

**КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЗДУХА И ДРУГИХ ГАЗОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас
(Москва)

ВВЕДЕНИЕ

Тенденция к интенсификации, типичная для развития техники наших дней и ближайшего будущего, приводит к использованию процессов, характеризующихся экстремальными параметрами. Достаточно здесь упомянуть ядерные, ракетные, плазменные, МГД-установки, взрывные и детонационные явления и, наконец, вход космических аппаратов в плотные слои атмосферы. Во всех этих случаях рациональное конструирование, очевидно, предполагает знание теплофизических свойств рабочих тел (в частности, газов).

Область температур, в которой необходимы эти сведения, простирается от тысячи до десятков тысяч градусов. Привычные методы стационарных измерений теплофизических характеристик оказываются здесь совершенно неприменимыми; неоправданной является и экстраполяция низкотемпературных данных. Помимо больших ошибок, связанных с недостаточной физической обоснованностью такой экстраполяции [1], физико-химические превращения при высоких температурах могут радикально изменять состав газа, а это исключает оправданность экстраполяции даже для грубых оценок.

В такой ситуации единственная возможность получить необходимые данные может быть обеспечена на основе расчетов при использовании теории, связывающей макроскопические свойства вещества с атомными свойствами образующих его атомов и молекул.

В случае газов кинетическая теория [2] позволяет свести многочисленные равновесные и неравновесные их свойства к единой основе — силам межмолекулярного взаимодействия. Хотя строгие результаты получены для одноатомных, однако и для многоатомных газов в настоящее время имеются приближенные результаты, точность которых вполне удовлетворительна для практических целей.

Таким образом, можно констатировать наличие надежной теоретической базы для реализации широкой программы расчетного определения равновесных и неравновесных свойств газов путем использования независимых данных о межмолекулярных силах (потенциалах) взаимодействия [3].

Последующее изложение в основном будет посвящено методам и результатам полуэмпирического и экспериментального определения потенциалов взаимодействия молекул и атомов, входящих в состав практически интересных газовых смесей, а также расчетам на их основе поперечников переноса этих компонент при высоких температурах и в отсутствие ионизации.

1. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЕГО РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕНОСА

Рассмотрим явную связь кинетических коэффициентов с параметрами, характеризующими силы межмолекулярного взаимодействия, возможное влияние как несферичности силовых полей взаимодействия, так и внутренних степеней свободы на коэффициенты переноса.

Типичным для изменения сил межмолекулярного взаимодействия с расстоянием является переход от притяжения на больших расстояниях к силам отталкивания при малых. Область перехода соответствует минимуму потенциальной кривой, глубина которого определяется природой сил взаимодействия. Силы можно разделить на две категории — дальнедействующие и короткодействующие; различие же их природы связано с отсутствием в первом случае и наличием во втором перекрывания электронных облаков.

Для вандерваальсовского взаимодействия типичная глубина минимума $\sim 10^{-2}$ эв, а для короткодействующего химического взаимодействия она — несколько электронвольт. В дальнейшем нас не будет интересовать взаимодействие вандерваальсовского типа, существенное для столкновений в области низких (близких к комнатным) температур.

В кинетической теории [2, 4] получены следующие выражения для коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии однородного одноатомного газа:

$$\eta = \frac{5}{16} \left(\frac{m k T}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{f_{\eta}}{\bar{\Omega}^{(2,2)}}, \quad \lambda = \frac{15}{4} \frac{k}{m} \eta;$$

$$D = \frac{3}{8 \rho} \left(\frac{k T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{f_D}{\bar{\Omega}^{(1,1)}}. \quad (1)$$

Здесь m — атомный вес; k — постоянная Больцмана; $\bar{\Omega}^{(1,1)}$, $\bar{\Omega}^{(2,2)}$ — интегралы столкновений в единицах Å^2 ; T — температура; ρ — плотность; f_{η} , f_D — множители, близкие к единице и дающие поправки к первому приближению. Из приведенных выражений видно, что определяющими величинами являются интегралы столкновений $\bar{\Omega}^{(l,s)}$, зависящие, в свою очередь, только от закона изменения сил межмолекулярного взаимодействия с расстоянием. В частности, для потенциала взаимодействия, аппроксимируемого функцией $V = K/r^n$ (в области отталкивания участок полной потенциальной кривой всегда может быть аппроксимирован такой функцией)

$$\bar{\Omega}^{(l,s)} = \left(\frac{\pi k T}{2\mu} \right) A^{(l)}(n) \left(\frac{K n}{k T} \right)^{2/n} \Gamma \left(s + 2 - \frac{2}{n} \right), \quad (2)$$

где $l, s = 1, 2, \dots$; $\Gamma(x)$ — гамма-функция; μ — приведенная масса, $A^{(l)}(n)$ — численный множитель, зависящий от n и табулированный в [2, 5].

Сложный характер зависимости сил взаимодействия от расстояния делает нетривиальным вопрос об объеме необходимых для проведения практических расчетов сведений об этих силах. Этот вопрос имеет и методическое значение, поскольку, как правило, эксперимент не позволяет перекрывать слишком широкий интервал изменения измеряемой величины.

Для модели жестких сфер радиуса r_0 интеграл столкновения $\bar{\Omega}_{т.с}^{(l,s)}$ имеет вид:

$$\bar{\Omega}^{(l,s)} = 4r_0^2 \left(\frac{\pi k T}{2\mu} \right)^{1/2} (s+1)! \left[\frac{1+2l-(-1)^l}{4l+1} \right]. \quad (3)$$

Приравняв выражения (2) и (3), можно получить величину поперечника $\sigma_{т.с} = \pi r_0^2$, дающего при данной температуре правильное численное значение коэффициентов переноса,

$$\sigma_{т.с} = \frac{(1+l) A^{(l)}(n) (Kn/kT)^{2/n} \pi \Gamma\left(s+2-\frac{2}{n}\right)}{(s+1)! [1+2l-(-1)^l]}. \quad (4)$$

Тогда (при $V = K/r^n$) можно написать выражение

$$\frac{V(r_0)}{kT} = \theta_{ls} = \frac{1}{n} \left\{ \frac{A^{(l)}(n) (1+l) \Gamma\left(s+2-\frac{2}{n}\right)}{(s+1)! [1+2l-(-1)^l]} \right\}^{-n/2}. \quad (5)$$

Вычисления, проделанные в (5), показывают, что θ_{11} , θ_{22} для различных показателей степенного потенциала (n) близки к единице и двум соответственно. Отсюда ясно, что определение коэффициентов переноса в интервале температур ΔT требует знания потенциала взаимодействия в интервале энергий $\Delta V = \theta_{ls} k \Delta T$, поэтому для расчетов в температурном диапазоне $\Delta T = 1000-10000^\circ \text{K}$ необходимо располагать сведениями о потенциале в интервале значений $V(r) = 0,1-2 \text{ эв}$. Ясно, что вандерваальсовское взаимодействие ($V \sim 0,01 \text{ эв}$) практически не даст вклада в высокотемпературные кинетические свойства (хотя для расчетов виральных коэффициентов его учет может оказаться необходимым [6, 7]).

