

## ЛИТЕРАТУРА

1. Райзер Ю. П. Нагревание газа под действием мощного светового импульса.— ЖЭТФ, 1965, т. 48, № 5, с. 1508—1519.
2. Райзер Ю. П. Лазерная искра и распространение разрядов. М., «Наука», 1974.
3. Бергельсон В. И., Лосева Т. В., Немчинов И. В., Орлова Т. И. Распространение плоских сверхзвуковых радиационных волн.— «Физика плазмы», 1975, т. 1, № 6.
4. Маркелова Л. П., Немчинов И. В., Шубадеева Л. П. Остывание нагретой области, образованной при пробое воздуха излучением ОКГ.— ПМТФ, 1973, № 2.
5. Кузнецов И. М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. М., «Машиностроение», 1965.
6. Авилова И. В., Биберман Л. М., Воробьев В. С., Замалин В. М., Кобзев Г. А., Лагарьков А. Н., Мнацаканян А. Х., Норман Г. Э. Оптические свойства воздуха. М., «Наука», 1970.
7. Басов Н. Г., Крохин О. Н., Склизов Г. В., Федотов С. И., Шиканов А. С. Мощная лазерная установка и исследование эффективности высокотемпературного нагрева плазмы.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, № 1, с. 203—212.

УДК 539.196.198

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНДЕНСАЦИИ  
ПЕРЕСЫЩЕННОГО ГАЗА

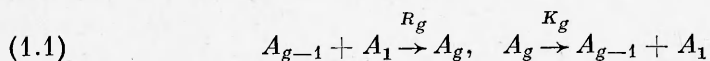
В. К. Конохов, В. Н. Файзулаев

(Москва)

В последние годы усилился интерес к исследованию микроскопической картины фазового перехода в пересыщенном газе [1—3]. Это обусловлено тем, что в ряде случаев (конденсация газа в сверхзвуковых соплах ракетных двигателей и газодинамических лазеров, в аэродинамических трубах) роль начальной стадии зародышеобразования оказывается определяющей для процесса конденсации пересыщенного газа. Теоретически кинетика этой стадии зародышеобразования мало изучена. Постановка и решение задач, связанных с исследованием кинетики конденсации, не выходили существенно за рамки классической капельно-жидкостной теории зародышеобразования [4], основы которой были заложены в работах [5—7]. Так, в [8—11] при анализе нестационарного процесса конденсации использовалось макроскопическое описание кинетики образования и развала зародышей, которое непригодно для частиц небольших размеров. Наиболее полно в настоящее время разработана статистическая методика расчета равновесных концентраций зародышей в пересыщенном газе [12—14]. Однако в рамках классической теории [4] она не может быть использована для анализа начальной стадии зародышеобразования.

Цель данной работы — разработка кинетической модели зародышеобразования с учетом особенностей протекания процессов ассоциации и диссоциации комплексов малых размеров [15].

1. В основе классической теории лежит предположение о возможности термодинамического описания состояния гетерогенной системы, состоящей из молекул пересыщенного газа и зародышей жидкой фазы. Предполагается, что зародыши, присутствующие в небольшой концентрации в газе, находятся в тепловом равновесии с ним, а скорости процессов



образования зародышей  $R_g$  и их развала  $K_g$  удовлетворяют соотношению

$$(1.2) \quad N_{g-1}R_g = N_gK_g, \quad N_g = N_1^0 \exp(-\Delta\Phi(g)/T),$$

которое выражает принцип детального равновесия для устойчивой гетерогенной системы, где  $N_g$ ,  $\Delta\Phi(g)$  — равновесная концентрация и свободная энергия образования зародыша  $A_g$  из  $g$  молекул  $A_1$  при степени пересыщения газа  $S = N_1/N_1^0$ ,  $N_1^0$  — концентрация молекул насыщенного газа при температуре  $T$ . Взаимные превращения зародышей в процессах (1.1) сопровождаются изменением их внутренней энергии  $\varepsilon$ , которое определяется величиной энергии связи (ассоциации)  $U_g$  одной молекулы в комплексе  $A_g$ . Термодинамическое равновесие в гетерогенной системе газ — зародыши реализуется лишь в том случае, когда процессы (1.1) протекают медленно по сравнению с процессом теплообмена зародышей с газовым термостатом  $R_g, K_g \ll Z_g^V$ , где  $Z_g^V = \alpha_V Z_g$ ,  $Z_g$  — частота столкновений зародыша с молекулами газа;  $\alpha_V$  — коэффициент аккомодации, характеризующий эффективность обмена энергией между ними.

