

ГЕНЕРАЦИЯ КЛАСТЕРОВ ПРИ СВОБОДНОМ РАСШИРЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ В ВАКУУМ

А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов*

*Институт теплофизики Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 2003 г.

На основе реальных свойств кластеров — размерных зависимостей энтальпии и энтропии образования кластеров, каталитического действия кластеров на скорость термализации колебательной энергии молекул — проведены расчеты образования и роста кластеров $(\text{N}_2\text{O})_N$ и $(\text{CO}_2)_N$ при истечении газов через звуковое сопло в вакуум. Установлена связь между параметрами газов N_2O и CO_2 в сопловом источнике, в струе с кластерами и параметрами кластированного молекулярного пучка, сформированного из осевой части струи. Проведено сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных параметров кластированных пучков — интенсивности, плотности потока мономолекулярной компоненты пучков, параметров подобия для перехода к развитой конденсации в струе, функции распределения кластеров по размерам, среднего размера кластеров, внутренней температуры кластеров. Учет реальных свойств кластеров обеспечил хорошее согласие данных расчета и экспериментов и адекватное описание механизмов генерации молекулярных кластеров в сверхзвуковых струях за звуковым соплом, для которых характерна предельно высокая скорость понижения температуры газа и сильно неравновесное распределение энергии по степеням свободы молекул.

PACS: 36.40.-c, 39.10.+j, 82.60.Nh

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью данной работы является описание генерации кластеров при свободном расширении молекулярных газов в вакуум, а также параметров кластированного пучка, сформированного из осевой части струи. Несмотря на значительный интерес к проблеме генерации кластеров при объемной конденсации газов в сверхзвуковых струях [1, 2], практически неисследованными остаются следующие вопросы: влияние размерных свойств кластеров на развитие конденсации в струе и влияние неравновесного характера расширения молекулярных газов в струе на формирование кластеров.

При свободном расширении газа в вакуум реализуются максимально высокие скорости уменьшения температуры газа ($\sim 10^6$ K/c). Несмотря на быстрое падение плотности газа в струе ($n_j \sim (d_*/x)^2$, где d_* — диаметр отверстия звукового сопла, x — расстояние от среза сопла вдоль оси струи), при определенных значениях давления P_0 и температуры T_0

газа в сопловом источнике это приводит к возникновению очень высокого пересыщения и началу конденсации [3]. Кинетика начальной стадии объемной конденсации газа описывается теорией гомогенного зародышеобразования [4–6]. При высоком пересыщении зародышами конденсации являются кластеры из нескольких молекул. В этих условиях применение жидкокапельной модели [4–6] для описания образования и эволюции кластеров становится некорректным [7, 8]. Наряду с этим из-за быстрого падения плотности n_j возникает сильная неравновесность в распределении энергии по степеням свободы молекул: вниз по струе последовательно «замораживаются» релаксация колебательных, затем вращательных и — при переходе к бесстолкновительному расширению — поступательных степеней свободы [9, 10]. При слипании молекул в кластеры процессы релаксации внутренних степеней свободы вновь «включаются» [11–15], что задерживает развитие конденсации в струе [16].

Учитывая, что метод газодинамического (соплового) пучка широко используется для исследова-

*E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

ния фундаментального явления природы — конденсации — и свойств слабосвязанных молекулярных кластеров, существует потребность в описании взаимосвязи между параметрами газа в сопловом источнике, параметрами конденсирующегося газа в струе и параметрами кластированного пучка. В данной работе предложена модель конденсации, в основу которой положены размерные свойства кластеров, и выполнены расчеты генерации кластеров $(N_2O)_N$ и $(CO_2)_N$ при свободном расширении газа в вакуум, которые позволили установить связь между названными выше параметрами. Проведено сравнение расчетов с результатами пучковых измерений.

2. МОДЕЛЬ РАСЧЕТА

В основу расчета положены результаты измерений энтальпии связи молекулы в малых кластерах, h , полученные в эксперименте [17, 18] для кластеров $(N_2O)_N$ и $(CO_2)_N$ в зависимости от размера кластера N . Эти зависимости позволяют выразить ключевую величину теории конденсации — работу образования кластера, $\Delta G(N)$, [4–6] — через его реальные физические параметры. Действительно, в изотермическом случае

$$\Delta G(N) = -Nh(N) + T\Delta S(N), \quad (1)$$

где $-Nh(N)$ и $\Delta S(N)$ — соответственно, изменение энтальпии и энтропии при образовании кластера в газе при температуре T и давлении P , температура кластера $T_C = T$.

Изменение энтропии при конденсации N молекул в кластер можно представить в виде суммы изменения энтропии внутренних и внешних степеней свободы. Изменение энтропии поступательного и вращательного движений учитывалось явным образом, так как оно связано лишь с изменением числа этих степеней свободы. Энтропия межмолекулярных колебаний в кластере принималась равной энтропии колебаний в жидкости с учетом уменьшения количества колебательных степеней, так как при характерной для образования кластеров температуре в струе, 100–150 К, кластеры размером $N < 10$ являются «жидкими» [19–21]. Для более крупных кластеров учитывался фазовый переход («отвердевание») и связанный с ним скачок энтальпии и энтропии кластера. Итоговое выражение для $\Delta G(N)$ имеет вид [7, 8]

$$\Delta G = -N(h - L) + (N - 1)k_B T \ln \frac{P_l^0}{P} - T\Delta S_c^g - (T_m - T)\Theta N \frac{L}{T}. \quad (2)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана; P_l^0 — константа размерности давления, равная предэкспоненциальному множителю в выражении для давления насыщения над плоской поверхностью жидкой фазы; $T_m(N)$ и $L(N)$ — соответственно, температура и энтальпия плавления кластера; $\Theta = 0$ при $T > T_m$ и $\Theta = 1$ при $T < T_m$; ΔS_c^g — различие энтропии поступательных и вращательных степеней свободы кластера и молекулы, связанное с различием в массах и моментах инерции, а для линейных молекул CO_2 и N_2O также с дополнительной вращательной степенью свободы кластера.

Для малых кластеров (до $N \approx 10$) энтальпию фазового перехода можно положить равной нулю [19–21], тогда выражение (2) упрощается:

$$\Delta G = -Nh + (N - 1)k_B T \ln \frac{P_l^0}{P} - T\Delta S_c^g. \quad (3)$$

Из (3) следуют несколько важных выводов.

1. Зависимость ΔG от N определяется двумя первыми слагаемыми, а ΔS_c^g слабо зависит от N , но снижает величину ΔG .
2. Причиной активационного барьера (максимума на зависимости $\Delta G(N)$) при образовании малых кластеров является конкуренция «энтальпийного», $-Nh$, и «энтропийного»,

$$(N - 1)k_B T \ln \frac{P_l^0}{P} - T\Delta S_c^g,$$

слагаемых. Энергетически связывание молекул в кластер всегда выгодно, однако кластеризации препятствует уменьшение энтропии при переходе молекул в связанное состояние.