Оценки значений θ для случая немонотонного потенциала с глубоким ($\sim 1 \text{ эв}$) минимумом можно найти в работе [5].

Формулы (1) соответствуют случаю однородного одноатомного газа. Определение кинетических свойств сложных газовых смесей (типа воздуха) на основе известных свойств компонент — весьма трудная задача, которая, однако, при использовании вычислительных машин может быть решена с необходимой для практики точностью.

При практических расчетах на основе простых оценок иногда удается сильно уменьшить число учитываемых компонент. Это хорошо иллюстрируется табл. 1, дающей относительные доли числа столкновений

Таблица 1

Относительная доля столкновений (в %) для компонент диссоциирующего воздуха ($\rho = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$) при различных температурах

$T, ^\circ\text{K}$	N_2-N_2	N_2-O_2	$\text{O}-\text{N}_2$	N_2-NO	$\text{N}-\text{N}_2$	$\text{N}-\text{O}$	$\text{O}-\text{O}$	$\text{N}-\text{N}$	O_2-O_2	$\text{O}-\text{O}_2$, $\text{O}-\text{NO}$
2000	62	32	2,0	—	—	—	—	—	4,0	—
4000	49	13,2	18,0	11	—	—	2,0	—	1,0	4,4
6000	38	6	33,4	5,0	4,5	2,2	9,0	—	—	0,5
8000	16,4	4	22,4	1,3	24	16,5	7,8	8,0	—	—
10000	1,6	—	5,8	—	16	29,6	5,3	41	—	—
12000	—	—	—	—	4	32,6	4,6	58	—	—

для основных компонент диссоциирующего воздуха при различных температурах. Эти значения получены в грубом приближении равенства скоростей и поперечников всех компонент.

Из рассмотрения таблицы видно, что многокомпонентная смесь эффективно «вырождается» и, например, при температурах 2000—3000° К определяющими в переносе являются поперечники столкновений систем N_2-N_2 , N_2-O_2 ; при 3000—6000° К систем N_2-N_2 , $N-N_2$, $O-N_2$, при 6000—8000° К систем N_2-N_2 , $O-N_2$, $N-N_2$, $N-O$; при 8000—10000° К еще существенны столкновения $N-N_2$, тогда как при более высоких температурах важны только столкновения для систем $N-N$, $N-O$. Такое эффективное «упрощение» состава многокомпонентных смесей использовалось при расчетах коэффициентов переноса воздуха [8]. Проблема уменьшения числа необходимых для учета компонент помимо рассмотренного примера встречается еще в одном важном случае. Строго говоря, при рассмотрении столкновений атомов необходимо было принимать во внимание, что взаимодействие такой пары, а следовательно, и поперечник столкновения будет зависеть от относительной ориентации спинов внешних электронов. В частности, для системы атомов $N-N$ число возможных типов взаимодействия (термов) равно четырем, для системы $N-O$ — шести, а системы $O-O$ — восемнадцатью (рис. 1). Таким образом, число компонент смеси, содержащей

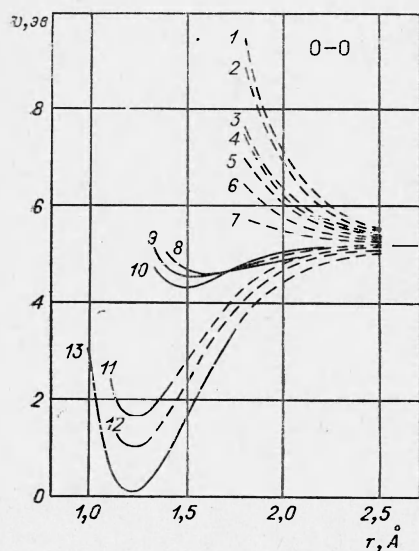


Рис. 1. Потенциальные кривые для системы $O-O$.

- 1 — ${}^5\Pi_u$; 2 — ${}^5\Sigma_g^+$; 3 — ${}^5\Delta_g^5\Sigma_g^+$;
 4 — ${}^1\Sigma_g^+$; 5 — ${}^5\Sigma_u^-$; 6 — ${}^5\Pi_g^3$ ${}^1\Pi_g$ ${}^1\Pi_g$;
 7 — ${}^3\Pi_u^1\Pi_u$; 8 — ${}^1\Sigma_u^-$; 9 — ${}^3\Sigma_u^+$; 10 — ${}^3\Delta_u$;
 11 — ${}^1\Sigma_g^+$; 12 — ${}^1\Delta_g$; 13 — ${}^3\Sigma_g^-$.

атомы с незамкнутыми электронными оболочками, следовало бы считать равным числу возможных термов или поперечников столкновений. Для преодоления возникающих при этом трудностей вычисления коэффициентов переноса в работе [9] предложено характеризовать такие системы средним взвешенным поперечником

$$\bar{\sigma} = \sum_{i=1}^n k_i g_i \sigma_i,$$

где g_i — статистический вес состояния i ; k_i — кратность вырождения терма (для химически неоднородных компонент с близкими значениями молекулярного веса в качестве статистического веса можно взять концентрацию). Поэтому в рассмотренном ранее примере воздуха мы фактически оперировали со средними поперечниками $\bar{\sigma}$. Наконец, если для двух различных систем поперечники столкновения одинаковы, то можно их заменить одной эффективной системой, учтя, если это необходимо, различие приведенных масс и частот столкновений. Такой прием

использовался в [10] при расчетах свойств воздуха на основе полуэмпирического определения потенциалов. Однако такая процедура может считаться оправданной только при достаточной надежности используемых данных о потенциалах взаимодействия.

Проблема переноса в молекулярных газах в отличие от одноатомных характеризуется двумя особенностями. Во-первых, наличие внутренних степеней свободы существенно влияет на перенос энергии, во-вторых, перенос импульса (в значительной мере не зависящий от переноса энергии) оказывается чувствительным к несферичности молекулярных силовых полей. Интегралы столкновений для таких случаев отличаются от соответствующих сферическим системам. Правда, для двухатомных молекул несферичность оказывается малой и поэтому в хорошем приближении можно вычислять интегралы столкновений, принимая молекулы сферическими.

