  $\approx 116k_B T$  (рис. 2). Это означает, что замена свободной энергии внутренней энергией даже в оценочных расчетах недопустима и приводит к занижению вероятности формирования кластера приблизительно в  $\exp(-\Delta) \approx 10^{-50}$  раз. При  $\gamma = 12$  энтропия в расчете на одну молекулу достигает максимума, что свидетельствует о качественных перестроениях в кластере. При  $\gamma > 12$  меняется режим связывания молекул воды от удержания за счет прямого взаимодействия с ионом к коллективным взаимодействиям между молекулами. В условиях, отвечающих приземной атмосфере, гидратная оболочка состоит из одного слоя на расстоянии  $2.6 \text{ \AA}$  от иона. Только при приближении к насыщающему давлению начинается рост второго гидратного слоя на расстоянии  $5.1 \text{ \AA}$  и переход к удержанию молекул за счет коллективных взаимодействий (рис. 3). За счет гидратации масса иона увеличивается на порядок, а эффективный радиус удваивается. Степень гидратации слабо зависит от содержания влаги в атмосфере и в типичных условиях составляет величину близкую к  $\gamma = 10$ . Кластер остается в метастабильном состоянии при 3–5-кратных пересыщениях. Примерно при десятикратном пересыщении кластер теряет устойчивость и срывается в лавинообразный рост (рис. 4).

### 5. МЕХАНИЗМ ТОРМОЖЕНИЯ РЕКОМБИНАЦИИ В КЛАСТЕРНОЙ ПЛАЗМЕ

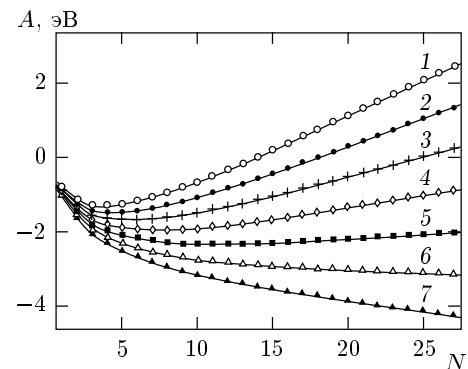
Расчеты в предыдущих разделах показывают, что концентрация свободных зарядов, образующихся в результате ионизации воздушной массы, недостаточна для формирования отражательной способ-

**Таблица 1.** Экспериментальные величины  $\Delta H^{exp}$ ,  $\Delta G^{exp}$  [34] и рассчитанные методом Монте-Карло значения  $\Delta H^{theor}$ ,  $\Delta G^{theor}$  энтальпии  $H$  и свободной энергии Гиббса  $G$  реакции присоединения молекулы воды к кластеру на ионе гидрония  $\text{H}_3\text{O}^+$  при температуре  $T = 300$  К, пересчитанные на стандартные условия пара при  $p = 1$  атм. Все значения приведены в ккал/моль

$n$	$-\Delta H^{exp}$	$-\Delta H^{theor}$	$-\Delta G^{exp}$	$-\Delta G^{theor}$
1	31.6	31.6	24.3	24.3
2	19.5	19.5	13.0	13.0
3	17.9	17.8	9.5	9.5
4	12.7	13.4	5.6	5.7
5	11.6	11.1	4.1	4.2
6	10.7	10.7	3.0	3.5

**Таблица 2.** То же, что в табл. 1, для иона оксония  $\text{OH}^-$  с экспериментальными значениями из [35] при  $T = 297$  К

$n$	$-\Delta H^{exp}$	$-\Delta H^{theor}$	$-\Delta G^{exp}$	$-\Delta G^{theor}$
1	24.0	24.00	17.8	17.80
2	17.9	17.90	11.6	11.69
3	15.1	15.11	7.7	6.50
4	14.2	14.29	5.4	5.40
5	14.1	13.80	4.2	4.31



**Рис. 1.** Работа формирования гидратной оболочки иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  из пара при температуре  $T = 300$  К и различных давлениях: 1 — 10 Па, 2 — 50 Па, 3 — 250 Па, 4 — 1.25 кПа, 5 — 6.25 кПа, 6 — 31.25 кПа, 7 — 156.25 кПа

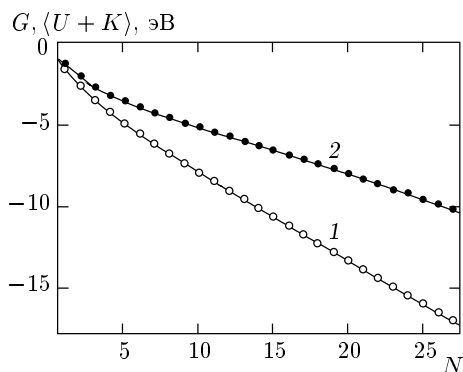


Рис. 2. Свободная энергия Гиббса (кривая 1) и внутренняя энергия (кривая 2) гидратной оболочки иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  при температуре  $T = 300 \text{ K}$

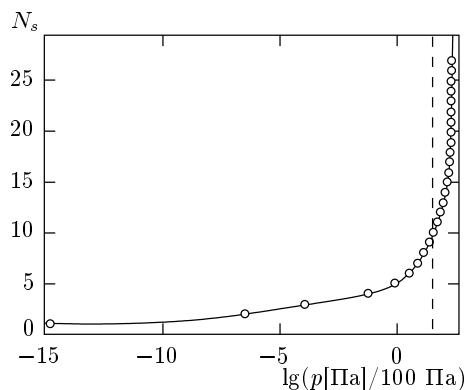


Рис. 4. Равновесное число частиц в гидратной оболочке иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  как функция давления пара. Штриховая линия — насыщающее давление пара над плоской границей при  $T = 300 \text{ K}$  [56]

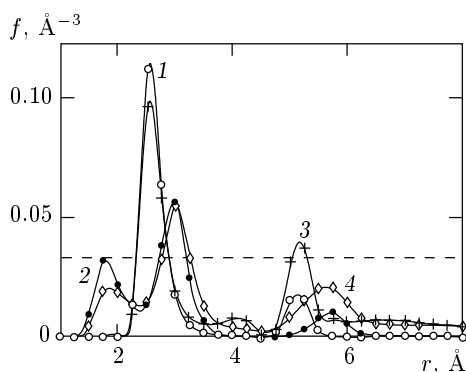


Рис. 3. Бинарные атом-атомные корреляционные функции в гидратной оболочке иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в парах воды при  $T = 300 \text{ K}$ : 1, 3 — ион и атом кислорода молекулы воды; 2, 4 — ион и атом водорода молекулы воды; 1, 2 —  $p = 2.75 \text{ кПа}$  (близко к насыщающему давлению); 3, 4 —  $p = 10.1 \text{ кПа}$  (пересыщенный пар). Функции нормированы на число молекул в системе. Штриховая линия — валовая плотность воды при нормальных условиях

ности, наблюдаемой в эксперименте. Очевидно, причиной высокой отражательной способности являются не свободные заряды как таковые, а сопровождающие их побочные явления. Оценки показывают, что в холодной плазме наряду с заряженными кластерами должна присутствовать обширная популяция электронейтральных комплексов, стабилизированных ионами.

Кластеры воды в отсутствие ионов термически неустойчивы. Внедрение иона стабилизирует кластер [36–42], однако он теряет свою электронейтральность. С другой стороны, результаты предыдущих исследований показывают [13–24, 57], что в исследу-

емой области плотностей и температур следует ожидать интенсивного спаривания зарядов с формированием кластеров воды на двух противоположных. В силу своей электронейтральности они не обнаруживаются в электрометрических экспериментах. Наличие такой компоненты в атмосфере подтверждается аномально сильным поглощением электромагнитного излучения в средней части инфракрасного диапазона [29, 58, 59]. Длина волны поглощения соответствует характерной частоте колебаний в водородных связях и указывает на присутствие в атмосфере кластеров воды в высоких концентрациях. Косвенные оценки на основе спектроскопических измерений показывают [29, 30, 33], что при нормальных условиях в атмосфере на один свободный заряд приходится не менее  $10^6$ – $10^7$  электронейтральных кластеров воды. После образования кластера его дальнейшая судьба зависит от типа содержащихся в нем ионов. Ионы растворимых солей и кислот остаются в кластере, обеспечивая его устойчивость. Их коагуляция приводит к образованию крупных капель сильных электролитов. Неустойчивые ионы, образующиеся в результате ионизации, будут рекомбинировать в кластере воды с некоторым характерным временем рекомбинации  $\tau_{rec}$ . В термодинамически равновесном состоянии, наступающем в отсутствие источников ионизации, все неустойчивые ионы рекомбинируют, а сформировавшиеся на них кластеры разрушаются. В естественных условиях происходит постоянная подкачка свободных зарядов за счет ионизации. В стационарном режиме продукции и рекомбинации зарядов конечность времени жизни электронейтральных кластеров  $\tau_{rec}$  являет-

ся причиной их постоянного присутствия в холодной плазме. Стационарная концентрация кластеров равна отношению  $\tau_{rec}/\tau_{cr}$  характерного времени рекомбинации ионов в одном кластере к характерному времени продукции одного кластера в единице объема  $\tau_{cr} = I^{-1} \text{ с} \cdot \text{см}^3$ . Большие времена жизни  $\tau_{rec}$  обеспечивают высокую концентрацию электронейтральных кластеров в стационарном режиме даже при их абсолютной неустойчивости в равновесных условиях. Увеличение  $\tau_{rec}$  означает торможение рекомбинации и их относительную устойчивость.