3. Основной «энтропийный» член в выражении (3) можно переписать в виде

$$k_B T (N - 1) \ln(v_g/v_l),$$

где $v_g = k_B T/P$ — удельный объем, приходящийся на молекулу в газовой фазе, $v_l \equiv k_B T/P_l^0$ — по смыслу есть координатная часть удельного фазового объема молекулы в жидкости. Таким образом, фазовый объем молекулы в малом кластере в данной модели считается равным фазовому объему молекулы в жидкости.

4. Тепловое движение кластера как целого привело к появлению в (3) множителя $N - 1$ в «энтропийном» слагаемом. Таким образом, для малых кластеров учет внешних степеней свободы заметно понижает энтропию образования кластера. В то же

время вклад этих степеней в изменение энтальпии составляет величину порядка $k_B T$, что значительно меньше Nh . Такой учет теплового движения кластера представляется более корректным, чем подходы, предложенные в работах [4, 5].

В (2) и (3) не учитывается зависимость $P_l^0(T)$, так как изменение $P_l^0(T)$ незначительно из-за низкой величины температуры газа в струе. В расчетах при фиксированных значениях температуры газа в сопловом источнике, T_0 , и изменении давления газа, P_0 , не учитывалась также зависимость $h(T)$, так как ее влияние на конденсацию существенно только для малых кластеров, формирование которых ограничено узкой областью струи, где изменение температуры не превышает 20 К.

Следуя методике, предложенной в работе [22], конденсация газа в струе представлялась в виде двух взаимосвязанных процессов. Первый процесс — это образование зародышей конденсации размером $N = N_*$. Скорость зародышеобразования вычислялась на основе уравнений классической кинетики [23]. Второй процесс — это рост размера кластеров, начиная с $N = N_*$. Скорость роста таких кластеров определялась по разности потоков молекул: из газовой фазы на кластер и испаряющихся с кластера. Поток молекул на кластер рассчитывался в приближении свободно-молекулярного режима и сферической симметрии кластера. Давление насыщения над кластером P_C , от величины которого зависит поток испаряющихся молекул, находилось из условия

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial N} \right]_{P=P_C, T=T_C} = 0 \quad (4)$$

и выражения (2). Температура кластера T_C определялась по разнице прямого и обратного потоков энергии, т. е. по величине энергии, выделяемой при конденсации молекул на кластере, и энергии, уносимой испаряющимися с кластера молекулами. Поскольку испаряющиеся молекулы находятся в тепловом равновесии с кластером, то энергия, уносимая каждой молекулой, равна

$$h'(N) - \left(\frac{C_P^C}{N} - \xi k_B \right) T_C, \quad (5)$$

$$h'(N) = \frac{d(Nh(N))}{dN},$$

где $h'(N)$ — энтальпия отрыва молекулы от кластера, C_P^C — теплоемкость внутренних степеней свободы кластера. Коэффициент ξ учитывает немаксвелловский характер распределения скоростей молекул, испаряющихся с кластера. Для молекулы с двумя вращательными степенями свободы $\xi = 3$ [24].

Аналогично, энергия, выделяемая молекулой при конденсации, равна

$$h'(N) + \xi k_B T - \frac{C_P^C}{N} T_C.$$

В рамках данных предположений было получено следующее выражение для скорости изменения размера кластера:

$$\frac{dN}{dt} = \nu_N \frac{\xi k_B (T_C - T)}{h'(N) - (C_P^C/N - \xi k_B) T}. \quad (6)$$

Здесь ν_N — частота столкновения молекул с кластером, для которой имеем:

$$\nu_N = \sqrt{\frac{N+1}{N}} \sigma_1 (1 + rN^{2/3})^2 \frac{4P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (7)$$

где σ_1 — газокинетическое сечение молекулы, m — масса молекулы, r — константа, учитывающая неплотную упаковку молекул в кластере, которая рассчитывалась по плотности молекул в жидкости. Физическое содержание (6) состоит в следующем. Вследствие выделения теплоты конденсации температура растущего кластера всегда выше температуры газа. При этом с повышением температуры T_C экспоненциально быстро увеличивается поток испаряющихся молекул. В результате устанавливается такая температура T_C , при которой прямой и обратный потоки энергии компенсируют друг друга. Поэтому скорость роста кластера в объеме пересыщенного газа определяется, главным образом, теплообменом с газом, куда отводится тепло конденсации. В связи с этим заметим, что даже слабая примесь легко конденсирующихся молекул в основном газе, например, H_2O в CO_2 , CO_2 в N_2 , может инициировать преждевременную конденсацию основного газа, так как в условиях хорошего теплоотвода примесь быстро слипаются в кластеры, которые становятся зародышами конденсации основного газа. В результате в струе образуются гетеромолекулярные (смешанные) кластеры [25–27]. Скорость теплообмена пропорциональна величине ν_N и разности $T_C - T$. Поэтому второй множитель в выражении (6) определяет долю конденсирующихся молекул относительно полного числа молекул, сталкивающихся с кластером. В расчетах принято, что сталкивающиеся с кластером молекулы приходят в тепловое равновесие с кластером, так как полученная при этом доля молекул, остающихся в кластере, соответствует экспериментальным данным. Например, в работе [28] в условиях сверхзвукового расширения получено, что на кластере

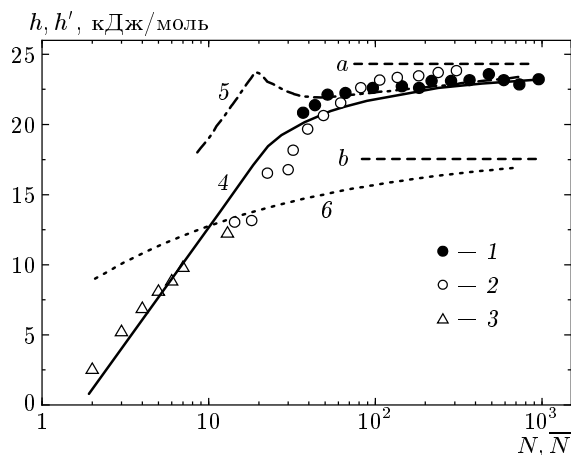


Рис. 1. Размерные зависимости удельной энтальпии связи молекул, $h(N)$, в кластере $(N_2O)_N$ (1, 2, 4, 6) и $(CO_2)_N$ (3) и отрыва молекулы, $h'(N)$, N_2O от кластера (5). Точки 1, 2 соответствуют $h(\bar{N})$, точки 3 и кривые 4,5 — $h(N)$

$(CO_2)_{n=2-4}$ конденсируется приблизительно 3% сталкивающихся с ним молекул. Это совпадает с полученными нами результатами. Из расчета следует, что с увеличением N доля конденсирующихся молекул возрастает: при $N = 10$ конденсируется около 8% молекул.