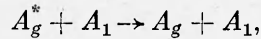
Это обстоятельство обычно упускается, когда считается [8—11], что рост зародышей при ассоциации происходит так же быстро, как и рост макроскопических частиц при конденсации молекул газа на их поверхности  $R_g = \alpha_a Z_g$ ,  $\alpha_a$  — коэффициент прилипания молекул к поверхности макроскопического жидкого или твердого тела [16]. Такое определение скорости роста  $R_g$  в общем случае противоречит предположению теории [4] о термическом равновесии зародышей с газом. Действительно, из соотношения (1.2) для зародыша, моделируемого сферической каплей жидкости с энергией поверхностного натяжения  $\mu g^{2/3}$  и  $\Delta\Phi(g) = -gT \ln S + \mu g^{2/3}$ , следует, что скорость испарения небольших частиц  $A_g$  докритических размеров [4]  $K_g = \bar{v}_g \exp[(g^{-1/3} - g_*^{-1/3}) 2\mu/3T]$  может быть существенно больше скорости их роста  $K_g \gg R_g$ , где  $g_* = (2\mu/3T \ln S)^3$  — критический размер зародыша, соответствующий максимуму свободной энергии. Если принять  $\alpha_a \sim \alpha_V \sim 1$ , то окажется, что все частицы таких размеров должны были бы испаряться быстрее, чем происходит их столкновения с молекулами газа, и, следовательно, не могли бы находиться в тепловом равновесии с ним. Этот ошибочный вывод сделан в результате применения для частиц всех размеров модели [4], в которой предполагается, что зародыш по отношению к испарению или конденсации молекул ведет себя как термостат макроскопических размеров. Для частиц малых размеров, равновесный запас внутренней энергии которых невелик, такой подход непригоден, для них роль термостата играют молекулы газа. Кинетика образования и развала частиц малых размеров определяется протеканием элементарных процессов в газе и может существенно отличаться от той, что рассматривается в классической теории.

2. Рассмотрим кинетическую модель начальной стадии комплексообразования в пересыщенном газе. Будем трактовать процессы (1.1) как химические реакции, протекающие через промежуточный нестабильный (способный к спонтанному распаду) комплекс  $A_g^*$ . В случае реакции ассоциации он образуется в результате прилипания молекулы к стабильному (неспособному к спонтанному распаду) комплексу  $A_{g-1}$

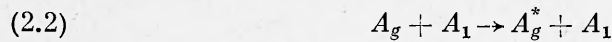


когда тепловая энергия  $E$  и энергия ассоциации  $U_g$  конденсирующейся молекулы полностью переходят в энергию  $\varepsilon$  внутренних степеней свободы комплекса  $A_g^*$  и последний оказывается поэтому в перевозбужденном состоянии  $\varepsilon \geq U_g$ . Если за время жизни  $\tau_g^*$  в перевозбужденном состоянии, которое определяется вероятностью разрыва какой-либо межмолекулярной связи, нестабильный комплекс испытывает дезактивирующее

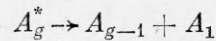
столкновение с молекулой газа



то он превращается в стабильный комплекс  $A_g$ , являющийся конечным продуктом реакции ассоциации (1.1). Аналогично протекает и реакция диссоциации (1.1) стабильных комплексов. Вначале в процессе активирующих столкновений с молекулами газа



происходит возбуждение стабильного комплекса  $A_g$  в состояние  $A_g^*$  с энергией  $\varepsilon \geq U_g$ , а затем — спонтанный распад



с образованием конечного продукта реакции  $A_{g-1}$ . В этой модели скорости роста зародышей малых размеров ставится в соответствие скорость ассоциации стабильных комплексов, а скорости испарения — скорость их столкновительной диссоциации.