Строгий учет угловой зависимости сил взаимодействия затрудняет аналитическое решение динамической задачи, конечным результатом которого является получение выражений для поперечников переноса. До настоящего времени аналитического решения такой задачи нет. В последнее время, однако, проделаны численные расчеты классических траекторий (углов рассеяния) в полях, описываемых потенциалом вида $V(r, \gamma) = V_0[1 + \alpha P_2(\cos \gamma)]$, где $V_0(r)$ — центральный потенциал типа Ленарда — Джонса; α — параметр несферичности; γ — угол между направлением на атом и осью молекулы. Выбор такой аппроксимации для угловой зависимости представляется оправданным, однако совершенно неопределенной (особенно в случае близкодействующих сил) является величина α . Действительно, имеющиеся квантовомеханические расчеты поверхностей потенциальной энергии систем $\text{H} - \text{H}_2$ [11], $\text{He} - \text{H}_2$ [12], в представляющем интерес для переноса диапазоне обнаружили сильную несферичность в первом и слабую во втором случае. Из результатов этих расчетов также следует, что истинное силовое поле нельзя представлять в виде аддитивной комбинации силовых полей взаимодействия отдельных пар атомов (гантельная модель молекулы). Величина α может рассматриваться в качестве параметра и выбираться пока лишь на основе интуиции. Известной попыткой учета несферичности молекул является феноменологическое представление молекул в виде тел различной формы (овалоиды, сфероцилиндры) и построение строгой кинетической теории для молекул такого вида [2, 12, 14]. Однако из-за невозможности независимого определения геометрических параметров таких молекул полученные результаты к расчетам высокотемпературных свойств пока не применялись.

Результаты численных расчетов траекторий [15] показывают, что для разумных величин параметра α различие траекторий, вычислявшихся с учетом угловой зависимости и с усредненным по углам потенциалом, сказывается только для столкновений, сопровождающихся малыми углами отклонения и не играющих, как известно, значительной роли в процессах переноса. По-видимому, для задач типа переноса использование приближения сферически симметричного потенциала следует считать достаточно обоснованным. Приведенные выше формулы (1) хорошо описывают вязкость и диффузию одноатомных и неполярных многоатомных газов. Для описания теплопроводности многоатомных газов в выражение (1) вводится поправка Эйкена [2]. Учет влияния внутренних степеней в этом случае осуществляется путем учета их вклада в теплоемкость газа, а формула Эйкена имеет вид

$$\frac{\lambda m}{\eta C_v} = f, \quad f = 1 + \frac{9}{4} \frac{R}{C_v}. \quad (6)$$

По мере накопления экспериментальных данных становились очевидными недостатки этого соотношения и неправильная зависимость f

от температуры. Эти недостатки были частично устранены в работе [16], где получено следующее выражение для поправки Эйкена

$$f^{(1)} = \frac{\rho D}{\eta} + \frac{3}{2} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right) \frac{R}{C_v}. \quad (7)$$

Здесь D — коэффициент самодиффузии, появляющийся в результате привлечения диффузионного механизма переноса внутренней энергии. Это выражение, однако, плохо выполняется при низких температурах, хотя и работает при высоких [17].

Наиболее полное, основанное на строгой кинетической теории, рассмотрение этой задачи осуществлено Мэйсоном и Мончиком [18]. Ими получено следующее выражение для модифицированного коэффициента Эйкена

$$f^{(2)} = \frac{\rho D}{\eta} + \frac{3}{2} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right) - \frac{2}{\pi C_v} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right) \sum_k \frac{C_{v_k}}{z_k}, \quad (8)$$

где C_{v_k} — теплоемкость k -й степени свободы, z_k — число столкновений, необходимых для достижения равновесия по этой степени свободы. Величина z_k однозначно связывается с экспериментально измеряемыми величинами времен вращательной и колебательной релаксации. Роль последнего члена в выражении для $f^{(2)}$ существенна при малых значениях z_k , и отсюда основной вклад от колебательных степеней появляется при высоких температурах, когда $z_k \sim 10-100$. В этом случае с ростом температуры z_k уменьшается и соответственно меняется величина λ . Вращательные степени свободы проявляются практически во всем диапазоне температур [19].

Таким образом, на базе использования данных о поперечниках столкновений и временах релаксации (сведения о временах релаксации в значительном объеме получены в экспериментах на ударных трубах [20]) можно решить задачу о переносе тепла в молекулярных газах.

2. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Эффективным и, на первый взгляд, надежным методом определения потенциальных энергий взаимодействия атомов и молекул является так называемый полуэмпирический метод. Этот метод, базирующийся на известной в теории валентности [21] схеме полного спаривания, был усовершенствован и широко использован в цикле работ Вандерслайса и Мэйсона [22], а также в [23, 24]. Вопрос надежности результатов, получаемых этим методом, будет рассмотрен после обсуждения основных идей полуэмпирического метода.

Потенциальная энергия взаимодействия произвольной системы электронов и ядер (равная, по определению, разности полных энергий сложной системы и энергий, составляющих систему атомов на бесконечности) в схеме полного спаривания может быть представлена выражением [21]:

$$V = \sum_{ij} I_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij} - \sum_{ij} I_{ij}. \quad (9)$$

Здесь в Σ_1 производится суммирование обменных интегралов I_{ij} по всем возможным орбиталиям со спаренными спинами, в Σ_2 — по всем возможным орбиталиям с произвольно ориентированными (некоррелированными) спинами и в Σ_3 — по орбиталиям с параллельными спинами электронов.

Другими словами, энергия взаимодействия определяется вкладами (I_{ij}) от каждой пары электронов, участвующих в образовании ковалентной связи, вкладами $\left(-\frac{1}{2}I_{ij}\right)$ от пар, в которых электроны находятся в различных связях (корреляция спинов отсутствует) и, наконец, вкладами $(-I_{ij})$ от каждой пары электронов с параллельными спинами. Обменные интегралы I_{ij} не одинаковы и численно больше тех, которые соответствуют большей степени перекрывания. Таким образом, можно ожидать, что при сближении двух атомов (ось — x выбрана вдоль линии сближения) I_{xx} , соответствующие p_x -электронам окажутся больше I_{yy} , I_{zz} (в силу симметрии $I_{yy} = I_{zz}$).

Основные предположения, используемые при получении и применении соотношения (9), сводятся к следующим:

а) рассматривается единственная схема спаривания, при которой все А.О. связаны попарно;

б) интегралы неортогональности пренебрежимо малы и могут быть опущены;

в) вклады в энергию от связей ионного и полярного типов пренебрежимы;

г) перестановки электронов высшего порядка приводят к появлению пренебрежимо малых обменных интегралов;

д) величина добавки к энергии от кулоновского взаимодействия пренебрежимо мала;

е) обменные интегралы для свободных и связанных в молекулы атомов на «больших» расстояниях одинаковы.