Зависимости $L(N)$, $T_m(N)$ в выражении (2) выбирались на основе данных численного моделирования [19]. Варьирование этих зависимостей показало слабое их влияние на результаты расчета конденсации в струе. Зависимость $h(N)$ в (2) и (3) установлена на основе пучковых болометрических измерений энтальпии связи молекул в кластерах $(CO_2)_N$ и $(N_2O)_N$ [17, 18] и результатов моделирования малых кластеров из молекул CO_2 [19]. На рис. 1 показаны результаты измерений $h(\bar{N})$, полученные при изменении давления P_0 (1) и температуры T_0 (2) газа N_2O . Треугольниками на рис. 1 нанесены данные расчета [19]. Точки 1–3 были аппроксимированы зависимостью вида

$$h(N) = \begin{cases} B \ln \frac{N}{2} + h_2, & N < N_0, \\ h_S^\infty \left[1 - \left(\frac{0.1}{N} \right)^{1/3} - \left(\frac{\omega}{N} \right)^2 \right], & N > N_0. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь B и h_2 — эмпирические параметры, h_S^∞ — удельная энтальпия сублимации, константа ω и значение N_0 , при котором «сшиваются» зависимости (8), определялись из условия непрерывности функции $h(N)$ и ее производной при $N = N_0$. Аппроксимирующая зависимость (8) для кластеров $(N_2O)_N$, полученная при $B = 7064$ Дж/моль и $h_2 = 831$ Дж/моль, соответствует кривой 4 на рис. 1.

Для этой кривой по формуле (5) получена зависимость энтальпии отрыва молекулы с кластера $h'(N)$ (кривая 5). Линиями a и b показаны, соответственно, энтальпия и удельная энтальпия испарения жидкого N_2O . Исходя из представлений жидкокапельной модели образования зародышей конденсации [4], в которой используется понятие поверхностного натяжения кластера, была рассчитана кривая 6 для $h(N)$. Коэффициент поверхностного натяжения при расчете кривой 6 принят равным $2.4 \cdot 10^{-2}$ Н·м⁻¹. Это значение получено по формуле (154.9) из работы [29] в пределе низких температур T_C . Видно, что кривая 6 качественно расходится с экспериментом.

Кроме уравнений, описывающих конденсацию, в расчете использовалась система одномерных газодинамических уравнений, описывающая расширение в приближении невязкого, нетеплопроводного газа. При этом считалось, что газ совершенный и расширяется с показателем адиабаты $\gamma_0 = 1.3$ до среза сопла и с $\gamma = 1.4$ в сверхзвуковой части течения. Вклад теплового движения кластеров в давление газа в струе из-за его малой доли (см. ниже) не учитывался. Форма трубки тока задавалась по данным расчетов [30] для $\gamma = 1.4$, которые хорошо совпадают с экспериментом, описанным в работе [31], при свободном расширении CO_2 и N_2O без конденсации. Сброс колебательной энергии молекул и выделение теплоты конденсации при появлении кластеров, конечно, несколько расширяет струю и, как будет показано ниже, в определенной степени влияет на параметры кластеров.

Интенсивность J кластированного пучка (плотность потока молекул в пучке) вычислялась в предположении сплошного режима течения до скиммера (полой конической диафрагмы с отверстием, через которое осевая часть струи проходит без возмущений). Предполагалось, что за скиммером частицы движутся без столкновений с одинаковой скоростью U вдоль оси пучка. В этих условиях и приближении малых углов наблюдения выражение для J имеет следующий вид [8]:

$$J = J_M + J_C = 0.5n_j U \varphi^2 \gamma M^2 \times \left[(1 - q_j) + q_j \int_2^\infty N f_j(N) dN \right]. \quad (9)$$

Здесь J_M , J_C — интенсивности пучков, соответственно, свободных молекул и молекул в кластерах,

$n_j U$ — плотность потока молекул на входе в скиммер, 2φ — угол, под которым видно отверстие скиммера из точки измерения интенсивности J , q_j — массовая доля конденсата (доля молекул, связанных в кластерах) на входе в скиммер,

$$M = \sqrt{\frac{mU^2}{\gamma k_B T}}$$

— число Маха для молекул, $f_j(N)$ — функция распределения кластеров по размерам на входе в скиммер, нормированная на единицу.

Функция $f_j(N)$ рассчитывалась с помощью разбиения всей области образования зародышей конденсации (порядка $10d_*$ вдоль оси струи) на сто ячеек. Рост кластеров в струе, образовавшихся в каждой из ячеек, рассчитывался отдельно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Исходные параметры для расчета конденсации газов N_2O и CO_2 в струе за звуковым соплом, B и h_2 в (8), были определены из сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей J и среднего размера кластеров в пучке \bar{N} от P_0 при $T_0 = 285$ К. Наилучшее согласие получено при $B = 7064, 7479$ Дж/моль и $h_2 = 831$ и 997 Дж/моль, соответственно, для N_2O и CO_2 . Используемые в расчете конденсации N_2O зависимости $h(N)$ и $h'(N)$ показаны на рис. 1 (соответственно, кривые 4 и 5).

На рис. 2 показано, как изменяются вдоль оси струи N_2O основные величины, характеризующие газ и кластеры. Условия расчета: $P_0 = 7 \cdot 10^4$ Па, $T_0 = 285$ К, $d_* = 1.0$ мм. Видно, что при этих значениях P_0, T_0, d_* образование кластеров в струе начинается вблизи среза сопла, $x/d_* < 1$. При этом максимальная скорость образования зародышей конденсации $I \approx 5 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и минимальный размер зародышей $N_* \approx 4$ реализуются при $x/d_* \approx 1.2$. Столь большое значение I и малость N_* объясняются высоким пересыщением газа в струе, $\varepsilon = P_j/P_s \approx 1000$, которое достигается из-за предельно высокой скорости уменьшения температуры газа в свободной струе, T_j . Здесь P_j — статическое давление газа в точке x_j на оси струи, P_s — давление газа на линии насыщения, соответствующее температуре T_j . Зависимость $\varepsilon(x/d_*)$, рассчитанная в предположении изэнтропического расширения газа с $\gamma_0 = 1.3$ до среза и $\gamma = 1.4$ за срезом сопла, показана на рис. 2 штриховой линией, а в условиях расширения газа с конденсацией — сплошной. Резкое уменьшение пересыщения газа ε в области $1.2 < x/d_* < 2$ вызвано резким