В холодной разреженной плазме энергия взаимодействия ионов с молекулами сравнима с энергией взаимодействия между ионами и превышает тепловую энергию  $k_B T$ . При сближении кластерных ионов в межионном промежутке образуется область сильного электрического поля, в которую втягиваются молекулы воды. Энергия взаимодействия молекулы воды с электрическим полем между двумя одновалентными противоположно заряженными ионами на расстоянии 4.1 нм составляет  $-k_B T$ , и вероятность найти молекулу здесь примерно в три раза выше, чем вне межионного промежутка. Это эквивалентно локальному повышению давления пара, которое провоцирует его микроконденсацию. Коллективные взаимодействия между молекулами придадут процессу лавинообразный характер, однако его развитие пространственно ограничено областью межионного промежутка.

Каждый ион несет термически устойчивую гидратную оболочку из  $\langle N_+ \rangle$  и  $\langle N_- \rangle$  молекул. В силу нелинейной зависимости статистических весов микросостояний от их энергии общее количество молекул  $\langle N \rangle$ , связанных в поле двух противоположно заряженных ионов, при сближении ионов возрастает, а суммарная энергия взаимодействий в кластере  $\langle U \rangle$ , будучи отрицательной, убывает. Потенциал средней силы для двух противоположно заряженных ионов равен

$$\Phi(R) = -k_B T \ln(\rho_{+-}(R)/\rho) = \langle U \rangle - \langle U_+ \rangle - \langle U_- \rangle,$$

где  $\rho_{+-}(R)$  — равновесная плотность противоположно заряженных ионов на расстоянии  $R$  от иона,  $\langle U_+ \rangle$  и  $\langle U_- \rangle$  — равновесные потенциальные энергии гидратных оболочек разведенных на бесконечность ионов, а  $\rho \equiv \rho_+ = \rho_-$ . Потенциал  $\Phi(R)$  включает в себя прямое взаимодействие между ионами и опосредованные взаимодействия через молекулы воды. Оба типа взаимодействий по-разному зависят от расстояния  $R$  между ионами. Относительное движение центров масс ионов определяется потенциалом средней силы  $\Phi(R)$ , являющимся результатом усреднения энергии по положениям молекул и ориентациям двух взаимодействующих противоположно заряженных ионов при фиксированном

расстоянии  $R$  между ними. На расстояниях много меньших среднего расстояния между кластерными ионами вклад в  $\Phi(R)$  от взаимодействия с третьим ионом несуществен.

Такая картина отвечает гипотетическому равновесному состоянию холодной плазмы в отсутствие рекомбинаций ионов и источников ионизирующего излучения. В естественных условиях количество ионов и кластеров в плазме является результатом динамического равновесия между встречными процессами ионизации и рекомбинации. На временах больше времени релаксации устанавливается стационарный режим, отвечающий равенству между количествами рождающихся и рекомбинирующих зарядов. Расчет концентрации электронейтральных кластеров на рекомбинирующих ионных парах представляет типичную кинетическую задачу, однако ее существенная часть может быть решена методами равновесной статистики. В слабоионизованном газе с плотностью зарядов  $10^3\text{--}10^5 \text{ см}^{-3}$  время релаксации внутренних степеней свободы кластера,  $\tau_{int}$ , значительно меньше времени  $\tau_{life}$  пробега кластерных ионов до их столкновения и рекомбинации. В этих условиях кластерный ион следует считать внутренне равновесной системой. Характерное время взаимодействия кластерных ионов с паром определяется частотой соударений кластера с молекулами воды. Объемная плотность пара в типичных условиях примерно на 12–13 порядков выше, чем плотность зарядов, но на 5–6 порядков ниже, чем плотность молекул в кластере. Поэтому время установления локального равновесия между кластером и паром,  $\tau_{vap}$ , занимает в иерархии времен промежуточное положение:  $\tau_{int} \ll \tau_{vap} \ll \tau_{life}$ . На большом расстоянии между ионами условия взаимодействия кластера с паром остаются неизменными в течение почти всего времени встречного диффузионного движения  $\tau_{life}$ . За это время устанавливается термическое и материальное равновесие кластера с паром, формируется его гидратная оболочка. Только в конце этого движения, на межионном расстоянии порядка 3 нм, условия взаимодействия заряженных кластеров с паром резко меняются. Одновременно с процессом сближения гидратированных ионов происходит интенсивное втягивание молекул пара в межионный промежуток. Время движения ионов на этом заключительном участке сравнимо с характерным временем обмена молекулами между кластером и паром. Среднее расстояние между молекулами пара приблизительно равно 15 нм, однако молекулы воды примерно на порядок легче кластеров и имеют примерно в три раза более высокую

термическую скорость и почти в четыре раза меньшее сечение столкновения с молекулами газа, поэтому их подвижность на порядок выше. Следует ожидать, что на заключительном этапе движения перед рекомбинацией между кластерами и паром устанавливается частичное равновесие: в межионный промежуток втягиваются только те молекулы, которые удалены от сталкивающихся кластеров на расстояние не больше некоторого радиуса релаксации  $r_{rel}$ . Остальные молекулы, двигаясь в газе, не успевают за время столкновения достичь межионного промежутка. Величина  $r_{rel}$  зависит от времени встречного движения кластеров на заключительном этапе перед столкновением, когда происходит интенсивное втягивание полярных молекул воды в межионный промежуток. В сферу радиуса  $r_{rel}$  попадает

$$N_{rel} = \frac{4}{3}\pi r_{rel}^3 \rho_w \quad (36)$$

молекул пара, где  $\rho_w$  — плотность пара. Величина  $N_{rel}$  меньше того количества молекул пара, которое оказалось бы затянутым в межионный промежуток в равновесных условиях. В соответствии с этим в стационарных условиях относительное движение двух рекомбинирующих противоположно заряженных ионов будет отвечать не равновесной функции  $\Phi(R)$ , а ее аналогу  $\Phi(R, r_{rel})$ . За время формирования плотной фазы в межионном промежутке локальное равновесие успевает наступить только в сфере радиусом  $r_{rel}$  вокруг рекомбинирующих ионов, и не более  $N_{rel}$  молекул могут быть втянутыми в межионный промежуток. Характерное время релаксации внутри кластера много меньше времени взаимодействия кластера с паром. Поэтому на фоне относительно медленно меняющегося числа молекул кластер, формирующийся из пара, остается локально-равновесной системой, и движение ионов контролируется потенциалом средней силы  $\Phi(R, r_{rel})$  формально так же, как в термодинамическом равновесии. Предельный случай бесконечно медленного встречного движения ионов отвечает условию перехода локального равновесия в глобальное:  $\Phi(R, \infty) \equiv \Phi(R)$ .

Вычисление  $r_{rel}$  представляет сложную кинетическую задачу даже при использовании методов компьютерного моделирования. Трудности расчета обусловлены сильными различиями во временных масштабах диффузионного движения молекул воды в газе и релаксационных движений в зародыше плотной фазы. Оценка  $r_{rel}$  может быть получена из следующих соображений. За время встречного движения ионов от  $R_3$ , когда в межионном промежутке начинается формирование плотной фазы, до тормо-

зующего барьера  $R_m$  молекулы пара в своем релаксационном движении по направлению к ионной паре успевают сместиться на расстояния не более, чем

$$r_{rel} \approx \frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_+ + \alpha_-} (R_3 - R_m) \approx \frac{\sqrt{M_i^+} \sqrt{M_i^-}}{\left(\sqrt{M_i^+} + \sqrt{M_i^-}\right) \sqrt{m_{H_2O}}} \frac{d_i^2}{d_{H_2O}^2} (R_3 - R_m), \quad (37)$$

где  $\alpha_{H_2O}$ ,  $\alpha_+$  и  $\alpha_-$  — подвижности молекул пара и гидратированных ионов в газе,  $d_{H_2O}$  и  $d_i$  — их эффективные радиусы столкновения с молекулами газа, а  $M_i^{+(-)} = m_i^{+(-)} + \gamma^{+(-)} m_{H_2O}$  — масса гидратированного иона. Полагая  $R_3 = 3$  нм,  $R_m = 0.80$  нм (см. ниже), а  $d_i/d_{H_2O} \approx 2$ , получаем  $r_{rel} \approx 14$  нм. Подстановка этого значения в (37), а затем в (36) дает  $N_{rel} \approx 6$ . Это примерно в четыре раза меньше, чем количество влаги, которое было бы втянуто в межионный промежуток в состоянии термодинамического равновесия.