3. Наиболее просто расчет скоростей ассоциации и диссоциации стабильных комплексов можно провести, используя известное из теории мономолекулярных реакций [17] приближение механизма сильных столкновений. Обозначим через  $k_g(\varepsilon)$  скорость спонтанного распада нестабильного комплекса  $A_g^*$  с энергией возбуждения межмолекулярных колебаний  $\varepsilon \geq U_g$  (при  $\varepsilon < U_g$ ,  $k_g(\varepsilon) = 0$ ), а через  $f'_g(\varepsilon)$ ,  $f''_g(\varepsilon)$  — неравновесные функции распределения по энергии нестабильных комплексов, образующихся в процессах столкновительной активации (2.2) и прилипания (2.1) соответственно. Возможность разбиения нестабильных частиц по группам, каждая из которых характеризуется своей функцией распределения, обусловлена тем, что рождающиеся в газовом термостате возбужденные комплексы между собой не взаимодействуют.

Для статистической модели распада нестабильных комплексов, моделируемых системой  $s_g$  гармонических осцилляторов одинаковой частоты  $\nu_g$ , выражение для  $k_g(\varepsilon)$  имеет вид [17]

$$k_g(n) = \nu_g \Omega_g(n - n_U) / \Omega_g(n), \quad \Omega_g(n) = (n + s_g - 1)! / n!(s_g - 1)!, \\ n_U = U_g / h\nu_g,$$

где  $\Omega_g(n)$  — кратность вырождения уровня энергии  $\varepsilon = nh\nu_g$  колебательной системы. Константа спонтанного распада  $k_g(n)$  получена в предположении случайного характера перераспределения энергии по колебательным степеням свободы комплекса. Она интерпретируется как вероятность флуктуации, при которой на осцилляторе, имитирующем диссоциирующую связь, сосредоточится энергия, превышающая энергию ассоциации. При квазистационарном описании реакций (1.1) скорости столкновительной диссоциации  $K_g$  и ассоциации  $R_g$  стабильных комплексов  $A_g$  определяются следующим образом:

$$(3.1) \quad K_g = \sum_{n=n_U}^{\infty} f'_g(n) k_g(n), \quad R_g = \sum_{n=n_U}^{\infty} f''_g(n) Z_g^{\vee}.$$

В приближении механизма сильных столкновений

$$(3.2) \quad f'_g(n) = f_g^0(n) Z_g^{\vee} / (Z_g^{\vee} + k_g(n)),$$

где  $Z_g^{\vee}$  — частота дезактивирующих столкновений;  $f_g^0(n)$  — равновесная

функция распределения комплексов по энергии. Из принципа детального равновесия следует

$$(3.3) \quad N_{g-1} f_g''(n) Z_g^\vee = N_g f_g'(n) k_g(n).$$

С учетом (3.2), (3.3) подстановка выражений для  $k_g(n)$  и равновесной функции распределения

$$f_g^0(n) = \Omega_g(n) \exp(-\theta n) / F_g, \quad F_g = (1 - \exp(-\theta))^{-s_g}, \quad \theta = \hbar \nu_g / T$$

в (3.1) приводит к формуле для приведенной скорости реакций [17]

$$(3.4) \quad \varphi_g = \frac{1}{F_g} \sum_{n=0}^{\infty} \Omega_g(n) \exp(-\theta n) [1 + \nu_g \Omega_g(n) / Z_g^\vee \Omega_g(n + n_U)]^{-1}.$$

Предельным значениям скоростей диссоциации  $K_g = \bar{K}_g^\infty \varphi_g$  и ассоциации  $R_g = \bar{R}_g^\infty \varphi_g$  стабильных комплексов соответствуют величины  $K_g^\infty = \nu_g \exp(-\theta n_U)$ ,  $R_g^\infty = \alpha_{g-1}^\infty Z_{g-1}$ , которые реализуются в случае  $\langle \tau_g^* \rangle Z_g^\vee \gg 1$ , где  $\langle \tau_g^* \rangle = \delta_g^0 / K_g^\infty$  — среднее время жизни,  $\delta_g^0 = \sum_{n=n_U}^{\infty} f_g^0(n)$  —

