

ボルツマン方程式の厳密な直接シミュレーション法
(閉系内分子の速度相関)

南部 健一*

(1982年1月6日受理)

The Exact Direct-Simulation-Scheme for the Boltzmann Equation
(Correlation of Velocity Between the Molecules in a Closed System)

By

Kenichi NANBU

Abstract : The exact direct-simulation-scheme previously reported is summarized as a stochastic difference equation for a molecular velocity. By using this stochastic equation the correlation of velocity between a molecule and its collision partner is examined. It is shown that the correlation grows stronger as τ/N increases, where τ is the time made dimensionless by means of a time of the order of mean collision time and N is the number of simulated molecules. The assumption of molecular chaos requires a negligibly small correlation, so that the condition $\tau/N \ll 1$ is necessary for solutions of the stochastic difference equation to agree with solutions of the Boltzmann equation.

Also, the correlation functions for the velocities at two time points are obtained. Suppose that $N \gg 1$ and $\tau/N \ll 1$. If these velocities belong to a single molecule, the function is $\exp(-\theta\eta) + O(N^{-1})$, and if they belong to different molecules, the function is of $O(N^{-1})$, where θ is a number and η is the (dimensionless) interval between the time points.

* 東北大学高速力学研究所

概 要

先に筆者が提唱したボルツマン方程式の厳密な直接シミュレーション法を集約して、確率差分方程式に表現した。この表現を用いてまず、衝突対を構成する2分子の衝突前の速度に対する相関係数を求めた。相関係数は τ/N の増加と共に増大する。ただし、 τ は平均衝突時間程度の時間で無次元化した時間、 N はシミュレートされる分子の総数である。 τ/N が十分小さい、即ち相関係数が十分小さいという条件下で、確率差分方程式の解はボルツマン方程式の解に一致する。

更に、任意の分子Aの時刻 τ における速度と任意の分子Bの時刻 $\tau+\eta$ における速度間の相関関数の表現を得た。 $N \gg 1$ かつ $\tau/N \ll 1$ の場合には次のようになる。分子AとBが同一の分子であれば相関関数は $\exp(-\theta\eta) + O(N^{-1})$ であり、AとBが異なる分子であれば相関関数はすべての η に対して $O(N^{-1})$ となる。ただし、 θ は $O(1)$ の定数である。

1. 緒 言

ボルツマン方程式は molecular chaos の仮設、即ち衝突対を構成する2つの分子の衝突前の速度の統計的独立性の仮設に立脚している [1]。この仮設を認めることにすると、この仮設が成立するための1つの必要条件として、当該2分子の衝突前の速度が無相関であることが要請される。即ち、ボルツマン方程式の諸々の解法は、この無相関の条件を厳密にあるいは少なくとも近似的に満たさなければならない。最近、筆者 [2] は直接シミュレーション法と呼ばれる解法の範ちゅうに入る1つの解法を提唱した。筆者の解法の特徴は、シミュレーションに必要な一連の確率法則が、条件付確率の考えによってすべてごく自然にボルツマン方程式から誘導されるという点にある。本研究の目的は、まず筆者の解法から衝突対をなす2分子の衝突前速度に対する相関係数の表現を求め、つぎにこれに基づいてどのような条件下で前述の無相関の条件が満たされるかを明らかにすることにある。

具体的な問題として、ここでは、マックスウェル分子から成る空間的に一様な非平衡気体の並進緩和の問題をとり挙げる。また、次の2つの仮定を置く。まず、すべての分子は閉じた系内に有り、この系からの分子の出入りはないものとする。この仮定によって、すべての時刻で系内の分子の総数は一定となる。この仮定は重要な意味を持つ。即ち、このような閉じた系内の分子の集団では、衝突のパートナーの数が限られるので、ある分子が以前に衝突したことがある分子と再び衝突する確率が時間の経過と共に増大する。換言すれば、衝突対をなす2分子の衝突前速度に対する相関係数が時間と共に大きくなる。更に、時刻0において分布関数 $f(\mathbf{C}, 0)$ は速度空間で球対称な密度を持つと仮定する。この仮定を導入する理由は、以下の解析を容易にするためである。

時刻0において $f(\mathbf{C}, 0)$ からサンプリングした総数 N 個の速度ベクトルのその後の挙動について考える。この挙動を支配する一連の確率法則 [2] を、まず、ただ1つの確率差分