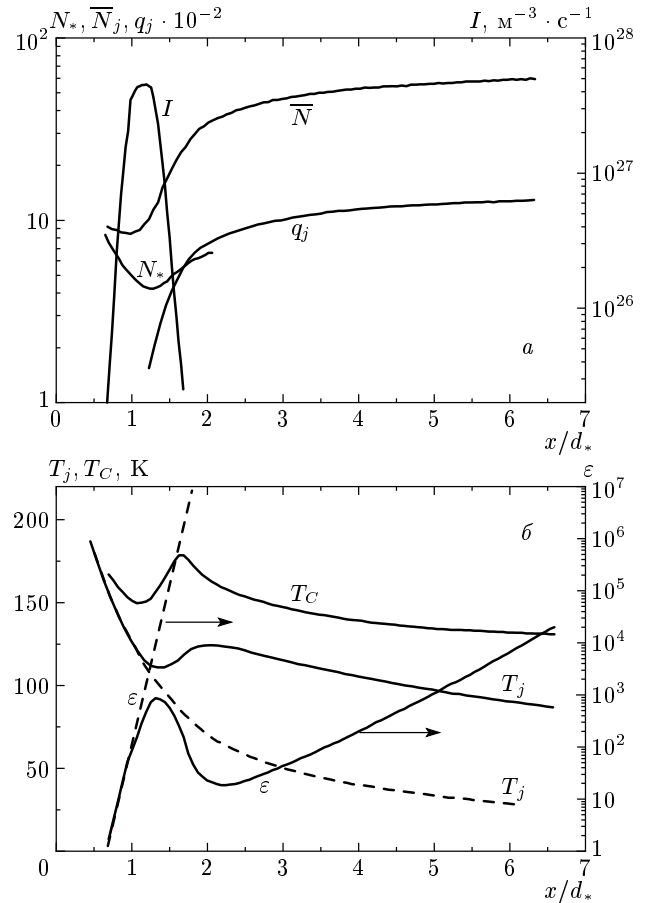


Рис. 2. Изменение критического N_* и среднего \bar{N}_j размеров кластеров, массовой доли конденсата q_j , скорости образования зародышей конденсации I , пересыщения газа ε , температуры газа T_j и кластеров T_C вдоль оси струи N_2O

ростом доли конденсата в струе q_j и соответствующим выделением теплоты конденсации. На рис. 2 видно, что при $x/d_* > 1.5$ увеличение q_j и среднего размера кластеров в струе \bar{N}_j происходит эквидистантно. Это означает, что рост q_j происходит за счет увеличения \bar{N} , а не числа кластеров. При заданных в расчете значениях P_0, T_0, d_* в пределе больших x/d_* получено $q_j = 15\%$, $\bar{N}_j = 68$, что соответствует концентрации кластеров размером \bar{N}_j около 0.2%. С увеличением P_0 концентрация кластеров в струе уменьшается, так как зависимость $\bar{N}_j(P_0)$ растет быстрее, чем $q_j(P_0)$. Выделение теплоты конденсации в струе приводит к нарушению изэнтропического характера изменения T_j . Зависимость $T_j(x/d_*)$ показана на рис. 2 сплошной линией, а продолжение сплошной линии при $x/d_* > 1$ штрихами соответствует изэнтропическому изменению T_j . Поскольку

теплота конденсации выделяется в кластеры, внутренняя температура кластеров $T_C > T_j$. Зависимость $T_C(x/d_*)$ на рис. 2 рассчитана для кластера размером $N = \bar{N}_j$ в каждой точке на оси струи. Видно, что величина $T_C - T_j$ составляет несколько десятков кельвинов. Очевидно, что при образовании в струе сильно связанных атомных кластеров разница $T_C - T_j$ может составить многие сотни кельвинов. Столь горячие кластеры можно диагностировать по спектру теплового излучения [32].

Отметим, что температура T_C зависит от энтальпии испарения молекулы с кластера $h'(N)$ (см. формулу (5) и рис. 1). Как видно на рис. 1, зависимость $h'(N)$ имеет резко выраженный максимум. В максимуме величина $h'(N)$ близка к энтальпии сублимации (прямая a на рис. 1), т. е. существует область размеров кластеров, обладающих повышенной стабильностью к испарению молекулы. Назовем кластеры такого размера гиперустойчивыми. Расчеты показали, что наличие гиперустойчивых кластеров приводит к появлению резко выраженных максимумов на расчетных зависимостях $T_C(N)$ для кластеров $(N_2O)_N$ при $N \approx 20$, а для кластеров $(CO_2)_N$ — при $N \approx 16$. При $N > 30$ температура T_C далеко от сопла и в пучке слабо зависит от N и составляет для кластеров $(N_2O)_N$ $T_C = 94 \pm 2$ К, а для кластеров $(CO_2)_N$ — $T_C = 105 \pm 2$ К. Электрографические измерения [33] показали, что кластеры $(CO_2)_N$ нанометрового размера в струе твердые, а их температура $T_C = 108 \pm 10$ К, что хорошо согласуется с расчетами T_C и измерениями $h(N)$, проведенными в данной работе (см. рис. 1, 2).

Расчеты показали, что при характерном времени движения кластеров в пучке порядка 10^{-3} с и начальной температуре кластеров на входе в скиммер около 100 К уменьшение N из-за испарения молекул не превышает одного процента. При этом температура T_C понижается у кластеров $(N_2O)_{10}$ до 78 К, а у кластеров $(N_2O)_{100}$ — до 88 К. В общем случае нельзя исключить также влияние на N и T_C лучистого теплообмена. На величину N и T_C низкотемпературных слабосвязанных кластеров может влиять излучение теплых стенок вакуумной камеры. Для сильно связанных атомных кластеров, начальная температура которых высокая, необходимо учитывать собственное излучение. Например, нами обнаружено тепловое излучение кластеров S_{60} , при этом потеря энергии на излучение пропорциональна T_C^5 [34].

Важными характеристиками процессов конденсации газа в струе и формирования кластеризованных пучков являются функции распределения кластеров

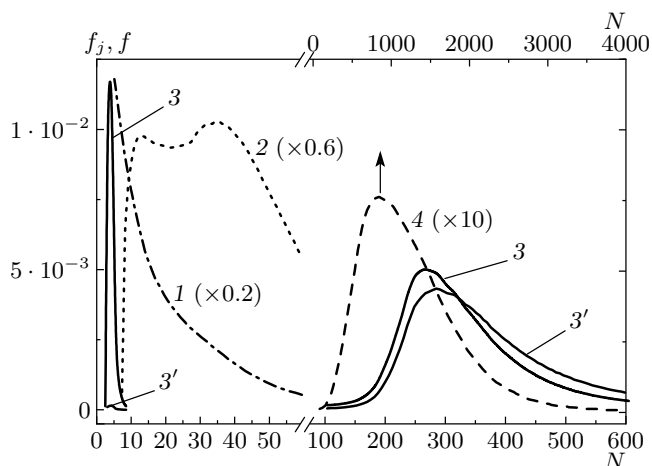


Рис. 3. Функции распределения кластеров $(N_2O)_N$ по размерам, рассчитанные для двух значений $x/d_* = 3$ (1), 100 (2, 3) и $P_0 = 3.7 \cdot 10^4$ (1, 2), $8.5 \cdot 10^4$ Па (3, 3') на оси струи (1, 2, 3) и в пучке (3'). Также показана измеренная в работе [36] функция $f(N)$ в пучке $(N_2O)_N$ (кривая 4)

по размерам в струе, $f_j(N)$, и в пучке, $f(N)$. Знание этих функций необходимо для корректного описания размерных зависимостей сечений различных процессов с участием кластеров [35].