равновесная доля нестабильных частиц в газе. В термически равновесных условиях между величиной коэффициента прилипания молекул к комплексам  $\alpha_{g-1}^\infty$  и частотным фактором  $\nu_g$  существует связь, определяемая соотношением (1.2). Если  $\langle \tau_g^* \rangle Z_g^\vee \ll 1$ , то скорости реакций, согласно (3.4), оказываются значительно ниже своих предельных значений  $\varphi_g = \langle \tau_g^* \rangle Z_g^\vee$  и существенно зависят от размера частиц. При  $Z_g^\vee / K_g^\infty \geq 1$  этот случай возможен лишь для частиц малых размеров  $g \leq g_0$ ,  $s_{g_0} \simeq n_U (\exp(\theta) - 1) / 3$ , равновесный запас колебательной энергии которых невелик. Диссоциация таких комплексов следует кинетическому закону второго, а ассоциация — третьего порядка реакции.

4. Выясним, каким образом проявляются особенности протекания реакций (1.1) на кинетике процесса конденсации и на распределении частиц по энергии в гетерогенной системе пересыщенного газа. Ограничимся анализом уравнений для концентраций  $c_g$  частиц докритических  $g < g_*$  и сверхкритических  $g > g_*$  размеров

$$dc_g/dt = I_g - I_{g+1}, \quad I_g = c_{g-1} R_g - c_g K_g, \quad 2 \leq g \leq G$$

в стационарном приближении. Предполагается, что частицы сверхкритических размеров больше некоторой величины  $G$  удаляются из гетерогенной системы  $c_{G+1} = 0$  и заменяются эквивалентным числом молекул газа. Критическим  $g_*$  считается минимальный размер зародышей, способных к систематическому росту  $g > g_*$ ,  $R_g > K_g$  в пересыщенном газе. В области  $g < g_*$ , где  $R_g < K_g$ , стационарное распределение концентраций зародышей по размерам близко к равновесному  $c_g \simeq N_g$ , так как определяется преимущественно балансом частиц в реакциях ассоциации и диссоциации  $A_{g-1} \rightleftharpoons A_g$ , скорости которых в термически равновесном газе связаны между собой принципом детального равновесия (1.2). С помощью соотношения  $I_g = I_{g+1} = I_0$  это распределение можно представить в виде

$$(4.1) \quad c_g = N_g - \sum_{m=1}^{g-1} C_m \prod_{j=m+1}^g R_j / K_j, \quad N_g = N_1 \prod_{j=2}^g R_j / K_j, \quad C_m = I_0 / R_{m+1},$$

где  $I_0 = r_G = \left( \sum_{j=1}^G 1/N_j R_{j+1} \right)^{-1}$  — стационарная скорость конденсации пересыщенного газа, или скорость образования ядер конденсации  $A_G$  [6].

Кинетика начальной стадии комплексообразования существенна для процесса конденсации лишь в тот период времени, пока устанавливается стационарное распределение зародышей по размерам. Длительность этого

периода [11]  $\tau_L = \sum_{g=2}^{g_*} c_g/r_g$ , определяет задержку процесса конденсации пересыщенного газа  $I(t) \approx I_0 \exp(-\tau_L/t)$  [8]. Поскольку реакции с участием докритических частиц малых размеров ( $g \leq g_0$ ) протекают медленно, то задержка процесса конденсации на начальной стадии комплексообразования может быть весьма значительной.

Оценка показывает, что для пересыщенных паров воды  $S = 60$ ,  $T = 240$  К ( $g_0 = 4$ ,  $g_* = 8$ ) время задержки, связанной только с установлением стационарной концентрации стабильных димеров ( $U_2 = 2500$  К,  $s_2 = 6$ ,  $v_2 = 6 \cdot 10^{12}$  с $^{-1}$ ,  $K_2 = 10^5$  с $^{-1}$ ), составляет  $10^{-5}$  с. Если эти условия реализуются, например, при течении газа через сверхзвуковое сопло, то длина зоны, соответствующей индукционному периоду процесса конденсации, окажется более 1 см. В области  $g > g_*$ , где  $R_g > K_g$ , стационарное распределение частиц по размерам определяется преимущественно балансом их в процессах ступенчатой ассоциации  $A_{g-1} \rightarrow A_g \rightarrow A_{g+1}$  и поэтому является неравновесным