Численный расчет  $\Phi(R)$  и  $\Phi(R, r_{rel})$  для  $r_{rel} = 14$  нм при температуре  $T = 300$  К осуществлен методом Монте-Карло в большом каноническом статистическом ансамбле. Для этого в сферической полости на расстоянии  $R$  фиксировались центры масс двух ионов,  $H_3O^+$  и  $OH^-$ . Ионам предоставлялась возможность свободно вращаться. Взаимодействие молекул воды описывалось пятицентровым потенциалом ST2 Рамана и Стиллинджера [36–44], дополненным взаимодействием индуцированных в поле ионов диполей. Использован потенциал взаимодействия ионов с молекулами воды, восстановление которого из экспериментальных данных по свободной энергии кластерообразования описано в предыдущем разделе. Прямое взаимодействие ионов включает кулоновское взаимодействие между зарядами, между зарядом и диполем, между диполями, а также энергию поляризационного взаимодействия между зарядом и наведенным диполем. Дипольное и индукционное взаимодействия ионов на расстояниях  $R > 1$  нм относительно малы, и вариации в значениях их параметров практически не влияют на формирование барьера  $\Phi(R, r_{rel})$ . Индукционное взаимодействие  $(-\alpha/2)(e/R^2)^2$  между ионами на расстояниях  $R > 1$  нм в 50 раз слабее, чем взаимодействие иона с одной молекулой воды, втянутой в межионный промежуток, и составляет величину меньше  $0.05k_B T$ , поэтому может быть вообще отброшено. Мы учитываем его только из соображений формальной полноты картины, приписывая ионам коэффициенты поляризации  $\alpha$  такие же, как у изоэлек-

тронной молекулы воды  $\alpha_w = 1.44 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  [9]. Ион-дипольное взаимодействие  $-ep/R^2$  примерно на порядок сильнее, чем индукционное, но при этом и оно на порядок слабее, чем среднее взаимодействие иона с одной молекулой воды, втянутой в меж-ионный промежуток, и на фоне флуктуаций молекулярной компоненты имеет второстепенное значение. Дипольный момент иона зависит от точки, относительно которой он вычисляется. Неопределенность в дипольном моменте иона равносильна некоторой неопределенности в положении точки, относительно которой описывается его вращение в поле другого иона. Нетрудно видеть, что неопределенность в значении дипольного момента иона в 1 дебай равносильна неопределенности в положении однозарядного иона примерно в 0.02 нм, что на порядок меньше той погрешности по меж-ионным расстояниям, которая допустима в наших расчетах, и ион-дипольное взаимодействие достаточно учесть только по порядку величины. Поэтому в численных расчетах мы приписываем ионам тот же дипольный момент, что и у молекулы воды  $p_w = 1.85 \cdot 10^{-18} \text{ СГС}$  [9]. Основной механизм, ответственный за формирование потенциальной ямы и барьера на этих расстояниях, заключен во взаимодействии ионов с их гидратными оболочками на фоне кулоновского взаимодействия ионов. По этой причине детальному описанию взаимодействия ионов с молекулами воды мы уделили главное внимание. Обменное и дисперсионное взаимодействия ионов описывается потенциалом Ленарда-Джонса с численными значениями такими же, как в модели ST2 для молекул воды. Их вклад на этих расстояниях ничтожно мал и учитывается только из соображений формальной полноты картины. Количество молекул воды не фиксировалось, а флуктуировало в соответствии с функцией распределения большого канонического ансамбля [51–53]. Химический потенциал пара, являющийся исходным параметром расчетов, соответствовал давлению пара 2 кПа, что отвечает влажности воздуха 65%. Путем усреднения по конфигурациям проведен расчет равновесной энергии системы  $\langle U \rangle$ , прямого взаимодействия между ионами  $\langle U_{+-} \rangle$  и среднего числа молекул  $\langle N \rangle$  для различных меж-ионных расстояний  $R$ . Длина марковского процесса для расчета каждой точки составляла 500 млн шагов. Отдельно рассчитаны  $\langle U_+ \rangle$ ,  $\langle U_- \rangle$ ,  $\langle N_+ \rangle$  и  $\langle N_- \rangle$  для каждого из ионов. В этих расчетах в системе присутствовал только один ион. Потенциал средней силы получен как разность  $\Phi(R, r_{rel}) = \langle U \rangle - \langle U_+ \rangle - \langle U_- \rangle$  и подчинен условию  $\Phi(\infty, r_{rel}) \rightarrow 0$ . Для расчета  $\Phi(R, r_{rel})$  применялся модифицированный большой канониче-

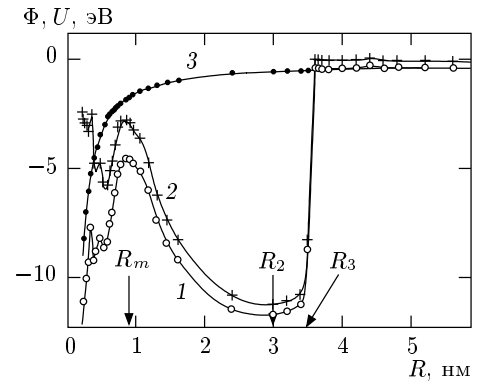


Рис. 5. Потенциал средней силы  $\Phi(R, \infty)$  взаимодействующих ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  в парах воды при давлении  $p = 2 \text{ кПа}$  и температуре  $T = 300 \text{ К}$  (кривая 1), равновесная средняя энергия взаимодействия молекул воды с ионами (кривая 2), равновесная средняя энергия прямого взаимодействия ионов (кривая 3)

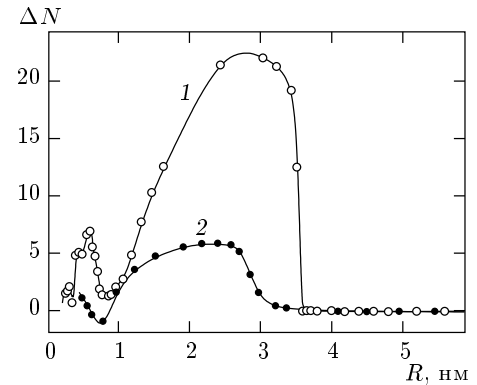
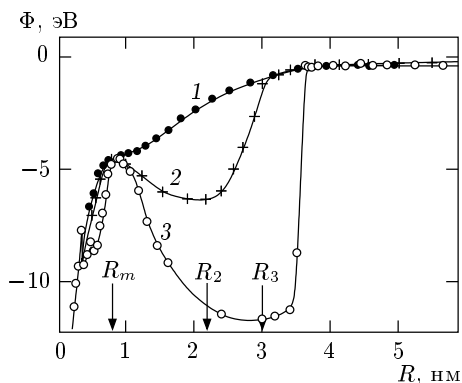


Рис. 6. Количество втянутых в меж-ионный промежуток молекул пара  $\Delta N = \langle N \rangle - \langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle$  как функция расстояния между ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  при  $T = 300 \text{ К}$  и  $p = 2 \text{ кПа}$ : 1 —  $r_{rel} = \infty$ , 2 —  $r_{rel} = 14 \text{ нм}$

ский ансамбль, в котором переходы в микросостояния с числом частиц больше, чем  $\langle N_+ \rangle + \langle N_- \rangle + N_{rel}$ , запрещены. При расчете  $\Phi(R)$  ограничение на число втянутых в меж-ионный промежуток частиц снималось, что соответствует  $N_{rel} = \infty$ .

При сближении ионов на расстоянии  $R = R_3$  потенциал средней силы  $\Phi(R)$  резко убывает за счет втягивания в меж-ионный промежуток дополнительных молекул воды (рис. 5, 6). Резкий спад потенциала, напоминающий фазовый переход, обусловлен коллективными явлениями в ансамбле молекул. Устойчивость молекулярной компоненты в



**Рис. 7.** Потенциал средней силы  $\Phi(R, r_{rel})$  взаимодействия ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  в парах воды при  $T = 300$  К и  $p = 2$  кПа: 1 —  $r_{rel} = 0$ , 2 —  $r_{rel} = 14$  нм, 3 —  $r_{rel} = \infty$ . Указаны значения  $R_m$ ,  $R_2$  и  $R_3$ , соответствующие  $r_{rel} = 14$  нм

межионном промежутке обеспечивается частично за счет межмолекулярных взаимодействий. При дальнейшем сближении ионов объем межионного пространства уменьшается и часть молекул вытесняется из него. Вследствие уменьшения количества взаимодействующих молекул потенциал  $\Phi(R)$  уменьшается по абсолютной величине вплоть до контактных межионных расстояний, где он снова возрастает за счет прямого взаимодействия между ионами. На кривой  $\Phi(R)$  формируются два мощных минимума, при  $R_1 = 0.3$  нм и  $R_2 = 3$  нм, разделенные максимумом в точке  $R_m = 0.89$  нм (рис. 5). Высота максимума приблизительно равна  $278k_B T$ . Это означает, что в термодинамически равновесном состоянии плотность вероятности найти два противоположно заряженных иона на расстоянии  $R_m$  в  $\exp(278) \approx 10^{121}$  раз меньше, чем на расстоянии  $R_2$ . В то же время плотность вероятности найти ионы на расстоянии  $R_2$  примерно в  $\exp(452) \approx 10^{197}$  больше, чем на любом расстоянии  $R > R_3$ , где втягивание молекул в межионный промежуток прекращается. Таким образом, за счет втягивания молекул воды в поле межионного промежутка в результирующем взаимодействии между ионами на расстоянии  $R_2$  в  $\Phi(R)$  формируется минимум, а на  $\rho_{+-}(R)$  — мощный максимум, отвечающий локально устойчивому состоянию ионной пары. Термическая стабилизация ионной пары осуществляется за счет молекулярной компоненты, находящейся в межионном промежутке. Общее число молекул, участвующих в стабилизации, равно примерно 40, из них около 25 дополнительно втянуты в межионный промежуток.