На рис. 3 показаны функции распределения кластеров $(N_2O)_N$ по размерам в струе $f_j(N)$ (кривые 1, 2, 3) и в пучке $f(N)$ (кривые 3', 4). Кривые 1, 2, 3, 3' получены при одинаковых значениях $T_0 = 285$ К и $d_* = 1$ мм, но разных значениях x/d_* и P_0 . Кривым 1, 2 соответствует $P_0 = 3.7 \cdot 10^4$ Па, $x/d_* = 3$ (1), 100 (2). Кривые 3 и 3' получены при $P_0 = 8.5 \cdot 10^4$ Па, $x/d_* = 100$ (3) и при большом удалении от скиммера в пучке ($\varphi \ll 1$, см. (9)) (кривая 3'). Кривая 4 — это основной купол $f(N)$, который получен в работе [36] масс-спектрометрическим методом при $P_0 = 3.2 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 215$ К, $d_* = 0.35$ мм.

На рис. 3 (кривая 1) видно, что вблизи среза сопла функция $f_j(N)$ монотонно убывает с ростом N . Подобное поведение функции наблюдается при стационарной конденсации [23]. Однако по мере увеличения расстояния от сопла $f_j(N)$ приобретает куполообразную форму. При этом, если $\bar{N}_j < 60$, то на кривых $f_j(N)$ наблюдается небольшой локальный минимум (см. кривую 2). Двугорбый вид кривой 2 объясняется наличием кластеров гиперустойчивого размера (см. кривую 5 на рис. 1). При увеличении \bar{N}_j форма куполов $f_j(N)$ и $f(N)$ становится все более правильной (см. кривые 3 и 3' на рис. 3). Однако у функций $f_j(N)$ и $f(N)$ появляется шлейф

из мелких кластеров ($N < 10$) (см. кривые 3, 3'). Такая трансформация $f_j(N)$ и $f(N)$ следует из поведения зависимостей I , ε , T_C (см. рис. 2) и плотности газа в струе от x/d_* . На рис. 2 видно, что после уменьшения I при увеличении x/d_* отношение $q_j/\bar{N}_j \approx \text{const}$, т. е. размер кластеров увеличивается, а количество кластеров практически не изменяется. Зародыши конденсации, которые образуются вдали от сопла, не успевают вырасти из-за сильного уменьшения плотности газа. Эти зародыши конденсации формируют шлейф функций $f_j(N)$ и $f(N)$. Из сравнения шлейфов $f_j(N)$ и $f(N)$ (см. кривые 3 и 3' на рис. 3) видно, что в пучке шлейф практически исчезает, а сама функция $f(N)$ смещается в сторону больших N . Эти изменения связаны с эффектом обогащения пучка более тяжелыми кластерами из-за их меньшего поперечного разлета (поперечная тепловая скорость частиц в пучке $v_\perp \propto (mN)^{-1/2}$). Из формулы (9) легко получить, что $f(N) \propto N f_j(N)$, а увеличение \bar{N} зависит от ширины функции $f_j(N)$: $\bar{N} - \bar{N}_j = \delta_j \bar{N}_j$, где δ_j — относительная дисперсия распределения кластеров по размерам. Расчет $\delta_j(N_j)$ показал, что при $x/d_* = 100$ величина δ_j изменяется немонотонно от 0.3 до 0.7 [7, 8].

Обнаруженные при расчете особенности $f(N)$ наблюдаются в экспериментах [2, 36, 37]. Однако при их интерпретации не учитывается процесс формирования исходной функции $f_j(N)$ в струе. Так, например, в работе [37] была предложена модель, в которой формирование купола $f(N)$ объяснялось коагуляцией мелких кластеров в струе. Однако даже при высокой вероятности слипания кластеров при столкновении [38] из-за малости частоты их столкновений в струе,

$$\nu_{N-N} \approx \frac{\nu_N N^{1/6} q_j}{\bar{N}},$$

влияние коагуляции кластеров на $f(N)$ мало. Слипание зародышей конденсации также не может вызвать резкий рост размера кластеров. Из-за сильной зависимости h от N (см. рис. 1) при слипании кластеров резко увеличивается температура T_C , что вызывает испарение молекул. Оценки показывают, что коагуляция не ускоряет рост \bar{N} в сравнении с мономолекулярной конденсацией.

Отметим, что шлейф функции $f(N)$ из мелких кластеров в экспериментальных наблюдениях главным образом является следствием условий эксперимента. Он присутствует, например, если измерения $f(N)$ проводятся непосредственно на выходе из скиммера, т. е., по существу, в струе (см. кривые 3 и 3' на рис. 3). При масс-спектрометрической регистрации кластеров, ионизованных электронным уда-

ром, источником шлейфа является фрагментация кластеров и эжекция из крупных кластеров мелких кластерных ионов [36, 39, 40].

На рис. 3 видно, что ширина расчетной зависимости $f(N)$ (кривая 3') заметно меньше измеренной (кривая 4). Это ожидаемое различие связано с тем, что в газодинамической части расчета не учитывается дополнительное расширение струи из-за выделения теплоты конденсации при появлении кластеров.

Нами проведены также сравнительные расчеты параметров кластеров в струе и пучке с использованием упрощенного метода [22]. В работе [22] считалось, что скорость роста кластеров пропорциональна $N^{2/3}$, т. е. площади поверхности кластера. В этом случае можно не следить за функцией $f_j(N)$, что упрощает расчет. Оказалось, что такое упрощение заметно ухудшает согласие результатов расчета и экспериментов. Это объясняется сложным видом функции $f_j(N)$ (см. рис. 3). Поэтому все приведенные ниже результаты получены с помощью расчетов, учитывающих формирование функции $f_j(N)$.

Наиболее надежно измеряемым параметром кластеризованных пучков является интенсивность пучка [41], так как для ее измерения не требуется первичная ионизация кластеров. Интенсивность пучка, как следует из выражения (9), чувствительна к началу и развитию конденсации в струе. Поэтому сравнение результатов расчета и экспериментов мы проводили, прежде всего, по зависимостям J от P_0 и T_0 . Отметим, что для получения слабосвязанных кластеров молекулярных газов в широком диапазоне \bar{N} необходимы крупногабаритные установки, обеспечивающие высокие скорости откачки газа, истекающего из сопла. Наша пучковая установка — крупномасштабный генератор молекулярных пучков со встроенными криогенными вакуумными насосами [42] — позволяет исследовать кластерообразование молекулярных газов в широком диапазоне \bar{N} в зависимости от P_0 , T_0 , d_* [18, 25, 39, 43]. Полученные на этой установке данные использованы ниже для сравнения с расчетами.