Эти допущения приводят к большой неточности вычисляемых с помощью соотношения (9) энергий взаимодействия. В полуэмпирическом методе и, в частности, в варианте, использованном Вандерслайсом и Мэйсоном, соотношение (9) применялось не для прямых вычислений V , а для установления простых линейных соотношений между потенциалами взаимодействия, соответствующими различным сходящимся к одному пределу электронным состояниям молекул N_2 , O_2 , NO . С помощью этих линейных соотношений и спектроскопических данных для отдельных связанных состояний можно получить сведения об энергиях взаимодействия для остальных состояний. Использование теоретического соотношения (9) и спектроскопических данных и составляет сущность полуэмпирического метода Вандерслайса — Мэйсона.

Проиллюстрируем этот метод на конкретном и наиболее простом примере системы $N-N$.

Взаимодействие двух сближающихся атомов $N [(1s)^2 (2s)^2 (2p_x) \times \times (2p_y) (2p_z)]$ в основном 4S состоянии будет в зависимости от корреляции спинов характеризоваться четырьмя электронными термами ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^5\Sigma_g^+$ и ${}^7\Sigma_u^+$. Эти термы отвечают всем возможным парным комбинациям из шести внешних электронов. Согласно соотношению (9), эти комбинации характеризуются энергией:

первая (все спины в парах антипараллельны) —

$$V\left({}^1\Sigma_g^+\right) = I_{xx} + I_{yy} + I_{zz} = I_{xx} + 2I_{yy}; \quad (10)$$

вторая (в одной из пар — $2p_z$ — электроны — спины параллельны) —

$$V\left(\sum_u^+\right) = I_{xx} + I_{yy} - I_{zz} = I_{xx}; \quad (11)$$

третья (в двух парах спины параллельны) —

$$V\left(\sum_g^+\right) = I_{xx} - I_{yy} - I_{zz} = I_{xx} - 2I_{yy}; \quad (12)$$

четвертая (во всех парах спины параллельны) —

$$V\left(\sum_u^+\right) = -I_{xx} - I_{yy} - I_{zz} = -(I_{xx} + 2I_{yy}). \quad (13)$$

Из (10) — (13) легко получить следующие линейные соотношения

$$V\left(\sum_u^+\right) \approx -V\left(\sum_g^+\right), \quad (14)$$

$$V\left(\sum_u^+\right) \approx \frac{1}{2} \left[V\left(\sum_g^+\right) - V\left(\sum_g^+\right) \right]. \quad (15)$$

Если теперь каким-либо образом окажутся известными V для \sum_g^+ и \sum_u^+ состояний, то остальные находятся из (14) сразу. Но \sum_g^+ — это основное состояние молекулы N_2 , изученное спектроскопически вплоть до колебательного уровня $v=27$ [22].

Однако восстановленная по этим данным потенциальная кривая на $3,5 \text{ эв}$ не доходит до диссоционного предела, и продолжение ее в эту область (определяющую перенос при высоких температурах) должно осуществляться путем той или иной экстраполяции. В случае $N-N$ предпочитают не пользоваться экстраполяцией, а с помощью так называемой модели δ -функции вычисляют потенциал взаимодействия состояния \sum_u^+ [23, 26]. На основе соотношения (14) ход кривой для \sum_g^+ принимается таким же, как и для \sum_u^+ , но с другим знаком. Ход потенциальной кривой состояния \sum_g^+ оценивается из преддиссоциации [27]; особенностью этой потенциальной кривой является подобие ее потенциалу жесткой сферы диаметра $1,4 \text{ \AA}$ и поэтому для вычислений можно ограничиться довольно низкой точностью. Таким образом, зная $V\left(\sum_g^+\right)$ и $V\left(\sum_u^+\right) \approx -V\left(\sum_u^+\right)$ из (15) находим $V\left(\sum_u^+\right)$, тем самым полностью решена задача определения энергий взаимодействия системы $N-N$ на основе полуэмпирического метода. Схема полного спаривания может быть распространена и на случай атомно-молекулярного ($C-AB$) и взаимодействия двух молекул ($AB-CD$) [20, 23]. В этом случае принимают, что энергия взаимодействия системы складывается из энергии взаимодействия между атомами, связанными в различные молекулы. Усредняя полученную таким образом энергию по всем возможным взаимным ориентациям, получим сферически симметричные

потенциалы взаимодействия молекулы и атома или двух молекул.

В случае $N-N_2$ и N_2-N_2 энергия взаимодействия будет определяться вкладами от электронных пар с некоррелированными направлениями спинов, т. е. описываться членами типа $-\frac{1}{2}I_{ij}$ в выражении (9).

Взаимодействие двух атомов N, находящихся в различных молекулах, равно [23]:

$$V(N \dots N) = -\frac{1}{2}(I_{xx} + 2I_{yy}) = \frac{1}{2}V\left(\sum_{ii}^+\right). \quad (16)$$

Аналогично

$$V(N \dots O) = -\frac{1}{3}(2I_{xx} + 4I_{yy}), \quad (17)$$

$$V(O \dots O) = -\frac{1}{9}(8I_{xx} + 16I_{yy}), \quad (18)$$

где множители $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{9}$ появляются вследствие того, что для системы $(N \dots O)$ возможны три, а системы $(O \dots O)$ — девять комбинаций из участвующих в образовании связей внешних электронов¹.

Следовательно, для определения потенциалов взаимодействия в рамках полуэмпирического метода, основанного на схеме полного спаривания, необходимо иметь надежные сведения о потенциальных кривых для нескольких (вообще говоря, двух) отдельных состояний, из которых могут быть найдены остальные. Однако уже в случае относительно простой системы $N-N$ мы столкнулись с неопределенностью хода потенциала состояния \sum_g^+ вблизи предела диссоциации, эта же неопределенность имеет место и для систем $N-O$, $O-O$, для которых из-за невозможности прямого использования схемы полного спаривания появляется дополнительное осложнение. Трудность возникает здесь из-за нечетного числа внешних электронов в случае системы $N-O$, а также из-за необходимости рассматривать так называемые одно- и трехэлектронные связи. Кроме того, большое сродство кислорода к электрону заставляет сомневаться в справедливости допущения в), сделанного выше. Попытки описать системы $N-O$ и $O-O$ в рамках схемы полного спаривания связаны с дополнительными предположениями [28, 29], возможно еще больше снижающими точность получаемых результатов. Следует заметить, что абсолютная точность получаемых результатов вообще не может быть установлена в рамках самого метода и оценивается лишь путем сравнения с независимыми экспериментальными данными.