В стационарном режиме порядки величин изме-

няются, но характерное превалирование ионных пар с межионным расстоянием около  $R_2$  остается. Вследствие уменьшения количества втягиваемых в межионный промежуток молекул воды глубина минимума на расстоянии  $R_2$  уменьшается в четыре раза, а сам минимум смещается к более близкому расстоянию (рис. 7). Поскольку высота барьера отсчитывается от дна этого минимума, барьер тоже уменьшается, однако становится несколько шире. Положение барьера меняется незначительно. Поскольку вероятность преодоления барьера зависит от его высоты экспоненциально, а от ширины линейно (см. ниже), результирующий эффект неравновесных условий накопления влаги в межионном промежутке состоит в увеличении вероятности рекомбинации. На том же рис. 7 приведен график  $\Phi(R, r_{rel})$ , рассчитанный методом Монте-Карло для гипотетических условий  $r_{rel} = 0$ , отвечающих запрету на втягивание молекул в межионный промежуток. Минимум и барьер рекомбинации на этой кривой отсутствуют полностью. Видно, что на расстояниях  $R < R_m$  ход кривых близок и определяется в основном прямыми взаимодействиями ионов. На фоне этого взаимодействия наблюдаются относительно небольшие осцилляции энергии, связанные с немонотонным изменением числа молекул в гидратных оболочках. Расстояния 0.8–0.9 нм оказываются неблагоприятными, и здесь размер кластера достигает минимума глубиной примерно в 5 молекул. Наоборот, расстояние  $R = 0.6$  нм, когда размер межионного промежутка совпадает с размером одной молекулы, оказывается наиболее благоприятным для гидратации (рис. 6).

Конечное значение  $r_{rel}$  в  $\Phi(R, r_{rel})$  означает учет неравновесных условий формирования кластера на ионных парах, однако он не учитывает неравновесных условий рождения и рекомбинации самих ионов. Рассмотрим ансамбль пар рекомбинирующих противоположно заряженных ионов. Рекомбинации двух ионов предшествует их встречная диффузия с преодолением потенциального барьера  $\Phi(R, r_{rel})$ . Наличие барьера препятствует сближению ионов и тормозит рекомбинацию. Скорость рекомбинации в ансамбле частиц определяется суммарным встречным стационарным потоком ионов противоположных знаков:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^s(R) &= \mathbf{J}_+^s(R) + \mathbf{J}_-^s(R) = \\ &= -\kappa_+ \nabla \rho_{+-}^s(R) - \alpha_+ \rho_{+-}^s(R) \nabla \Phi(R, r_{rel}) - \\ &= -\kappa_- \nabla \rho_{-+}^s(R) - \alpha_- \rho_{-+}^s(R) \nabla \Phi(R, r_{rel}) = \end{aligned}$$

$$= -(\kappa_+ + \kappa_-)\nabla\rho_{+-}^s(R) - (\alpha_+ + \alpha_-)\rho_{+-}^s(R)\nabla\Phi(R, r_{rel}), \quad (38)$$

где  $\kappa_+$ ,  $\kappa_-$  — коэффициенты диффузии положительного и отрицательного ионов,  $\alpha_+ = \kappa_+/k_B T$ ,  $\alpha_- = \kappa_-/k_B T$  — их подвижности,  $\rho_{+-}^s(R)$  — пространственная корреляционная функция противоположно заряженных ионов в стационарном режиме рекомбинации, нормированная с условием  $\rho_{+-}^s(\infty) = \rho_-$ ,  $\rho_-$  — валовая плотность отрицательных ионов. Последнее равенство в (38) справедливо в электронейтральной плазме с  $\rho_+ = \rho_- = \rho$ , так как в этом случае  $\rho_{+-}^s(R) = \rho_{-+}^s(R)$ . Потенциал средней силы  $\Phi(R) = \Phi(R, r_{rel})$  для двух противоположно заряженных ионов соответствует гипотетическим равновесным условиям между спаренными и неспаренными ионами, как если бы необратимая рекомбинация ионов не происходила бы даже на контактных расстояниях, а вместо этого ионы формировали бы контактную ионную пару, и обратный процесс диссоциации пары был бы принципиально возможен. При этом на количество молекул, втягиваемых в межзонный промежуток, наложено формальное ограничение в форме конечного значения  $r_{rel}$ . Подстановка равновесной бинарной корреляционной функции противоположно ионов

$$\rho_{+-}(R, r_{rel}) = \rho_- \exp[-\Phi(R, r_{rel})/k_B T]$$

вместо  $\rho_{+-}^s(R)$  в (38) привела бы к равновесному результату  $\mathbf{J}^s = 0$ . Рекомбинация является неравновесным процессом, и стационарный режим возможен только при наличии постоянного источника ионов, осуществляющего подкачку новых зарядов взамен рекомбинирующих. Предполагается, что расстояние от иона до потенциального барьера  $\Phi(R, r_{rel})$  много меньше, чем среднее расстояние между ионами. В этом случае можно считать, что рождение нового иона происходит на бесконечном расстоянии от иона, с которым он сближается и рекомбинирует. Каждому акту рекомбинации предшествует преодоление потенциального барьера. Поскольку в  $\Phi(R, r_{rel})$  уже проведено усреднение по вращательным степеням свободы ионов, задача обладает сферической симметрией, и в системе координат, связанной с одним из ионов, проекция уравнения (38) на вектор  $\mathbf{R}$ , соединяющий два противоположно заряженных иона, имеет вид

$$J^s(R) = -\kappa(R) \times \left( \frac{\partial \rho_{+-}^s(R)}{\partial R} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Phi(R, r_{rel})}{\partial R} \rho_{+-}^s(R) \right) =$$

$$= -\kappa(R) \left( \frac{\partial \rho_{+-}^s(R)}{\partial R} - \frac{\rho_{+-}^s(R)}{\rho_{+-}(R, r_{rel})} \frac{\partial \rho_{+-}(R, r_{rel})}{\partial R} \right) = -\kappa(R) \rho_{+-}(R, r_{rel}) \times \left( \frac{\partial [\rho_{+-}^s(R)/\rho_{+-}(R, r_{rel})]}{\partial R} \right), \quad (39)$$

где коэффициент встречной диффузии  $\kappa(R) \equiv \kappa_+ + \kappa_-$  зависит от расстояния между ионами, так как при изменении расстояния  $R$  меняется плотность газа в межзонном промежутке и вместе с ней — режим диффузии ионов. Встречному потоку ионов соответствует отрицательный знак в (39). В силу стационарности поток ионов в сферу радиуса  $R$  равен количеству рекомбинаций в единицу времени на ионе в центре этой сферы. Следовательно, количество пар, рекомбинирующих в единицу объема в единицу времени, равно

$$I = 4\pi R^2 |J^s(R)| \rho = 4\pi \rho \kappa(R) R^2 \rho_{+-}(R, r_{rel}) \times \left( \frac{\partial [\rho_{+-}^s(R)/\rho_{+-}(R, r_{rel})]}{\partial R} \right) \equiv k_{ii} \rho^2, \quad (40)$$

где  $k_{ii}$  — коэффициент рекомбинации. Поскольку скорость рекомбинации  $I$  не зависит от  $R$ , уравнение (40) можно переписать в удобной для интегрирования форме:

$$\frac{I}{4\pi \rho} \frac{1}{\kappa(R) R^2 \rho_{+-}(R, r_{rel})} = \frac{\partial [\rho_{+-}^s(R)/\rho_{+-}(R, r_{rel})]}{\partial R}. \quad (41)$$

Интегрирование уравнения (41) в пределах от межзонного расстояния  $R_r$ , на котором происходит рекомбинация, до бесконечности с граничными условиями

$$\frac{\rho_{+-}^s(R_r)}{\rho_{+-}(R_r, r_{rel})} = 0, \quad \frac{\rho_{+-}^s(\infty)}{\rho_{+-}(\infty, r_{rel})} = 1$$

приводит к выражению для скорости рекомбинации на одном ионе:

$$I = 4\pi \rho \left[ \int_{R_r}^{\infty} \frac{dR}{\kappa(R) R^2 \rho_{+-}(R, r_{rel})} \right]^{-1}. \quad (42)$$

Разобьем интервал интегрирования в (42) на два: от  $R_r$ , где происходит рекомбинация, до  $R_2$ , где происходит накопление ионов, и от  $R_2$  до бесконечности. Результаты компьютерного моделирования показывают, что на первом интервале межзонных расстояний система представляет собой по существу кластер из молекул воды с погруженными в них двумя противоположно заряженными ионами. Плотность кластера имеет тот