На рис. 4 сплошными линиями показаны расчетные зависимости q_j , М в струе N_2O при $x/d_* = 100$, а также J , J_M , \bar{N} и доли конденсата $q = (J - J_M)/J$ в пучке N_2O на большом удалении от скиммера ($\varphi \ll 1$, см. (9)). Штриховой линией показана экспериментально измеренная зависимость $J(P_0)$. Эти зависимости получены при $T_0 = 285$ К, $d_* = 1$ мм. Кривые $J(P_0)$ на рис. 4 совмещены на начальном участке. Для CO_2 получены подобные зависимости, поэтому на рис. 4 для CO_2 приведена только рас-

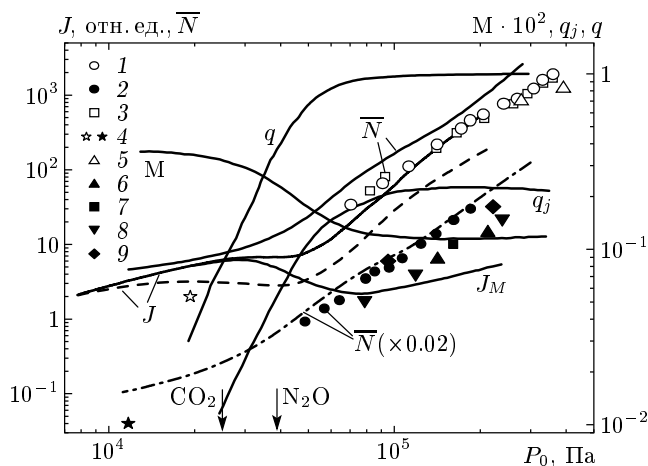


Рис. 4. Расчетные зависимости числа Маха M , доли конденсата q_j в струе и q в пучке, полной интенсивности J и мономолекулярной компоненты J_M пучка, среднего размера кластеров \bar{N} в пучке N_2O (сплошные линии) и среднего размера кластеров $(CO_2)_N$ (штрих-пунктирная линия) от давления газа в сопловом источнике. Также показаны экспериментальная зависимость $J(P_0)$ для пучка N_2O (штриховая линия) и измеренные значения \bar{N} кластеров $(N_2O)_N$ (светлые точки) и $(CO_2)_N$ (темные точки). Вертикальные стрелки — значения давления, соответствующие началу развитой конденсации в струях N_2O и CO_2

четная зависимость $\bar{N}(P_0)$ (штрих-пунктирная линия), вычисленная при $T_0 = 300$ К, $d_* = 1.9$ мм. На рис. 4 отдельными точками показаны результаты экспериментальных измерений среднего размера кластеров $(N_2O)_N$ (светлые точки) и $(CO_2)_N$ (темные точки). Точки 1–3 получены в настоящей работе методом задерживающего потенциала [35] по току ионов $(N_2O)_N^+$ (1), $(CO_2)_N^+$ (2) и $(N_2O)_N^-$ (3), образующихся в области пересечения пучков кластеров и электронов. Точками 4 отмечено давление, при котором масс-спектрометром зарегистрировано появление димеров $(N_2O)_2$ [18] и $(CO_2)_2$ [42]. Результаты измерения другими авторами показаны на рис. 4 точками 5–9. Эти данные были приведены к условиям расчета (P_0, T_0, d_*) с помощью критериев подобия для одинаковых условий конденсации за звуковым соплом (см. ниже). Точки 5 и 6 получены при масс-спектрометрических измерениях по току соответственно ионов $(N_2O)_N^+$ [36] и $(CO_2)_N^+$ [37]. Точки 7 — это измерения \bar{N} методом задерживающего потенциала по току ионов $(CO_2)_N^+$ [44]. Точки 8, 9 соответствуют электронографическим измерениям \bar{N} кластеров $(CO_2)_N$, соответственно, в ра-

ботах [33] и [45]. Систематическое превышение расчетных величин \bar{N} над экспериментальными является следствием следующих факторов. В экспериментах неупругое взаимодействие кластера с электроном вызывает уменьшение N из-за испарения и фрагментации кластера [2, 36, 39]. В расчетах размер \bar{N} несколько завышен, так как не учитывалось уменьшение полного числа столкновений молекул в струе в области расширения с конденсацией из-за дополнительного расширения струи при термализации на кластерах колебательной энергии молекул и выделении теплоты конденсации. Тем не менее можно говорить о хорошем согласии расчета \bar{N} с экспериментальными измерениями. Видно также хорошее согласие между расчетом и экспериментом в поведении $J(P_0)$. Обсудим это подробнее.

Изгиб на кривых на рис. 4 и уменьшение $J_M(P_0)$ связаны с конденсацией газа в струе. Увеличение $q_j(P_0)$ приводит к росту температуры газа в струе (см. рис. 2), что вызывает уменьшение числа Маха (см. рис. 4). Убывание $M(P_0)$ в области значений P_0 , где размер \bar{N} мал, замедляет скорость роста $J(P_0)$ и вызывает уменьшение $J_M(P_0)$ (см. формулу (9)). С ростом \bar{N} согласно (9) интенсивность J будет увеличиваться как $q_j \bar{N}_j M$. Расчеты показали, что изгиб на кривых $J(P_0)$ может вырождаться для газов с малой теплотой конденсации и слабой зависимостью $\bar{N}(P_0)$, что согласуется с экспериментами [46]. В расчетах величина J больше, чем в эксперименте. Это объясняется тем, что газодинамическая часть расчета в определенной степени идеализирована. В расчете не учитывается торможение и рассеяние молекул осевой части струи на фоне из молекул, рассеянных при прохождении газового потока через скиммер, и на фоне из молекул, проникающих в разреженную часть струи и пучок из вакуумной камеры [3]. Этот эффект тем сильнее, чем меньше M , т. е. увеличивается при выделении теплоты конденсации. Кластеры из-за их более высокой массы менее чувствительны к торможению на фоне, чем молекулы. Поэтому с увеличением расхода газа (увеличением плотности фонового газа в вакуумной камере) уменьшение $J_M(P_0)$ в эксперименте может быть более быстрым, чем при расчете. При этом на зависимости $J(P_0)$ может появиться резко выраженный минимум [3, 47], а пучок с увеличением P_0 станет еще более кластеризованным, т. е. зависимость $q(P_0)$ (см. рис. 4) станет еще круче. Следующее упрощение расчета заключается в том, что в (9) для всех кластеров число Маха на входе в скиммер полагается равным $M_C(N) = \sqrt{\bar{N}M}$, а величина M рассчитывается в предположении сплошного рас-

ширения вплоть до сжимера. Однако в реальных условиях при малых значениях произведения $P_0 d_*$ переход к бесстолкновительному режиму расширения газа в струе и «замораживание» M происходит до сжимера в некоторой точке $\bar{x}_f = x_f/d_*$. Влияние этого эффекта на параметры молекулярного пучка без кластеров рассмотрено в работе [10]. Для кластеров $\bar{x}_f(N)$ уменьшается с ростом N . Поэтому увеличение скорости направленного движения частиц из-за выделения теплоты конденсации в пучковых измерениях наблюдалось только для молекул и кластеров размером $N \leq 4$ [46]. Скорость U больших кластеров не увеличивается [48]. Все эти эффекты влияют на экспериментальные зависимости $J(P_0)$ и объясняют их расхождение с расчетными на рис. 4.