В этом смысле характерна ситуация, возникшая после работы [23], в которой на основе более последовательного применения полуэмпирического метода и уточненного расчета энергий для отдельных электронных состояний молекул N_2 , O_2 , NO вычислялись межмолекулярные потенциалы систем N_2-N_2 , N_2-O_2 , O_2-O_2 .

Для двух последних систем полученные в [23] результаты значи-

* В работах Вандерслея — Мэйсона выражения $V(N \dots O)$ [28] и $V(O \dots O)$ [29] отличаются от записанных выше, так как не учитываются возможности различных комбинаций.

тельно отличаются (кривые проходят ниже) от соответствующих данных Вандерслайса и Мэйсона [28, 29]. Однако до появления описываемых ниже экспериментальных данных сделать выбор между этими результатами представлялось невозможным. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов определения потенциалов межмолекулярного взаимодействия упомянутых систем однозначно указывает на преимущество работы [23] перед [22]. Это согласие для межмолекулярных потенциалов, к сожалению, еще не позволяет оценить точность вычислений энергий, соответствующих атом-атомным взаимодействиям для различных электронных состояний молекулы. В [23] определение межатомных потенциалов проводилось до величин $\leq 0,2 \text{ эв}$, соответствующих расстояниям сближения $\geq 2,5 \text{ \AA}$; если произвести эти вычисления при меньших расстояниях, то сразу же появляются противоречия. В частности, например, для систем N—O и O—O резонансный параметр λ [23] оказывается не постоянным, а быстро уменьшающимся с расстоянием.

Кроме того, процедура усреднения, используемая для получения атомно-молекулярных и межмолекулярных потенциалов из атом-атомных, может частично компенсировать ошибки определения обменных интегралов I_{xx}, I_{yy} . Действительно, экспериментальные данные для систем N—O₂ и O—N₂ должны при справедливости схемы полного спаривания приводить к одинаковому потенциалу для системы N₂—O₂. Однако отношения экспериментальных значений $V(\text{N}_2\text{—O}_2) = 4 V(\text{N} \dots \text{O})$ к $V(\text{N—O}_2) = 2 V(\text{N} \dots \text{O})$ и $V(\text{O—N}_2) = 2 V(\text{N} \dots \text{O})$, которые для этой схемы должны быть постоянными и почти одинаковыми, не оказываются таковыми. Это позволяет сделать заключение о неполной адекватности схемы спаривания в случае многоцентровой задачи, не исключено, однако, что обменные интегралы, дающие потенциал $V(\text{N} \dots \text{O})$, в этих двух случаях различны. Таким образом, проверка полуэмпирических расчетов межатомных потенциалов еще ждет своего эксперимента.

Рассмотренные дефекты полуэмпирического метода, неопределенность в оценке точности получаемых на его основе результатов, усреднение поперечников, соответствующих взаимодействиям в различных электронных состояниях при расчетах кинетических свойств,— все это приводит к вопросу о целесообразности применения полуэмпирического метода к решению задачи определения кинетических свойств.

Для целого ряда задач теории атомных столкновений необходимо знание закона взаимодействия для фиксированных электронных состояний, и такие сведения сравнительно легко могут быть получены только полуэмпирическим методом. Однако в случае переноса вполне допустимо, по-видимому, отказаться от излишне детального описания, даваемого полуэмпирическим методом. «Избыточность» получаемой информации видна из сравнения конечных результатов вычисления, например, вязкости воздуха [8, 30]. В работе [30] для определения поперечников столкновений использовалась весьма грубая схема, основанная, однако, на разумной физической идее о связи величин поперечников с размерами электронных оболочек. Различие конечных результатов работ [8, 30] не выходит за пределы возможных ошибок полуэмпирического метода. Поэтому идея, использованная в [30], при привлечении более современных данных [31, 32] об эффективных размерах орбит взаимодействующих частиц может сулить значительные возможности в деле практических расчетов свойств газов при высоких температурах. Однако ясно, что и при таком подходе экспериментальное, т. е. прямое определение поперечников столкновений, является единственным способом проверки количественных результатов теоретических вычислений.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Из проведенного (гл. 1) обсуждения следует, что для вычисления кинетических свойств газов при высоких температурах необходимо располагать сведениями о потенциалах взаимодействия в диапазоне энергии $0,1-2$ эв.

Экспериментальное исследование межмолекулярных сил можно провести непосредственно на основе метода молекулярного пучка [33]. Сущность такого эксперимента состоит в изучении вероятности или сечения рассеяния на определенный (известный) угол. В классическом (оправданном, как правило) приближении величина угла отклонения при известной относительной энергии и массе характеризует силу взаимодействия, а абсолютная величина сечения — расстояние сближения. Поэтому картина углового распределения рассеянных частиц содержит в себе информацию, необходимую для решения так называемой обратной задачи — восстановления вида потенциала взаимодействия по данным рассеяния.

Для исследования межмолекулярных сил в упомянутом выше диапазоне энергий методически наиболее удобным оказывается изучение рассеяния быстрых пучков [34]. В этом случае легко осуществлять регистрацию пучков и контролировать энергии столкновения даже при использовании в качестве мишени газа с максвелловским распределением скоростей.

Схема применяемой установки, подробно описанной в [35], представлена на рис. 2. Ионизация молекул осуществляется путем электрон-

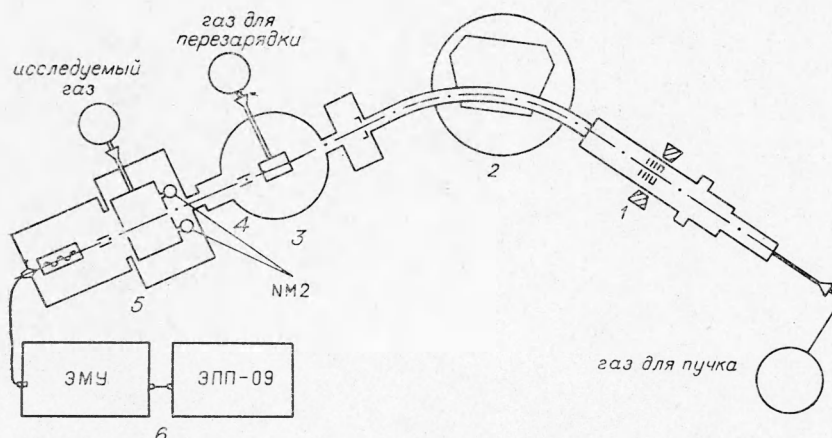


Рис. 2. Схема установки.