же порядок, что и вода при нормальных условиях. Механизм диффузии здесь качественно отличается от механизма диффузии на втором интервале меж-ионных расстояний,  $R > R_2$ , где кластер разрушается, и формируются два независимых кластерных иона. В первом случае межмолекулярные расстояния в кластере сравнимы с размером молекул и характер диффузии близок к диффузии в жидкостях. Во втором случае происходит диффузия гидратированных ионов в газе с длиной свободного пробега, согласно приведенным в разд. 3 оценкам, порядка  $l_i = (3-5) \cdot 10^{-6}$  см, т. е. на два порядка больше молекулярных размеров. Поскольку формирование кластера при сближении ионов носит резкий характер, для оценки порядков величин достаточно считать, что плотность среды в области, где происходит диффузия ионов, меняется скачком от типично жидкостной на первом интервале меж-ионных расстояний к типично газовой на втором интервале. Вместе с ней скачком меняется и коэффициент диффузии  $\kappa(R)$  от типичного для жидкостей значения  $\kappa_{cl}$  к типичному для диффузии в газе значению  $\kappa_g$ . В соответствии с этим выражение для скорости рекомбинации принимает вид

$$I = 4\pi\rho \left[ \frac{1}{\kappa_{cl}} \int_{R_r}^{R_2} \frac{dR}{R^2 \rho_{+-}(R, r_{rel})} + \frac{1}{\kappa_g} \int_{R_2}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \rho_{+-}(R, r_{rel})} \right]^{-1}. \quad (43)$$

В силу экспоненциальной зависимости  $\rho_{+-}(R, r_{rel})$  от  $\Phi(R, r_{rel})$  основной вклад в интегралы (43) дают области максимальных значений  $\Phi(R, r_{rel})$ . Для первого интеграла это окрестность минимума функции  $R^2 \rho_{+-}(R, r_{rel})$  в точке  $\tilde{R}_m$ . Для второго интеграла — область  $R > R_3$ , где  $\rho_{+-}(R, r_{rel})$  уменьшается, асимптотически приближаясь к валовой плотности ионов  $\rho$ . Учитывая это обстоятельство, перепишем (43), заменив во втором интеграле  $\rho_{+-}(R, r_{rel})$  на  $\rho$ , а нижний предел интегрирования — на  $R_3$ . Для коэффициента рекомбинации получается выражение

$$k_{ii} = \frac{I}{\rho^2} = 4\pi \left[ \frac{1}{\kappa_{cl}} \times \int_{R_r}^{R_2} \frac{\tilde{R}_m^{-2} dR}{\exp \left\{ - \left[ \Phi(R, r_{rel}) - 2k_B T \ln \left( \frac{R}{\tilde{R}_m} \right) \right] / k_B T \right\}} \right] +$$

$$+ \frac{1}{\kappa_g} \int_{R_3}^{\infty} \frac{dR}{R^2} \Big]^{-1}. \quad (44)$$

В силу резкой экспоненциальной зависимости подынтегрального выражения в первом интеграле (44) основной вклад в интеграл дает окрестность максимума функции  $\tilde{\Phi}(R, r_{rel}) \equiv \Phi(R, r_{rel}) - 2k_B T \ln(R/\tilde{R}_m)$  в точке  $R = \tilde{R}_m$ . Раскладывая  $\tilde{\Phi}(R, r_{rel})$  около  $\tilde{R}_m$  в ряд Тейлора, удерживая первые два ведущих члена и интегрируя (44), получаем

$$k_{ii} = \left\{ \frac{1}{\kappa_{cl}} \left[ -8\pi \left( \frac{\Phi''(\tilde{R}_m, r_{rel})}{k_B T} + \frac{2}{\tilde{R}_m^2} \right) \right]^{-1/2} \times \frac{1}{\tilde{R}_m^2} \exp \left( \frac{\Phi(\tilde{R}_m, r_{rel})}{k_B T} \right) + \frac{1}{4\pi\kappa_g R_3} \right\}^{-1}, \quad (45)$$

где  $\Phi''(R, r_{rel}) \equiv \partial^2 \Phi(R, r_{rel}) / \partial R^2$ . Выражение в фигурных скобках в (45) — сумма двух слагаемых. Первое слагаемое представляет собой вклад в  $k_{ii}$  за счет диффузионного движения ионов на интервале от  $R_r$  до  $R_2$ , а второе — на интервале от  $R_2$  до  $\infty$ . Подстановка численных значений в (45) показывает, что ведущим является второе слагаемое  $(4\pi\kappa_g R_3)^{-1}$ , которое имеет значение порядка  $10^9$  см<sup>-3</sup> · с. Первое слагаемое мало из-за экспоненциального множителя  $\exp[\Phi(\tilde{R}_m)/k_B T] \approx \exp(-174) \approx 10^{-75}$ . Этот малый множитель не компенсируется соотношением между остальными множителями, содержащимися в первом и втором слагаемых, следующим по значению из которых является отношение  $\kappa_g/\kappa_{cl} < 10^3-10^4$ . Поэтому с избыточной степенью точности выражение (45) может быть заменено на

$$k_{ii} = 4\pi\kappa_g R_3. \quad (46)$$

Физический смысл этого результата очевиден. Главное препятствие для потока вероятности диффундирующих ионов составляет интервал от бесконечности до  $R_3$ . На коротком интервале от  $R_3$  до  $R_r$  относительно низкое сопротивление потоку вероятности диффундирующих ионов обусловлено низкими значениями потенциала средней силы (рис. 7) и, как следствие, экспоненциально высокими значениями концентрации ионов на таких расстояниях. Однако внутри этого интервала существует потенциальный барьер в точке  $\tilde{R}_m \approx R_m$ , который тормозит встречное диффузионное движение ионов и приводит к накоплению ионных пар перед барьером, в

интервале  $R_m < R < R_3$ . В естественных условиях происходит непрерывный процесс рекомбинации ионных пар и «подкачки» новых зарядов за счет источников ионизирующего излучения. Стационарное распределение  $\rho_{+-}^s(R)$  является результатом динамического равновесия между этими встречными процессами. Количество ионных пар, образующихся в результате торможения и рекомбинации перед барьером, выражается через функцию  $\rho_{+-}^s(R)$ , которая в области  $R_m < R < R_2$  существенно отличается от равновесного распределения  $\rho_{+-}(R, r_{rel})$  в силу сильного различия вероятностей преодоления ионами интервалов  $[\infty \rightarrow R_2]$  (формирование ионной пары) и  $[R_2 \rightarrow R_r]$  (ее рекомбинация). Первый процесс идет значительно медленнее второго, и преимущественная «откачка» ионных пар из предбарьерной области  $[R_m, R_3]$  происходила бы до тех пор, пока их количество не упало бы до значения, которое скомпенсирует различие между вероятностями единичных актов формирования и рекомбинации. Поэтому следует ожидать, что в предбарьерной области реализуется следующее соотношение между равновесной и стационарной корреляционными функциями:

$$\rho_{+-}(R_2, r_{rel}) \gg \rho_{+-}^s(R_2) \gg \rho. \quad (47)$$

Чтобы убедиться в справедливости неравенств (47), получим выражение для коэффициента рекомбинации  $k_{ii}$  через  $\rho_{+-}^s(R_2)$ . Для этого вернемся к дифференциальному уравнению (41) и проинтегрируем его в пределах от  $R_r$  до  $R_2$ . Тогда вместо (42) получим

$$I = 4\pi\rho\kappa_{cl} \frac{\rho_{+-}^s(R_2)}{\rho_{+-}(R_2, r_{rel})} \times \left[ \int_{R_r}^{R_2} \frac{dR}{R^2 \rho_{+-}(R, r_{rel})} \right]^{-1}, \quad (48)$$

а вместо (45) —

$$k_{ii} = \frac{\rho_{+-}^s(R_2)}{\rho_{+-}(R_2, r_{rel})} \times \left\{ \frac{1}{\kappa_{cl}} \left[ -8\pi \left( \frac{1}{k_B T} \Phi''(\tilde{R}_m, r_{rel}) + \frac{2}{\tilde{R}_m^2} \right) \right]^{-1/2} \times \frac{1}{\tilde{R}_m^2} \exp \left[ \frac{\Phi(\tilde{R}_m, r_{rel})}{k_B T} \right] \right\}^{-1}. \quad (49)$$

Приравняв правые части (46) и (49), решая уравнение относительно  $\rho_{+-}^s(R_2)$  и используя выражение для  $\rho_{+-}(R, r_{rel})$  через  $\Phi(R, r_{rel})$ , получаем

$$\rho_{+-}^s(R_2) = 4\pi\rho \frac{\kappa_g}{\kappa_{cl}} \frac{R_3}{\tilde{R}_m} \times \left[ -8\pi \left( \frac{\Phi''(\tilde{R}_m, r_{rel})}{\tilde{R}_m^2 k_B T} + 2 \right) \right]^{-1/2} \times \exp \left[ \frac{\Delta\Phi(r_{rel})}{k_B T} \right], \quad (50)$$