В данных расчетах для расширения за срезом сопла принято $\gamma = 1.4$, т. е. считалось, что энергия колебательных степеней свободы молекул «заморожена». При расширении без конденсации это предположение полностью выполняется [9]. Однако при возникновении в струе критического для начала конденсации пересыщения необходимо учитывать то, что практически при каждом столкновении колебательно-возбужденной молекулы с кластером происходит сброс колебательной энергии в кластер и быстрая термализация этой энергии в кластере [11–13]. В работе [16] экспериментально показано, что даже слабое колебательное возбуждение молекул в струе подавляет образование зародышей конденсации и сдвигает начало конденсации в область более высоких значений плотности газа в сопловом источнике. Мы не стали усложнять процедуру расчета конденсации N_2O и CO_2 в струе при изменении T_0 введением полученных нами в работе [13] размерных зависимостей скорости V - T -релаксации молекул N_2O и CO_2 на кластерах, а поступили проще. Оказалось, что расчет хорошо согласуется с экспериментом, если при изменении температуры T_0 определенным образом поправить величину энтальпии связи молекулы в димере h_2 в (8). При повышении T_0 энтальпия h_2 кластеров $(N_2O)_2$ и $(CO_2)_2$ уменьшалась, а при уменьшении T_0 — увеличивалась относительно исходного значения, полученного при $T_0 = 285$ К. Такая процедура учитывала негативное влияние колебательной энергии на образование зародышей конденсации и рост кластеров. Хорошее согласие с экспериментом для зависимостей $J(T_0)$ и $\bar{N}(T_0)$ было получено, когда изменение h_2 совпало с изменением удельной колебательной энтальпии газа в сопловом источнике. Пример такого расчета приведен на рис. 5.

На рис. 5 сплошными линиями показаны расчи-

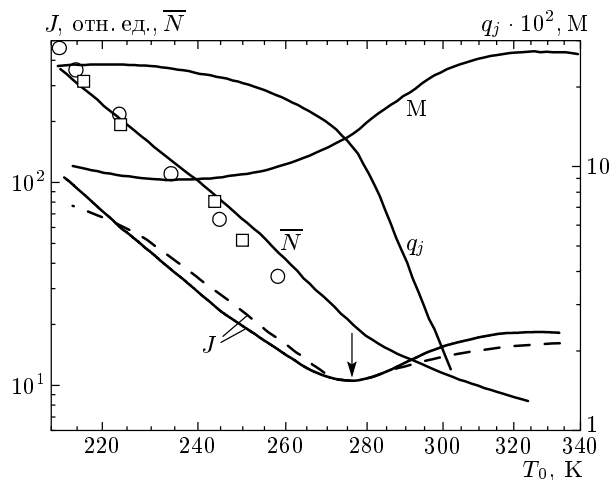


Рис. 5. Расчетные зависимости числа Маха M , доли конденсата q_j в струе, полной интенсивности J пучка, среднего размера кластеров \bar{N} в пучке N_2O от температуры газа в сопловом источнике (сплошные линии). Также показаны экспериментальная зависимость $J(T_0)$ (пунктирная линия) и измеренные значения \bar{N} в пучке N_2O , которые соответствуют точкам 1, 3 на рис. 4. Вертикальной стрелкой отмечено значение температуры, соответствующее началу развитой конденсации в струе N_2O

танные для N_2O при $P_0 = 4.37 \cdot 10^4$ Па, $d_* = 1$ мм зависимости интенсивности пучка J и размера кластеров в пучке \bar{N} , а также числа Маха M и доли конденсата q_j в струе при $x/d_* = 100$ от температуры. Экспериментальная (штриховая линия) и расчетная зависимости $J(T_0)$ даны в относительных единицах и совмещены в минимуме. Наличие минимума на кривых $J(T_0)$ объясняется теми же причинами, что и начало резкого роста на кривых $J(P_0)$ на рис. 4. На рис. 5 показаны также величины \bar{N} , которые соответствуют нашим экспериментальным данным на рис. 4 (см. точки 1, 3). При этом значения температуры T_0 для каждой величины \bar{N} получены с помощью комплекса подбора, обобщающего одинаковые условия конденсации газа в струе за звуковым соплом [49]. Константы комплекса получены в данной работе (см. ниже). Видно хорошее согласие расчета с экспериментом. Некоторое превышение по величине экспериментальных над расчетными значениями $\bar{N}(T_0)$ в области низких T_0 связано с ухудшением точности комплекса подбора при расширении области значений T_0 , что поясним ниже.

Параметры газа $P_0 = P_{0,C}$, $T_0 = T_{0,C}$, при которых рост доли конденсата в струе вызывает рост интенсивности пучка $J(P_0, T_0)$ (значения $P_{0,C}$, $T_{0,C}$

отмечены на рис. 4, 5 вертикальными стрелками), были названы нами параметрами перехода к развитой конденсации газа в струе [18]. В расчетах при варьировании параметров P_0 , T_0 и d_* были получены зависимости, связывающие $P_{0,C}$, $T_{0,C}$ и d_* , которые полностью совпали с экспериментальными и обобщились комплексом, предложенным в работе [49],

$$A_C = P_{0,C} T_{0,C}^{-\alpha} d_*^\beta, \quad (10)$$

где A_C , α , β — эмпирические константы. Варьированием параметров P_0 , T_0 и d_* было получено, соответственно, для N_2O и CO_2 : $\beta = 0.7, 0.6$, $\alpha = 4.85, 4.45$, $A_C = 5.2 \cdot 10^{-8} \text{ Па} \cdot \text{мм}^{0.7} \cdot \text{К}^{-4.85}$, $3.5 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{мм}^{0.6} \cdot \text{К}^{-4.45}$. Легко показать, что комплекс (10) определяет постоянство числа столкновений между молекулами в струе в области пересыщенного состояния газа [3]. Поэтому, используя формулы (10), можно с хорошей точностью сопоставлять параметры конденсированной фазы, полученные при разных значениях P_0 , T_0 и d_* .

Как видно из (10), параметры $P_{0,C}$ и $T_{0,C}$, соответствующие переходу к развитой конденсации, связаны зависимостью, подобной изэнтропической зависимости,

$$P_0 T_0^{-\gamma_0/(\gamma_0-1)} = P_j T_j^{-\gamma_0/(\gamma_0-1)},$$

для параметров газа в сопловом источнике и струе. Поэтому можно ввести понятие эффективного показателя адиабаты, γ_{eff} , для расширения газа с конденсацией и из равенства $\alpha = \gamma_{eff}/(\gamma_{eff} - 1)$ определить величину γ_{eff} . И в расчетах, и в экспериментах при изменении T_0 в области 240–320 К и d_* от 0.5 до 5 мм для N_2O и CO_2 , соответственно, получено $\gamma_{eff} = 1.26, 1.29$. Для этих газов при $T = 290$ К значения $\gamma_0 \approx 1.3$ [50]. То, что величины γ_{eff} оказались несколько меньше γ_0 , объясняется эффектом тепловыделения при образовании зародышей конденсации и колебательной релаксации при увеличении P_0 до начала развитой конденсации. Из-за более пологой P – T -кривой фазового перехода для N_2O по сравнению с CO_2 пересыщение N_2O в струе достигается при более высокой плотности газа в сопловом источнике. Поэтому начальный запас колебательной энергии газа N_2O выше, чем у CO_2 , и $\gamma_{eff}(N_2O) < \gamma_{eff}(CO_2)$. Кроме того, необходимо отметить, что константы в зависимости (10) справедливы в узкой области значений T_0 . Очевидно поэтому при низких T_0 на рис. 5 экспериментальные точки оказались выше расчетной кривой $\bar{N}(T_0)$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом предложенная модель расчета на основе реальных физических характеристик кластеров обеспечивает получение достаточно полных и надежных данных о механизмах образования и роста кластеров в сверхзвуковых свободных струях молекулярных газов и позволяет установить связь между параметрами газа в сопловом источнике, струе и пучке, сформированном из осевой трубки тока струи.