1 — источник для получения ионного пучка фиксированной энергии; 2 — магнитный анализатор, выделяющий пучок ионов фиксированной массы; 3 — камера преобразования ионного пучка в нейтральный посредством перезарядки; 4 — отклоняющий конденсатор для разделения неперезарядившихся ионов и нейтральной компоненты; 5 — камера рассеяния; 6 — подвижной приемник и система регистрации начального и рассеянного пучков (регистрация по вторичной эмиссии).

ной бомбардировки газа, напускаемого в ионный источник; для получения пучков атомов используется явление диссоциативной ионизации. Описанная конструкция [35] (в работе [36] использовалась иная конструкция) позволяет получать пучки практически любых молекул атомов и радикалов с плавным изменением их энергии в диапазоне от 600 до 4000 эв. На установке можно измерять как эффективные полные сечения

(по ослаблению исходного пучка за счет рассеяния в мишени на все углы, большие апертурного), так и дифференциальные (по угловому распределению частиц) сечения рассеяния. Диапазон измеряемых на установке лабораторных углов рассеяния ограничен $\sim 4^\circ$; измеренные эффективные полные сечения соответствуют апертурным углам порядка 10^{-3} рад. Таким образом, при измерениях полных сечений реализуется так называемый случай рассеяния на малые углы, теорию которого следует кратко рассмотреть, тем более, что явная связь параметров потенциала и углов рассеяния наиболее просто получается именно в этом случае.

Специфической особенностью траектории при рассеянии частицы на малый угол является практическое совпадение величин прицельного расстояния и расстояния наибольшего сближения. Действительно, прицельное расстояние по определению — это расстояние наибольшего сближения при отсутствии взаимодействия, а в условиях рассеяния на малые углы взаимодействие может рассматриваться как очень слабое возмущение. Эта специфичность позволяет в классическом приближении получить из значения эффективного полного сечения рассеяния ($Q = \pi b^2$) непосредственно величину r_0 ($\pi b^2 \approx \pi r_0^2$) — расстояние наибольшего сближения.

Вывод соотношения, связывающего угол отклонения θ с прицельным расстоянием, известен [37], и не воспроизводя его, дадим выражение

$$\theta(b, E) = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\left[1 - \frac{V(r)}{E} - \frac{b^2}{r^2}\right]^{1/2}}, \quad (19)$$

где μ — приведенная масса; V — скорость относительного движения в $\mu v^2/2 = E$.

Интеграл в правой части может быть взят только для потенциалов специального вида [38]. В частности, при $V = K/r^n$ и $V/E \ll 1$ приходят к следующему соотношению [39]:

$$\theta = \frac{K C(n)}{E b^n}, \quad (20)$$

где $C(n) = \sqrt{\pi} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) / \Gamma(n/2)$. Если вспомнить, что по определению $Q = \pi b^2$, то

$$Q(\theta, E) = \pi \left(\frac{K C(n)}{E \theta} \right)^{\frac{2}{n}}. \quad (21)$$

Проведенное рассуждение относилось к отдельной траектории или к набору бесконечно близких траекторий. В реальном эксперименте пучок имеет конечные размеры (ширину и высоту), конечные размеры и области рассеяния. Поэтому для получения выражения, описывающего сечение, измеряемое в эксперименте, следует усреднить величину Q в (21). В выражении (21) от геометрических условий зависит лишь величина θ . Таким образом,

$$\overline{Q(\theta, E)} = \pi \left[\frac{K C(n)}{E} \right]^{\frac{2}{n}} \overline{\theta^{-2/n}}.$$

Величина $\overline{\theta}^{-2/n}$ характеризует так называемую эффективную апертуру. Подробный анализ [40] позволяет получить сравнительно простое выражение для ее практических вычислений. Следует заметить, что этот анализ сделан в предположении, что потенциал $V = K/r^n$ с постоянными K и n справедлив для всех возможных при данной геометрии углов рассеяния. Выражения для $\overline{\theta}^{-2/n}$, полученные для потенциалов другого вида, имеются в работе [36].

Как находится величина \overline{Q} в опытах? Обычный закон поглощения при прохождении пучка в «тонкой» мишени имеет вид:

$$I = I_0 \exp(-\rho \overline{Q} x), \quad (22)$$

где I , I_0 — интенсивности прошедшего и падающего пучков; ρ — плотность мишени; \overline{Q} — сечение рассеяния на углы, большие углов эффективной апертуры, x — длина пути рассеяния. Измеряя ослабление пучка фиксированной энергии E при прохождении мишени известной плотности ρ , можно найти \overline{Q} и, таким образом, зависимость \overline{Q} от E . Из выражения (21) видно, что в двойном логарифмическом масштабе зависимости \overline{Q} от E соответствует прямая с наклоном $-2/n$. Отсюда легко найти n , которое позволяет вычислить $\overline{\theta}^{-2/n}$, а по ней и величину K .

Аппроксимация потенциала взаимодействия функцией $V = K/r^n$ с постоянными значениями K и n не может, очевидно, считаться справедливой в любом интервале расстояний сближения. Однако данные эксперимента однозначно указывают границы оправданного использования значений K и n . Действительно, эти значения оправданы в пределах линейного участка зависимости \overline{Q} от E , протяженность участка определяется расстояниями $r_{\min} = [Q(E_{\max})/\pi]^{1/2}$, $r_{\max} = [Q(E_{\min})/\pi]^{1/2}$.

Эквивалентный диапазон температур легко получить из условий $kT_{\max} \approx V(r_{\min})$, $kT_{\min} \approx V(r_{\max})$. Перейдем теперь к рассмотрению экспериментальных данных, полученных таким методом (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что разброс точек, каждая из которых является средней из не менее десяти измерений, весьма невелик (1–2%). Абсолютная точность измерений $\overline{Q}(E)$ определяется в основном неточностью измерений давления газа в мишени и оценивается величиной, не превышающей $\pm 8\%$. Линейные участки зависимости $\lg \overline{Q}$ от $\lg E$ (см. рис. 3) позволяют описанным выше методом найти параметры потенциала вида $V = K/r^n$ и диапазон применимости этих параметров. Соответствующие значения [41–43] для систем, включающих атомы H, N, O, He, Ar и молекулы H_2 , N_2 , O_2 , сведены в табл. 2; ссылки на работы, в которых изучались другие системы, можно найти в [3].