где  $\Delta\Phi(r_{rel}) = \Phi(\tilde{R}_m, r_{rel}) - \Phi(R_2, r_{rel})$  — высота барьера рекомбинации. Из (50) видно, что количество ионных пар зависит экспоненциально от высоты барьера  $\Delta\Phi(r_{rel})$  и почти линейно от его ширины. При понижении температуры количество ионных пар почти экспоненциально возрастает. Стационарная объемная плотность ионных пар получается интегрированием от расстояния рекомбинации до расстояния дезинтеграции ионной пары:

$$\rho_2^s = \rho \int_{R_r}^{R_3} 4\pi R^2 \rho_{+-}^s(R) dR. \quad (51)$$

Интеграл (51) слабо зависит от пределов интегрирования, так как в силу экспоненциально резких вариаций  $\rho_{+-}^s(R)$  с расстоянием основной вклад в интеграл дает узкая окрестность максимума функции  $\rho_{+-}^s(R)R^2$  в точке  $\tilde{R}_2 \approx R_2$ . Из (50) следует, что в окрестности точки  $R_2$  профиль функции  $\rho_{+-}^s(R)$  также, как и профиль  $\rho_{+-}(R, r_{rel})$ , определяется экспоненциальной зависимостью  $\rho_{+-}^s(R) \propto \exp[-\Phi(R, r_{rel})/k_B T]$ . Раскладывая выражение под экспонентой в подынтегральном выражении (51) в ряд Тейлора около точки  $\tilde{R}_2$ , удерживая первые два ведущих члена и интегрируя в бесконечных пределах с учетом экспоненциально быстрого убывания подынтегральной функции, получаем

$$\rho_2^s = 4\pi\tilde{R}_2^2 \rho \rho_{+-}^s(\tilde{R}_2) \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\Phi''(\tilde{R}_2, r_{rel})}{k_B T} + \frac{2}{\tilde{R}_2^2} \right) (R - \tilde{R}_2)^2 \right] dR = 8\pi^2 \frac{\kappa_g}{\kappa_{cl}} \frac{R_3}{\tilde{R}_m} \tilde{R}_2^3 \left( -\tilde{R}_m^2 \frac{\Phi''(\tilde{R}_m, r_{rel})}{k_B T} - 2 \right)^{-1/2} \times \left( \frac{\Phi''(\tilde{R}_2, r_{rel})}{\tilde{R}_2^2 k_B T} + 2 \right)^{-1/2} \times \exp \left( \frac{\Delta\Phi(r_{rel})}{k_B T} \right) \rho^2. \quad (52)$$

Необходимые для вычисления по формуле (52) высота, ширина и положение барьера, а также положение и ширина минимума потенциала  $\Phi(R, r_{rel})$  рассчитаны методом Монте-Карло. В типичном случае  $r_{rel} = 14$  нм получены такие результаты:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi(r_{rel}) &= 1.60 \text{ эВ}, & \tilde{R}_m &= 0.80 \text{ нм}, \\ \Phi''(\tilde{R}_m) &= -45 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-2}, & \tilde{R}_2 &= 2.2 \text{ нм}, \\ \Phi''(\tilde{R}_2) &= 8.3 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-2}, & R_3 &= 3.0 \text{ нм}\end{aligned}$$

(рис. 7). В предельном случае  $r_{rel} = \infty$  значения тех же характеристик следующие:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi(r_{rel}) &= 7.18 \text{ эВ}, & \tilde{R}_m &= 0.89 \text{ нм}, \\ \Phi''(\tilde{R}_m) &= -61 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-2}, & \tilde{R}_2 &= 3.0 \text{ нм}, \\ \Phi''(\tilde{R}_2) &= 2.8 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-2}, & R_3 &= 3.5 \text{ нм}\end{aligned}$$

(рис. 5). Коэффициент диффузии положительного иона в газе равен  $\kappa_+^g = \langle v_+^{rel} \rangle l_i / 3$ , где

$$\langle v_+^{rel} \rangle = \left( \frac{8k_B T}{\pi M} \right)^{1/2}$$

— средняя относительная скорость столкновения кластера с молекулами газа, а

$$M = \frac{(m_i^+ + \gamma^+ m_{\text{H}_2\text{O}}) m_g}{m_i^+ + \gamma^+ m_{\text{H}_2\text{O}} + m_g}$$

— приведенная масса,  $m_g$  — масса молекул газа. Подстановка численных значений  $l_i = 4 \cdot 10^{-6}$  см и для воздуха  $m_g = 0.49 \cdot 10^{-22}$  г приводит для гидратированного иона  $\text{H}^+$  к оценке  $\kappa_+^g = 0.032 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Диффузионное движение гидратированных ионов в газе контролируется в основном столкновениями молекул газа с гидратными оболочками ионов и не зависит от деталей взаимодействия на контакте с ионом. Поскольку размеры гидратных оболочек ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  близки, их длины свободного пробега и коэффициенты диффузии столь же мало различаются. Считая коэффициенты диффузии гидратированных ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в газе примерно равными, для коэффициента встречной диффузии получаем оценку  $\kappa_g = \kappa_+^g + \kappa_-^g \approx 0.06 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , которая удовлетворительно согласуется с измеряемым при тех же условиях в газообразном азоте коэффициентом диффузии иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , равным  $0.071 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [56]. Расчет коэффициента диффузии в кластере  $\kappa_{cl}$  представляет трудоемкую вычислительную задачу. Для расчетов по формуле (52) достаточно оценить порядок величины. Поскольку плотность молекул

в кластере близка к плотности воды при нормальных условиях, естественно ожидать, что величина  $\kappa_{cl}$  близка к соответствующему коэффициенту диффузии в воде, значение которого можно восстановить из экспериментальных значений удельной ионной проводимости  $\sigma_+^{liq} = 350 \text{ А} \cdot (\text{г-экв.}) / (\text{см}^4 \cdot \text{В})$  и  $\sigma_-^{liq} = 189 \text{ А} \cdot (\text{г-экв.}) / (\text{см}^4 \cdot \text{В})$  [56]:

$$\begin{aligned}\kappa_+^{liq} &= \frac{k_B T \sigma_+}{\rho e^2} = 0.94 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \\ \kappa_-^{liq} &= 0.51 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.\end{aligned}$$

Коэффициент встречной диффузии равен

$$\kappa_{cl} \approx \kappa_{liq} = \kappa_+^{liq} + \kappa_-^{liq} = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

После подстановки в (52) этих численных значений и рассчитанных методом Монте-Карло характеристик потенциального барьера  $\Phi(R, r_{rel})$  для  $r_{rel} = 14$  нм, а также измеряемой в эксперименте типичной для фонового уровня радиации концентрации свободных зарядов  $\rho = 10^3 \text{ см}^{-3}$  при температуре  $T = 300 \text{ К}$  получаем  $\rho_2^s = 7.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . По существу ожидаемая стационарная концентрация кластеров выше:

$$\rho_2^s + \rho_3^s + \rho_4^s + \dots > 7.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}, \quad (53)$$

так как при расчете правой части (53) предполагалось, что значение  $r_{rel} = 14$  нм сохраняется для всех рекомбинирующих пар независимо от типа относительного движения ионов. В действительности это значение справедливо только для тех пар, которые преодолевают предрекомбинационный барьер за один цикл встречного финитного движения. Остальные, нерекombинировавшие, ионные пары продолжают накапливать молекулы воды в своем межиионном промежутке, что приводит к росту барьера, уменьшению вероятности рекомбинации и стабилизации кластера. На фоне этого торможения включаются более медленные каналы рекомбинации. Наиболее вероятным каналом является рекомбинация в ионных цепочках. Детальные исследования сильно неидеальных ионных систем методами компьютерного моделирования показывают [14–24], что в разреженной системе при температурах, удовлетворяющих условию  $0.02u_0 < k_B T < 0.1u_0$ , где  $u_0$  — энергия взаимодействия противоположно заряженных ионов на контактном расстоянии, из ионных пар формируются ионные кластеры с цепочечной структурой  $(+ - + - + - + -)$ . Сворачивание цепочек в компактные кластеры в рассматриваемом диапазоне плотностей и температур оказывается

энтропийно невыгодным. Причина этого явления подробно изучена в [21, 60, 61]. Цепочкам отвечает более высокая энтропия  $S$ , и свободная энергия цепочек  $G = U - TS + pV$  при превышении некоторого порогового значения температуры  $T$  оказывается ниже, чем для компактных структур. Из-за экранирования энергия  $U$  системы заряженных частиц понижается при сворачивании цепочек в меньшей степени, чем в системах электронейтральных частиц, и не может скомпенсировать потерю в энтропии. Рассматриваемая в данной работе система не тождественна ионам в вакууме, однако наличие электрических зарядов противоположного знака с неизбежностью приведет и здесь к конкуренции между компактными и цепочечными кластерами. За счет гидратации эффективный диаметр иона увеличивается примерно до  $r_0 = 1-2$  нм (рис. 5). Если отвлечься от эффектов, связанных с вытеснением молекул из межионных промежутков, то электростатическая энергия взаимодействия ионов такого размера на контакте составила бы  $u_0 \approx (1-2) \cdot 10^{-12}$  эрг или  $k_B T = (0.02-0.04)u_0$ , что попадает в интервал температур устойчивости ионных цепочек. Условие устойчивости цепочек по валовой плотности зарядов [21, 60, 61]  $\rho < (10^{-4}-10^{-3})r_0^{-3} = (10^{17}-10^{18}) \text{ см}^{-3}$  вполне со значительным запасом. Наличие в системе дипольной компоненты в виде молекул воды должно катастрофически увеличивать вероятность формирования цепочек и расширять интервал их устойчивости, так как молекулы втягиваются прежде всего в промежуток между ионами противоположных знаков. На этом фоне взаимодействия между ионами одного знака, доля которых в компактном кластере выше, оказываются особенно невыгодными. Сворачивание привело бы к вытеснению части молекул из кластера, что также энергетически невыгодно.