В качестве естественного развития модели конденсации газа в сверхзвуковых струях необходимо уточнить кинетику образования зародышей конденсации. При этом существенные трудности классической кинетики (пренебрежение неизотермичностью, неравновесностью, дискретностью оси размеров) могут быть преодолены прямым моделированием последовательности элементарных актов конденсации молекул C на кластере C_N : $C_N + C \leftrightarrow C_{N+1}$. Из-за малого размера зародышей конденсации число таких реакций ограничено, что упростит моделирование.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-02-17372).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Atomic and Molecular Beams — the State of the Art 2000*, ed. by R. Campargue, Springer-Verlag, Berlin (2001).
2. C. Bobbert, S. Schuette, C. Steinbach et al., *Eur. Phys. J. D* **19**, 183 (2002).
3. А. А. Востриков, Ю. С. Куснер, А. К. Ребров и др., *Ж. прикл. мех. техн. физ.* № 2, 34 (1975).
4. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости*, Наука, Ленинград (1975).
5. Дж. Федер, Дж. Хирс, Дж. Лоте и др., в кн. *Гетерогенное горение*, Мир, Москва (1967), с. 469.
6. А. А. Лушников, А. Г. Сутугин, *Успехи химии* **45**, 385 (1976).
7. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, *Письма в ЖТФ* **10**, 31 (1984).
8. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, *Препринт № 112-84 ИТ СО АН СССР, Новосибирск* (1984).
9. А. Е. Beylich, *Phys. Fluids* **14**, 898 (1971).
10. А. Л. Стасенко, *Инж.-физ. ж.* **16**, 9 (1969).

11. А. А. Востриков, С. Г. Миронов, Б. Е. Семячкин, ЖТФ **53**, 81 (1983).
12. А. А. Востриков, С. Г. Миронов, ЖТФ **54**, 417 (1984).
13. А. А. Vostrikov and S. G. Mironov, Chem. Phys. Lett. **101**, 583 (1983).
14. А. А. Vostrikov, D. Yu. Dubov, and V. P. Gilyova, Z. Phys. D **20**, 205 (1991).
15. А. А. Востриков, В. П. Гилева, Письма в ЖТФ **20**, вып. 15, 40 (1994).
16. И. М. Бегеров, Ю. В. Бржазовский, А. А. Востриков и др., КЭ **7**, 2443 (1980).
17. А. А. Востриков, С. Г. Миронов, А. К. Ребров и др., ЖТФ **49**, 2680 (1979).
18. А. А. Востриков, ЖТФ **54**, 327 (1984).
19. R. D. Eppers, K. Flurchik, R. P. Ran et al., J. Chem. Phys. **75**, 929 (1981).
20. Ю. А. Алексеев, В. Н. Богомолов, В. А. Егоров, Письма в ЖЭТФ **36**, 384 (1982).
21. С. В. Дроздов, А. А. Востриков, Письма в ЖТФ **26**, вып. 9, 81 (2000).
22. Л. М. Давыдов, Изв. АН СССР, МЖГ № 3, 66 (1971).
23. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
24. Ф. Гудман, Г. Вахман, *Динамика рассеяния газа поверхностью*, Мир, Москва (1980).
25. А. А. Vostrikov and D. Yu. Dubov, Z. Phys. D **20**, 429 (1991).
26. А. А. Vostrikov and D. Yu. Dubov, J. Aerosol Sci. **24**, S175 (1993).
27. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, ЖТФ **64**, вып. 12, 137 (1994).
28. W. G. Dorfeld and J. V. Hudson, J. Chem. Phys. **59**, 1253 (1973).
29. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).
30. В. А. Жохов, А. А. Хомутский, *Атлас сверхзвуковых течений свободнорасширяющегося идеального газа, истекающего из осесимметричного сопла*, Изд-во ЦАГИ, Москва (1966).
31. H. Ashkenas and F. Sherman, in *Proc. 4th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics*, Academ. Press, New York (1966), Vol. 2, p. 84.
32. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, А. А. Агарков, Письма в ЖЭТФ **63**, 915 (1996).
33. G. Torchet, H. Bouchier, J. Farges et al., J. Chem. Phys. **81**, 2137 (1984).
34. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, А. А. Агарков, ТВТ **39**, 26 (2001).
35. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, М. Р. Предтеченский, Препринт ИТ СО АН СССР № 150-86, Новосибирск (1986).
36. O. Echt, M. Knapp, K. Sattler et al., Z. Phys. B **53**, 71 (1983).
37. J. M. Soler, N. Garcia, O. Echt et al., Phys. Rev. Lett. **49**, 1857 (1982).
38. С. В. Дроздов, А. А. Востриков, Письма в ЖТФ **26**, вып. 11, 90 (2000).
39. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, М. Р. Предтеченский, ЖТФ **57**, вып. 4, 760 (1987).
40. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, В. П. Гилева, ЖТФ **59**, вып. 8, 52 (1989).
41. А. А. Востриков, Ю. С. Куснер, А. К. Ребров и др., ПТЭ № 1, 177 (1975).
42. А. А. Vostrikov, S. G. Mironov, and V. E. Semyachkin, Fluid Mech. — Sov. Res. **11**, № 4, 98 (1982).
43. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, И. В. Самойлов, ЖТФ **64**, вып. 12, 120 (1994).
44. O. F. Hagena and W. Obert, J. Chem. Phys. **56**, 1793 (1972).
45. G. D. Stein and J. A. Armstrong, J. Chem. Phys. **58**, 1999 (1973).
46. D. Golomb, R. E. Good, A. V. Balley et al., J. Chem. Phys. **57**, 3844 (1972).
47. А. А. Востриков, В. В. Григорьев, Д. Ю. Дубов и др., Письма в ЖТФ **18**, вып. 19, 25 (1992).
48. D. Dreyfuss and H. Y. Wachman, J. Chem. Phys. **76**, 2031 (1982).
49. O. F. Hagena, Z. Phys. D **4**, 101 (1987).
50. *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by C. D. Hodgman, Rubbers Publishing Co., Cleveland, USA (1960).