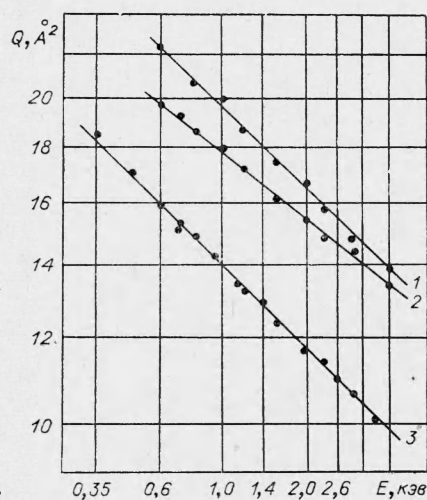


Рис. 3. Типичные экспериментальные зависимости $\lg \overline{Q}$ от $\lg E$ для систем: 1 — N_2 -Ar; 2 — O_2 -Ar; 3 — O-Ar.

Таблица 2

Параметры K и n потенциалов взаимодействия для исследованных систем

Система	$K, \text{эв. \AA}^n$	n	Диапазон применимости	
			по расстояниям \AA	по температурам, $^{\circ}\text{K}$
O—N ₂	22,5	5	2,48—2,00	2000—7000
H—H ₂	0,905	5,15	1,243—1,003	2000—6000
O—O ₂	13,25	4,4	2,455—2,08	2500—5000
N—O ₂	362	8,3	2,49—1,84	1850—23000
N—N ₂	76,6	6,31	2,54—1,76	2200—22000
H—N ₂	34	6,9	1,81—1,46	6000—29000
H—O ₂	17,4	6,53	1,84—1,46	3400—15000
H—He	1,13	2,7	1,37—0,792	4000—25000
He—He	4,33	5,86	1,53—1,10	3800—25000
H ₂ —He	5	3,8	1,89—1,15	4000—25000
H ₂ —N ₂	14,1	5,87	1,95—1,34	3900—25000
O—Ar	238,5	8,09	2,4—1,78	2000—23000
O ₂ —Ar	5000	9,9	2,63—2,15	3300—25000
N ₂ —Ar	1050	8,16	2,67—2,12	3600—25000
O ₂ —O ₂	249	6,45	2,75—2,05	3700—25000
O ₂ —N ₂	353	7,0	2,68—2,08	3600—25000
N ₂ —N ₂	588	7,5	2,72—2,18	3600—25000
N ₂ —N ₂	550	7,4	3,05—2,34	1500—10000
O ₂ —N ₂	330	6,8	3,05—2,34	1500—10000
O ₂ —O ₂	240	6,3	3,15—2,34	1500—10000

Как отмечалось выше, линейность экспериментальной зависимости $\lg \bar{Q}$ от $\lg E$ может рассматриваться в качестве подтверждения правильности выбранной аппроксимации потенциала функцией $V = K/r^n$. В этом смысле интерес могут иметь отчетливо наблюдавшиеся в работе [43] изломы экспериментальных зависимостей. Эти выбросы и изломы, несомненно, отражают резкие изменения характера, а точнее, величины

сил взаимодействия вблизи расстояний $r = (\bar{Q}/\pi)^{1/2}$, соответствующих расстоянию наибольшего сближения в точке излома. Для систем, способных к образованию химической связи, эти изменения не являются совсем неожиданными; кроме того, в процессе взаимодействия вероятны неадиабатические переходы в другие электронные состояния. Расшифровка этих особенностей, выходящая за рамки рассматриваемых здесь вопросов, частично сделана в [43]. В связи с проблемой переноса следует заметить следующее. Если в газе при высоких температурах часть столкновений сопровождается неупругими процессами, то при практических расчетах кинетических свойств необходимо будет знать, какова относительная доля таких неупругих столкновений. Применение метода рассеяния молекулярного пучка помимо сведений о силах взаимодействия позволяет получить информацию и о сечениях неупругих процессов. В частности, в работе [43] особенности кривой рассеяния для системы O—N₂ были интерпретированы на основе соображений об образовании молекул N₂O.

Данные табл. 2 позволяют провести вычисления интегралов столкновений $\bar{Q}^{(1,1)}$, $\bar{Q}^{(2,2)}$ [44], определяющих перенос для отдельных компонент. Имея в виду большое разнообразие составов реагирующих смесей, представление данных о переносе в виде таблиц значений $\bar{Q}^{(l,s)}$ для отдельных компонент следует, по-видимому, считать наиболее удобным. Значения $\bar{Q}^{(1,1)}$, $\bar{Q}^{(2,2)}$ сведены в табл. 3 и 4 и могут сравниваться с

Таблица 3

Интегралы столкновений $\bar{\Omega}^{(1,1)}$

Температура, К	He-He	He-H ₂	O-Ar	O ₂ -Ar	N ₂ -Ar	H-He	H-H ₂	N ₂ -N ₂	N-H-O ₂	O ₂ -O ₂	O-N ₂	O-O ₂	N-N ₂	H ₂ -H ₂
2000	2,500	4,625	5,172	6,932	8,765	3,305	1,780	7,600	7,693	8,199	5,734	5,774	5,808	3,740
3000	2,177	3,742	4,686	6,395	7,914	2,444	1,460	6,804	6,849	7,212	4,87	4,798	5,108	3,258
4000	1,977	3,214	4,362	6,039	7,391	1,978	1,270	6,293	6,304	6,543	4,342	4,218	4,670	2,960
5000	1,832	2,858	4,126	5,765	6,995	1,676	1,141	5,927	5,911	6,144	3,976	3,804	4,348	2,744
6000	1,722	2,595	3,942	5,557	6,691	1,463	1,046	5,646	5,597	5,809	3,694	3,510	4,104	2,578
7000	1,633	2,394	3,798	5,392	6,438	1,307	0,971	5,416	5,354	5,534	3,472	3,268	3,902	2,444
8000	1,560	2,234	3,670	5,245	6,233	1,184	0,910	5,220	5,147	5,305	3,292	3,078	3,747	2,336
9000	1,496	2,099	3,570	5,126	6,049	1,084	0,862	5,055	4,984	5,112	3,144	2,912	3,608	2,244
10000	1,449	1,982	3,554	5,009	5,898	1,003	0,818	4,918	4,832	4,945	3,016	2,780	3,486	2,164