Формирование ионной цепочки происходит в результате сложного многочастичного столкновения, вероятность которого ниже, чем столкновение двух ионов, и кинетически этот процесс идет медленнее. Однако рекомбинация внутри цепочечного кластера более вероятна и идет быстрее, чем в кластере на ионной паре. В цепочечном кластере существует траектория встречного движения ионов, не сопровождающаяся вытеснением дипольных молекул из кластера и, значит, не требующая преодоления потенциального барьера. При встречном движении двух противоположно заряженных ионов вдоль цепочки вытесняемые из межионного промежутка молекулы могут переходить в соседние по цепочке межионные промежутки, так что общее

количество молекул в кластере меняется слабо. Чем крупнее кластер, тем больше существует в нем таких коллективных релаксационных мод, которые идут в обход потенциального барьера рекомбинации. В предельном случае макроскопической жидкой фазы эффект втягивания и вытеснения молекул из межионного промежутка в газообразную фазу вообще исчезает вместе с барьером рекомбинации. Следует ожидать, что нерекombинирующие в течение первого цикла финитного движения ионные пары будут рекомбинировать в крупных кластерах, а скорость рекомбинации будет контролироваться скоростью формирования кластеров. Наличие таких кластеров в аномально высоких концентрациях подтверждается результатами измерений ИК-спектра поглощения в атмосфере [29, 58, 59]. Измерения электрических свойств в парах воды показывают, что накопление кластеров является чрезвычайно медленным процессом, а время релаксации измеряется десятками минут и часами [29-33]. Нетрудно понять причину этих экспериментальных результатов, если оценить время жизни кластеров в холодной плазме  $\tau_{rec} = \rho_n^s / I$ . Подстановка в качестве  $\rho_n^s$  оценки (53) и величины  $I = 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  дает  $\tau_{rec} \approx 10^{10} \text{ с}$ . Этот результат, конечно, является завышенным, так как он учитывает только единственный механизм разрушения кластеров — через рекомбинацию ионов. Однако порядок величины показывает, что стабильность кластеров по отношению к рекомбинации чрезвычайно высока даже в макроскопических временных масштабах.

Оценка (53) на один-два порядка превышает минимальную концентрацию кластеров, достаточную для обнаружения радиоактивного облака согласно расчетам (1)–(3), полученным на основе пороговой чувствительности штатных радиолокационных устройств. Оценка (53) удовлетворяет также требованию (20) для пороговой концентрации, полученной на основе теоретического расчета рассеяния радиоволн на флуктуациях диэлектрической проницаемости в кластеризованной плазме. В то же время значение (53) на девять порядков выше концентрации ионов, которая следует из решения уравнений ионизационно-рекомбинационной кинетики (4) без учета дипольной компоненты. Тем самым противоречие между низкой концентрацией, следующей из (4), и требованиями к пороговым значениям (1)–(3) и (20) разрешено. Разрыв в девять порядков был обусловлен неучетом торможения рекомбинации за счет дипольной компоненты в плазме.

В реальности уровень отраженного сигнала будет еще выше, чем тот, который получается из фор-

мул (12), (13) и (18) после подстановки в них концентрации кластеров (53), и вытекающий из оценки (53) вывод о принципиальной возможности радиолокационного зондирования радиоактивных выбросов в атмосферу имеет «запас прочности» по крайней мере в несколько порядков. Это обусловлено уникальными электрическими свойствами формирующихся в атмосфере ионных пар, которые многократно усиливают поляризуемость среды и меняют ее диэлектрическую проницаемость. Обсуждение этих эффектов выходит за рамки данной работы.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие дипольных частиц кардинально влияет на равновесные и кинетические характеристики холодной плазмы. В ионизированной атмосфере роль таких частиц играют молекулы воды. Дипольные частицы втягиваются в электрическое поле ионов и покрывают их устойчивой оболочкой. В результате гидратации эффективная масса ионов увеличивается на порядок, а критический радиус захвата — в полтора раза. Взаимодействие ионов с дипольной компонентой качественно меняет характер межйонных корреляций. Втягивание дипольных частиц в поле межйонного промежутка приводит к формированию в эффективном потенциале взаимодействий ионов на межйонном расстоянии 2–4 нм глубокого минимума, а на расстоянии около 1 нм — мощного барьера рекомбинации. Барьер значительно увеличивает время жизни ионных пар в предрекомбинационном состоянии, однако в термодинамическом равновесии, в отсутствие ионизирующего излучения, заряды, оставшиеся после выключения внешних источников ионизации, рано или поздно рекомбинируют, и плазма как таковая прекратит свое существование. Существование холодной плазмы требует постоянной подкачки новых ионов. В естественных условиях роль такого источника играет радиоактивное излучение. Наличие барьера резко тормозит рекомбинацию и в стационарном режиме холодной плазмы приводит к накоплению обширной популяции ионных пар с межйонным промежутком 2–4 нм, заполненным молекулами воды. Находящиеся в предрекомбинационном состоянии ионные пары не являются абсолютно устойчивыми, однако чрезвычайно большое по молекулярным масштабам время жизни таких образований приводит к их накоплению в количестве, на 8–9 порядков превышающем количество свободных зарядов в плазме. В стационарном

режиме объемная концентрация ионных пар пропорциональна мощности ионизирующего излучения и повторяет его вариации во времени, хотя и с опозданием, определяемым временем релаксации.

Образование обширной популяции электронейтральных кластеров воды на ионных парах делает взаимодействие электромагнитных волн с естественной атмосферой чрезвычайно чувствительным к наличию источников ионизации. Хотя концентрация свободных зарядов, образующихся в результате радиоактивного облучения умеренной интенсивности, недостаточна для формирования наблюдаемой в экспериментах отражательной способности радиоактивного облака по отношению к радиоволнам сантиметрового диапазона, эту роль играют кластеры на ионных парах. Предрекомбинационный барьер тормозит рекомбинацию и посредством накопления ионных пар обеспечивает механизм усиления воздействия ионизирующего излучения на электрические свойства среды. Эффект усиления пропорционален количеству накопленных ионных пар, которое в свою очередь экспоненциально резко зависит от высоты барьера рекомбинации. Если бы встречное движение ионов перед рекомбинацией происходило настолько медленно, что равновесная плотность молекул воды между ионами успевала бы следовать за нарастающим электрическим полем, в нормальных условиях естественной атмосферы в межйонный промежуток оказались бы затянутыми порядка двадцати пяти молекул, что привело бы к образованию чрезвычайно глубокого (около  $280k_B T$ ) минимума и мощного (примерно  $450k_B T$ ) барьера во взаимодействии ионов на расстояниях, предшествующих рекомбинации. Расчет показывает, что в стационарном режиме практически все ионы оказались бы связанными в ионные пары, причем количество ионных пар не зависело бы от мощности ионизирующего источника, а ограничивалось бы только количеством влаги в атмосфере. Весь пар оказался бы связанным в кластеры на ионных парах. В реальности этого не происходит, так как плотность молекул воды в межйонном промежутке значительно меньше локально-равновесной, и только несколько молекул успевают попасть в межйонный промежуток на заключительном этапе встречного движения ионов. Таким образом, в отличие от равновесных условий, высота предрекомбинационного барьера в стационарном режиме является результатом определенного компромисса между динамикой встречного движения гидратированных ионов и подвижностью молекул пара. Более высокая подвижность молекул отвечала бы более высокому барьеру и более интен-

сивному накоплению ионных пар.

Образование кластеров на ионных парах приводит к заметному изменению диэлектрических свойств воздушной массы, так как при связывании молекулы в кластер ее вращательная подвижность и вклад в поляризуемость среды резко меняются. Гигантский по молекулярным масштабам дипольный момент связанной ионной пары, превышающий на 2–3 порядка дипольный момент молекулы воды, обеспечивает повышенную поляризуемость ионизированного газа. В силу квадратичной зависимости вращательной поляризуемости от дипольного момента частиц [51] образование одной ионной пары дает такой же вклад в поляризуемость газа, как добавление в него  $10^4$ – $10^6$  свободных молекул воды.

Детальный расчет диэлектрической проницаемости и отражательной способности, связанных с образованием ионных пар, выходит за рамки данной работы, однако уже приведенные порядки величин (до 9 порядков по концентрации ионных пар и 4–6 порядков по их поляризуемости) не оставляют сомнений в том, что именно ионные пары, формирующиеся как «побочный продукт» ионизации, обеспечивают недостающие в теоретических расчетах более 8–10 порядков в относительном изменении диэлектрической проницаемости естественной атмосферы и приводят теоретические расчеты в согласие с экспериментальными наблюдениями по рассеянию радиоволн на радиоактивных выбросах в атмосферу.