$$c_g = C_g + \sum_{m=1}^{G-g} C_{g+m} \prod_{j=1}^m K_{g+j}/R_{g+j}.$$

Неравновесность распределения сверхкритических частиц по размерам обуславливает неравновесность распределения их и по энергии. Будем характеризовать распределение частиц по энергии относительной заселенностью нестабильных состояний  $\delta_g^*$ :

$$\delta_g^* = \delta_g' + \delta_g'', \quad \delta_g' = \sum_{n=n_U}^{\infty} f_g'(n), \quad \delta_g'' = \sum_{n=n_U}^{\infty} f_g''(n) c_{g-1}/c_g.$$

Тогда из (3.1), (4.1) следует, что доля нестабильных частиц докритических размеров  $\delta_g^* \simeq \delta_g' + K_g/Z_g^*$  близка к термически равновесной  $\delta_g^0$  и при  $g \leq g_0$  заведомо мала,  $\delta_g^* \ll 1$ . Для сверхкритических частиц малых размеров при сильных пересыщениях газа ( $S \gg 1$ ), когда  $R_g \gg K_g$ , она может быть существенно больше термически равновесного значения  $\delta_g^* \simeq \delta_g' + R_{g+1}/Z_g^* \gg \delta_g^0$ . Появление в пересыщенном газе большого количества неравновесно возбужденных комплексов в принципе позволяет использовать их энергию для генерации лазерного излучения на колебательных переходах межмолекулярных типов колебаний [18]. С этой точки зрения представляет интерес режим крайне сильных пересыщений газа, при которых неравновесность распределения по энергии может проявляться для сверхкритических комплексов малых размеров типа димеров,

тримеров, имеющих в нестабильном состоянии наибольший уровень возбуждения межмолекулярных колебаний.

5. Рассмотрим вопрос о механизме ассоциации возбужденных молекул и о влиянии неравновесности распределения молекул по различным степеням свободы на кинетику конденсации пересыщенного газа. Напомним, что процесс ассоциации молекулы с комплексом осуществляется в две различные по масштабу времени фазы: в первой происходит захват (прилипание) молекулы в результате неупругого столкновения ее с комплексом, при котором часть  $\Delta E'_0$  кинетической энергии движения молекулы  $E_0$  в поле притяжения  $U$ ,  $E'_0 = E_0 + U$ , переходит в энергию межмолекулярных колебаний комплекса. Захват молекулы возможен [16], если энергия относительного движения партнеров после столкновения оказывается меньше энергии притяжения. Затем наступает относительно длительная фаза пребывания вновь образованного комплекса в нестабильном состоянии. Время жизни этого комплекса зависит от энергии поступательных  $E_0$  и вращательных  $E_R$  степеней свободы ассоциируемой молекулы, которая выделяется в межмолекулярные колебания. С увеличением энергии возбуждения  $\varepsilon$  время жизни  $\tau_g^*$  нестабильных частиц малых размеров резко сокращается, поэтому наличие неравновесного запаса вращательной энергии молекул может существенно сказываться на приведенной скорости ассоциации на начальной стадии комплексообразования.

Обусловленное этим уменьшение скорости ассоциации стабильных частиц малых размеров может привести, согласно (4.1), к снижению (по сравнению с равновесными условиями) концентрации зародышей критического размера и скорости конденсации пересыщенного газа. Уменьшение скорости ассоциации в термически неравновесном газе возможно также и за счет уменьшения (вследствие избытка возбужденных молекул) коэффициента прилипания  $\alpha_g^a$ . Это связано с тем, что вероятность захвата вращательно-возбужденной молекулы  $\alpha_a(E)$  меньше таковой  $\alpha_a(E_0)$  для невозбужденной молекулы  $\alpha_a(E) \approx \alpha_a(E_0)(1 - P(E, \Delta E_R))$ , где  $P(E, \Delta E_R)$ ,  $\Delta E_R$  — вероятность дезактивации молекулы и величина энергии возбуждения. Здесь учтено, что выделение энергии  $\Delta E_R \geq \Delta E'_0$  возбужденной молекулой в момент столкновения с комплексом препятствует ее захвату потенциалом притяжения. Аналогично определяется и вероятность захвата колебательно-возбужденных молекул.