Физика горения и взрыва № 2

Таблица 4

Интегралы столкновений $\bar{\Omega}^{(2,2)}$

Температура, К	N ₂ -N ₂	N ₂ -O ₂	O ₂ -O ₂	O-N ₂	O-O ₂	N-N ₂	H ₂ -H ₂	He-He	He-H ₂	O-Ar	O ₂ -Ar	N ₂ -Ar	H-He	H-He
2000	9,140	9,333	10,048	7,258	7,398	7,132	4,634	3,098	5,954	6,187	8,241	9,112	4,298	2,302
3000	8,182	8,309	8,844	6,161	6,149	6,274	4,033	2,698	4,816	5,605	7,603	8,230	3,179	1,887
4000	7,567	7,636	8,084	6,493	5,404	5,735	3,664	2,450	4,137	5,218	7,180	7,683	2,572	1,644
5000	7,128	7,171	7,533	5,031	4,874	5,340	3,396	2,270	3,679	4,937	6,854	7,272	2,179	1,475
6000	6,790	6,790	7,123	4,674	4,497	5,041	3,192	2,133	3,340	4,716	6,606	6,956	1,902	1,351
7000	6,513	6,500	6,785	4,393	4,187	4,792	3,027	2,024	3,081	4,545	6,411	6,692	1,700	1,256
8000	6,278	6,243	6,505	4,166	3,944	4,597	2,890	1,932	2,875	4,390	6,236	6,480	1,539	1,177
9000	6,079	6,000	6,269	3,978	3,732	4,432	2,779	1,854	2,703	4,270	6,094	6,288	1,410	1,114
10000	5,915	5,855	6,063	3,816	3,564	4,281	2,679	1,796	2,551	4,252	5,956	6,131	1,305	1,057

данными расчетов [45, 46], использовавших полуэмпирические потенциалы взаимодействия. Для воздуха и водорода значения, полученные на основании экспериментальных данных, оказываются на 20—40% ниже данных, основанных на полуэмпирических расчетах. Систематическое расхождение значений $\Omega^{(l, s)}$ по основным компонентам позволяет, по видимому, сделать оценку точности вычислений вязкости воздуха, проведенных в [8]. Если считать, что для систем, не исследовавшихся в настоящей работе (N—N, N—O и O—O), отмеченное расхождение также имеет место, то вязкость воздуха в условиях химического равновесия окажется примерно на 20% выше значений, полученных в [8]; расхождение с данными [30] соответственно несколько больше. Данные табл. 3, 4 могут использоваться и в случае неравновесных условий. В табл. 2 включены также полученные на основе экспериментальных данных значения $V(r)$ для систем N—O₂, N—N₂, N—H₂, N—He, представляющих определенный интерес для некоторых задач горения и детонации. Данные по системам He—He, He—H₂ и т. п. можно найти в работе авторов [47].

В заключение отметим, что простота интерпретации данных, их высокая точность делают метод упругого рассеяния весьма удобным для получения сведений, необходимых для определения кинетических свойств газов при высоких температурах. Этот метод позволит получить данные о поперечниках переноса для играющих большую роль в процессах горения систем, включающих радикалы и промежуточные продукты реакций.

Поступила в редакцию
19/1 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Amdur, J. Ross. *Combustion and Flame*, 1958, 2, 412.
2. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
3. В. Б. Леонас, Е. В. Самуйлов. *Теплофизика высоких температур*, 1966, 4, 710.
4. M. A. Eliason, D. E. Stogrin, J. O. Hirschfelder. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1956, 42, 546.
5. J. O. Hirschfelder, M. A. Eliason. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1957, 67, 451.
6. I. Amdur, E. A. Mason. *Phys. Fluids*, 1958, 1, 370.
7. J. H. Dymond, M. Rigby, E. B. Smith. *Phys. Fluids*, 1966, 9, 1222.
8. W. L. Bade, E. A. Mason, K. S. Yun. *ARS Journ.*, 1961, 31, 1151.
9. E. A. Mason, J. T. Vanderslice. *Phys. Fluids*, 1959, 2, 688.
10. E. A. Mason, K. S. Yun, S. Weisman. *Phys. Fluids*, 1962, 5, 676.
11. M. Karplus, R. N. Porter. *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 1105.
12. M. Krauss, F. N. Mies. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 2703.
13. C. F. Curtiss, Ch. Muckenfuss. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 1619; 1958, 29, 1257.
14. Ю. Каган, А. М. Афанасьев. *ЖЭТФ*, 1961, 41, 1536.
15. R. J. Ross, D. R. Herschbach. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 3530.
16. J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 282.
17. P. Chou, C. J. G. Raw. *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 1413.
18. E. A. Mason, L. Monchick. *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 1622.
19. H. Zink, A. van Itterbeek, T. K. Bose. *Phys. Rev. Letters*, 1965, 16, 34.
20. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов, С. А. Лосев. *Релаксационные процессы в ударных волнах*. М., Изд-во «Наука», 1966.
21. Ч. Коулсон. *Валентность*. М., Изд-во «Мир», 1965.
22. E. A. Mason, J. T. Vanderslice. *Rev. Mod. Phys.*, 1960, 32, 417.
23. W. E. Meador. *NASA — Techn. Rep. R-68*, 1960.
24. Е. В. Самуйлов, Н. В. Воскресенская. *Теплофизика высоких температур*, 1965, 3, 696.
25. F. R. Gilmore. *J.Q.S.R.T.*, 1965, 5, 369.

26. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, E. R. Lippincott. J. Chem. Phys., 1959, 30, 129.
27. P. K. Carroll. J. Chem. Phys., 1962, 37, 805.
28. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch. J. Chem. Phys., 1959, 31, 738.
29. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch. J. Chem. Phys., 1960, 32, 515.
30. Е. В. Ступоченко и др. В сб. «Физическая газодинамика». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 39.
31. J. C. Slater. J. Chem. Phys., 1964, 41, 3199.
32. T. Waber, Don T. Cromer. J. Chem. Phys., 1965, 42, 4116.
33. В. Б. Леонас. УФН, 1964, 82, 287.
34. I. Amdur, J. E. Jordan. Advances Chem. Phys., 1966, 10, 29.
35. А. Б. Камнев, В. А. Попов, В. Б. Леонас. ПТЭ, 1966, 2, 182.
36. J. E. Jordan, I. Amdur. J. Chem. Phys., 1967, 46, 165.
37. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Механика. М., 1958.
38. Г. Голдштейн. Классическая механика. ИЛ, 1959.
39. Э. Мейсон, Дж. Вандерслайс. В сб. «Атомные и молекулярные процессы», под ред. Д. Бейтса, М., Изд-во «Мир», 1964, стр. 574.
40. Ю. Н. Беляев. Канд. дисс., МГУ, 1966.
41. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас. ЖТФ, 1966, 36, 353.
42. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас. Докл. АН СССР, 1966, 170, 1039.
43. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас. ЖЭТФ (письма в редакцию), 1966, 4, 134.
44. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас. Теплофизика высоких температур, 1967, 5.
45. K. S. Yun, E. A. Mason. Phys. Fluids, 1962, 5, 380.
46. J. T. Vanderslice, S. Weisman, E. A. Mason, R. J. Fallon. Phys. Fluids, 1962, 5, 155.
47. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас. Теплофизика высоких температур, 1967, 5.