В заключение отметим, что исследованная проблема имеет принципиально общие корни с рядом других важных явлений в атмосфере и в частности с известной проблемой аномально высокой поглощающей способности верхних слоев атмосферы в средней части ИК-спектра. Наиболее вероятное объяснение этому явлению найдено в формировании обширной популяции электронейтральных кластеров воды, стабилизированных ионными парами [29–31, 58, 59]. Другим примером является проблема шарового разряда. Хотя сегодня предложен целый ряд смелых и иногда экзотических гипотез [62–64], наиболее правдоподобной с точки зрения количественной согласованности следует признать модель Стаханова [65, 66], согласно которой накопление энергии шарового разряда происходит в ионных парах, стабилизированных молекулами воды. Уникальным условием формирования шаровой молнии является, по-видимому, интенсивная холодная ионизация. Низкая температура плазмы необходима для формирования молекулярных кластеров на ионах. Холодное неравновесное свечение плазменного шара формируется в результате относительно редких

актов рекомбинации. Рекомбинации препятствуют гидратные оболочки ионов. Разогрев шара внутренними электрическими токами в результате механического контакта с проводящей поверхностью приводит к разрушению гидратных оболочек, интенсификации процесса рекомбинации и к лавинообразному выделению тепловой энергии. Развитие неустойчивости заканчивается взрывом шаровой молнии и сопровождается быстрым разогревом до температуры в тысячи градусов. Мы считаем, что формирование отражательной способности ионизированной атмосферы и шаровой электрический разряд, имея в своей основе одно и то же явление, различаются по масштабам пространственной концентрации энергии. В обоих случаях речь идет о холодной плазме, однако в шаровой молнии высокая концентрация нерекombинировавших ионных пар является причиной энергетической неустойчивости, развивающейся во взрыв, в то время как в слабо ионизированной атмосфере процесс выходит на стационарный режим. Механизмы торможения рекомбинации здесь тоже различаются по своим пространственным масштабам. Согласно гипотезе, развиваемой на основе модели Стаханова [67], стабилизация ионов в шаровой молнии происходит на расстояниях порядка толщины первого слоя гидратной оболочки иона (0.3–0.5 нм), в то время как в стационарном процессе, инициированном радиоактивным излучением, определяющим является другой термодинамический барьер — расположенный на расстоянии около 1 нм. Происхождение этого барьера качественно иное и связано с быстрым вытеснением молекул из межионного промежутка при сближении ионов. В модели Стаханова торможение рекомбинации определяется в основном вероятностью туннелирования электрона через мономолекулярный гидратный слой, в то время как в представленной нами модели холодной плазмы с низкой концентрацией зарядов темп рекомбинации определяется торможением встречного диффузионного движения ионов в предбарьерной области на межионных расстояниях в 7–8 раз больших.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Боярчук, Е. Н. Кононов, Г. А. Ляхов, Письма в ЖТФ **19**, 67 (1993).
2. А. П. Елохин, Е. Н. Кононов, Атомная энергия **80**, 129 (1996).
3. А. Н. Диденко, Ю. П. Усов, Ю. Г. Юшков, В. П. Григорьев, А. Г. Поташев, О. В. Лукьянов, Н. Н. Бадурлин, А. П. Бацула, Е. Л. Шошин, А. И. Мельников,

- В. И. Бойко, И. В. Шаманин, О. В. Андреев, Атомная энергия **80**, 47 (1996).
4. *Современная радиолокация*, под ред. Ю. Б. Козырева, Сов. радио, Москва (1969).
  5. С. М. Рытов, Ю. А. Кравцов, В. И. Татарский, *Введение в статистическую радиофизику, ч. 2*, Наука, Москва (1978).
  6. Н. И. Калитеевский, *Волновая оптика*, Наука, Москва (1971).
  7. L. V. Loeb, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill, New York (1961), p. 547.
  8. E. W. McDaniel, *Collision Phenomena in Ionized Gases*, John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney (1964).
  9. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
  10. С. Я. Пшежецкий, *Механизм радиационно-химических реакций*, Химия, Москва (1968).
  11. P. Debye and E. Hückel, *Z. Phys.* **24**, 185 (1923).
  12. Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, ТВТ **11**, 922 (1973).
  13. В. П. Часовских, П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, ДАН Тадж. ССР **16**, 23 (1973).
  14. В. П. Часовских, П. Н. Воронцов-Вельяминов, ТВТ **14**, 379 (1976).
  15. П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. П. Часовских, Вестник ЛГУ № 10, 30 (1975).
  16. П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. К. Шифф, ТВТ **15**, 1137 (1977).
  17. П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. П. Часовских, ТВТ **13**, 1153 (1975).
  18. П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. К. Шифф, Деп. в ВИНИТИ 09.03.79, № 2086-79.
  19. В. К. Шифф, ТВТ **26**, 1072 (1988).
  20. П. Н. Воронцов-Вельяминов, С. В. Шевкунов, Физика плазмы **4**, 1354 (1978).
  21. С. В. Шевкунов, П. Н. Воронцов-Вельяминов, ТВТ **20**, 1025 (1982).
  22. С. В. Шевкунов, П. Н. Воронцов-Вельяминов, ТВТ **21**, 625 (1983).
  23. С. В. Шевкунов, П. Н. Воронцов-Вельяминов, Н. Б. Громова, ТВТ **24**, 998 (1986).
  24. A. A. Martsinovski, S. V. Shevkunov, and P. N. Vorontsov-Velyaminov, *Molecular Simulation* **6**, 143 (1991).
  25. P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **28**, 289, 433 (1903).
  26. J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **47**, 337 (1924).
  27. J. Sayers, *Proc. Roy. Soc. A* **169**, 83 (1938).
  28. Г. Л. Натансон, ЖТФ **29**, 1373 (1959).
  29. H. R. Carlon, *J. Appl. Phys.* **52**, 3111 (1981).
  30. H. R. Carlon, *Appl. Opt.* **20**, 1316 (1981).
  31. H. R. Carlon, *J. Chem. Phys.* **76**, 5523 (1982).
  32. H. R. Carlon, *J. Chem. Phys.* **78**, 1622 (1983).
  33. H. R. Carlon, *J. Appl. Phys.* **54**, 2638 (1981).
  34. Y. K. Lau, S. Ikuta, and P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 1462 (1982).
  35. J. D. Payzant, R. Yamdagni, and P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **49**, 3308 (1971).
  36. С. В. Шевкунов, ДАН **356**, 652 (1997).
  37. С. В. Шевкунов, Коллоидный журнал **60**, 111 (1998).
  38. С. В. Шевкунов, ДАН **363**, 215 (1998).
  39. С. В. Шевкунов, Электрохимия **34**, 860 (1998).
  40. С. В. Шевкунов, Электрохимия **34**, 869 (1998).
  41. С. В. Шевкунов, Коллоидный журнал **61**, 275 (1999).
  42. С. В. Шевкунов, Химия высоких энергий **33**, 325 (1999).
  43. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, *J. Chem. Phys.* **111**, 9303 (1999).
  44. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, *Mol. Phys.* **98**, 149 (2000).
  45. P. Kebarle, S. K. Searles, A. Zolla, J. Scarborough, and M. Arshadi, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6393 (1967).
  46. M. Arshadi and P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **74**, 1483 (1970).
  47. С. В. Шевкунов, А. А. Марциновский, П. Н. Воронцов-Вельяминов, в сб. *Физика кластеров*, под ред. А. А. Вострикова и А. А. Реброва, Из-во Института теплофизики АН СССР, Новосибирск (1987), с. 98.
  48. С. В. Шевкунов, А. А. Марциновский, П. Н. Воронцов-Вельяминов, ТВТ **26**, 246 (1988).

49. С. В. Шевкунов, А. А. Марциновский, П. Н. Воронцов-Вельяминов, в сб. *Современные проблемы статистической физики, т. 1*, под ред. И. Р. Юхновского и др., Наукова думка, Киев (1989), с. 385.
50. S. V. Shevkunov, A. A. Martsinovski, and P. N. Vorontsov-Velyaminov, *Molecular Simulation* **5**, 119 (1990).
51. T. L. Hill, *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill, New York (1956).
52. Ч. Киттель, *Статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1977).
53. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).
54. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, and H. A. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
55. M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* **22**, 881 (1954).
56. *Физические величины. Справочник*, под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
57. Y. Guissani and B. Guillot, *J. Chem. Phys.* **101**, 490 (1994).
58. H. R. Carlon, *Appl. Opt.* **19**, 2210 (1980).
59. H. R. Carlon, *Appl. Opt.* **17**, 3192 (1978).
60. С. В. Шевкунов, П. Н. Воронцов-Вельяминов, *Хим. физика* № 1, 83 (1983).
61. С. В. Шевкунов, П. Н. Воронцов-Вельяминов, *ТВТ* **21**, 625 (1983).
62. О. А. Синкевич, *ТВТ* **35**, 651 (1997); **35**, 968 (1997).
63. В. Н. Кунин, В. С. Плешивцев, Л. В. Фуров, *ТВТ* **35**, 866 (1977).
64. Б. М. Смирнов, *Проблема шаровой молнии*, Наука, Москва (1988).
65. И. П. Стаханов, *ЖТФ* **46**, 82 (1976).
66. И. П. Стаханов, *О физической природе шаровой молнии*, Энергоатомиздат, Москва (1985).
67. А. Н. Гудзенко, В. И. Держиев, С. И. Яковленко, *Труды ФИАН* **120**, 50 (1980).