Как показано в [19], вероятность колебательной дезактивации молекулы при столкновении с комплексом, имеющим глубокий потенциал притяжения, может быть большой  $P \sim 10^{-2} - 1$ . Если при столкновении возбужденная молекула не дезактивировалась, то она с вероятностью  $\alpha_a(E_0)$  захватывается потенциалом притяжения комплекса. За счет слабого взаимодействия между внутримолекулярными и межмолекулярными колебаниями энергия колебательного возбуждения молекулы может за время  $\tau^*$  локализоваться на связи, которой она удерживалась в комплексе. Поскольку затухание внутримолекулярных колебаний происходит медленно по сравнению со спонтанным распадом нестабильных комплексов



малых размеров  $\tau^* \gg \tau_g^*$ , то колебательная дезактивация возбужденной молекулы в связанном состоянии существенного влияния на процесс ассоциации не оказывает. Однако если она сопровождается выделением энергии  $\Delta E_V > U_g$ , то может вызвать бесстолкновительную диссоциацию стабильных комплексов. В этом случае диссоциация комплекса происходит с разрывом связи, соединяющей его с возбужденной молекулой, а не любой другой, как это имеет место при спонтанном распаде нестабильных комплексов. Указанные обстоятельства можно использовать для гетерогенного разделения селективно возбужденных изотонически замещенных молекул [20].

Поступила 25 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Colomb D., Good R. E., Brown R. F. Dimers and clusters in free jets of argon and nitric oxide.— *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, N 3, p. 1545.
2. Milne T. A., Vandergrift A. E., Green F. T. Mass-spectrometric observations of argon clusters in nozzle beams. Kinetics of dimer growth.— *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, N 3, p. 1552.
3. Dorfeld W. G., Hudson J. B. Condensation in CO<sub>2</sub> free jet expansion. Dimer formation. Growth of small clusters.— *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 59, N 3, p. 1253—125.
4. Френкель Я. П. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
5. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden.— *Z. Phys. Chem.*, 1926, Bd 119, S. 277.
6. Becker R., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen.— *Ann. Phys.*, 1935, Bd 24, S. 719.
7. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация.— *ЖЭТФ*, 1942, т. 12, вып. 11-12, с. 525.
8. Kantrovits A. Nucleation in very rapid vapor expansions.— *J. Chem. Phys.*, 1951, vol. 19, N 9, p. 1097.
9. Frisch H. L. Time lag in nucleation.— *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 27, N 1.
10. Courtney W. G. Non-steady-state nucleation.— *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 36, N 8, p. 2009.
11. Andres R. P., Boudart M. Time lag in multistate kinetics: nucleation.— *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, N 6, p. 2057.
12. Lothe J., Pound G. M. Reconsiderations of nucleation theory.— *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 36, N 8, p. 2080.
13. Reiss H., Katz J. L., Cohen E. R. Translation-rotation paradox in the theory of nucleation.— *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, N 12, p. 5553.
14. Hale V. N., Plummer P. L. Molecular model for ice clusters in a supersaturated vapor.— *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, N 10, p. 4012.
15. Конюхов В. К., Файзулаев В. И. Кинетическая модель конденсации пересыщенного газа. Препринт ФИАН, 1976, № 32.
16. Френкель Я. П. К теории явлений аккомодации и конденсации.— *Усп. физ. наук*, 1938, т. 20, вып. 1, с. 84.
17. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
18. Конюхов В. К., Прохоров А. М., Тихонов В. П., Файзулаев В. Н. Газодинамический конденс-лазер на парах воды.— *Квант. электроника*, 1975, т. 2 № 9, с. 2106.
19. Конюхов В. К., Файзулаев В. И. О влиянии конденсации газа на скорости релаксационных процессов в газодинамических лазерах.— *Квант. электроника*, 1974, т. 1, № 12, с. 2623.
20. Конюхов В. К., Файзулаев В. И. Адсорбционное разделение газов и изотонически замещенных молекул пучком аэрозоля.— *Письма в ЖТФ*, 1975, т. 1, вып. 15, с. 719.