方程式に集約表現する。この方程式は、連続な状態空間を持つ離散時間の多変量マルコフ過程を記述している。即ち、離散的な時刻 $\tau = n\Delta\tau$ ($\Delta\tau$ は時間ステップ, n は整数) における速度ベクトルの集合 $\{C_{i,n}; i=1,2,\dots,N\}$ はこの方程式によって、逐次、確率的に決定されて行く。通常、 N はシミュレートされる分子数、 $C_{i,n}$ は i 分子の時刻 $\tau = n\Delta\tau$ における速度と呼ばれる。今後 n もまた時刻と呼ぶことにする。第2節では、 $C_{i,n}$ の確率過程を確率差分方程式に表現したのち、これを用いて期待値 $E(C_{i,n})$ を求める。以下、 $C_{i,n}$ の直角座標における α 成分 ($\alpha = x, y, z$) を $C_{i\alpha,n}$ で表わすことにする。第3節では、分散 $\text{Var}(C_{i\alpha,n})$ および任意の相異なる2分子の速度に対する共分散 $\text{Cov}(C_{i\alpha,n}, C_{j\alpha,n})$ を求める。勿論 $i=j$ である。molecular chaos の仮説が満たされるためには、共分散が零となることが必要である。しかし実際には共分散は τ/N の増加と共に増大することが示される。そして以前 [2] に数値計算結果の考察から予想した次の事実に対し、明解な説明が与えられる。即ち、シミュレーション解の誤差が N の減少または τ の増加と共に増大するのは、相関係数が増大することに起因すると云える。第4節では、分子の現在の速度と過去の速度との相関を調べるために、自己共分散関数 $\text{Cov}(C_{i\alpha,n+h}, C_{i\alpha,n})$ および相互共分散関数 $\text{Cov}(C_{i\alpha,n+h}, C_{j\alpha,n})$ (ただし、 $i \neq j$) を求める [3]。 h は現在と過去の時間間隔である。 N が有限に留まる限りこれらの共分散関数は時刻 n に依存すること、即ち、分子速度の確率過程は定常過程にならないことが分る。この事実は、時刻0でたとえ気体が平衡状態にあるにせよ成立する。 $N \gg 1$ かつ $\tau/N \ll 1$ の条件下では、自己共分散関数は h の増加につれて指数関数的に減少し、相互相関関数はすべての h に対して非常に小さく N^{-1} 程度の大きさに留まる。

2. 分子の速度の確率過程

分子の速度 $\{C_{i,n}; i=1,2,\dots,N\}$ の確率過程は次の確率差分方程式で与えられる。

$$C_{i,n+1} = C_{i,n} + Z_{i,n}, \quad (1)$$

ここに

$$Z_{i,n} = \frac{1}{2} Y_{i,n} [g_{i,n}(1 - \cos \chi_{i,n}) + h_{i,n} \sin \chi_{i,n}]. \quad (2)$$

式(2)に含まれる確率変数の確率法則は、各々次のようになる。まず、離散型の確率変数 $Y_{i,n}$ の確率法則は

$$P[Y_{i,n}=1] = P_c, \quad (3a)$$

$$P[Y_{i,n}=0] = 1 - P_c. \quad (3b)$$

ただし、 $P[A]$ は事象 A の確率、 P_c は衝突確率を表わす。ここで対象としているマックスウェル分子に対しては、 P_c は i にも n にも依存しない。文献 [2] の式 (45) によって無次元時間 τ を定義すると、同文献の式 (48) から

$$P_c = \frac{2\beta_0^2}{A_2(5)} \left(\frac{N-1}{N} \right) \Delta\tau. \quad (4)$$

ただし、 $A_2(5) = 0.4362$, $\beta_0 = 2.391$ である。相対速度ベクトル $g_{i,n}$ は

$$g_{i,n} = C_{J(i,n),n} - C_{i,n}. \quad (5)$$

ここに、添字 $J(i, n)$ は、 i 分子の時刻 n における衝突のパートナーの名前 (番号) を与える確率変数である。 $J(i, n)$ の確率法則はマックスウェル分子については特に簡単になり

$$P[J(i, n) = k] = 0 \quad (k = i), \quad (6a)$$

$$P[J(i, n) = k] = 1/(N-1) \quad (k \neq i). \quad (6b)$$

$\mathbf{g}_{i,n}$ の偏向角 $\chi_{i,n}$ は無次元衝突径数 $\beta_{i,n}$ の関数で $\chi_{i,n} = \chi(\beta_{i,n})$ 。ただし、 $\chi(\cdot)$ は文献 [4] に与えられている。 β_0 を衝突径数の打切り値とすると、 $\beta_{i,n}$ に対する確率法則は

$$P[\beta < \beta_{i,n} \leq \beta + d\beta] = (2/\beta_0^2)\beta d\beta. \quad (7)$$

$h_{i\alpha,n}$ ($\alpha = x, y, z$) をベクトル $\mathbf{h}_{i,n}$ の直角座標における成分とすると

$$h_{ix,n} = g_{ip,n} \cos \varepsilon_{i,n}, \quad (8a)$$

$$h_{iy,n} = -(g_{iy,n}g_{ix,n} \cos \varepsilon_{i,n} + g_{i,n}g_{iz,n} \sin \varepsilon_{i,n})/g_{ip,n}, \quad (8b)$$

$$h_{iz,n} = -(g_{iz,n}g_{ix,n} \cos \varepsilon_{i,n} - g_{i,n}g_{iy,n} \sin \varepsilon_{i,n})/g_{ip,n}. \quad (8c)$$

ここに、 $g_{i\alpha,n}$ は $\mathbf{g}_{i,n}$ の α 成分であり、また

$$g_{i,n} = |\mathbf{g}_{i,n}|, \quad g_{ip,n} = \sqrt{g_{iy,n}^2 + g_{iz,n}^2}$$

である。衝突面の傾きを表わす $\varepsilon_{i,n}$ は角度 0 と 2π の間に一様に分布している確率変数で

$$P[\varepsilon < \varepsilon_{i,n} \leq \varepsilon + d\varepsilon] = (1/2\pi)d\varepsilon. \quad (9)$$

確率変数の集合 $\{Y_{i,n} : i = 1, 2, \dots, N ; n = 0, 1, 2, \dots\}$ のすべての要素は、互に独立でかつ同分布の確率法則に従う。これは集合 $\{J(i, n)\}$, $\{\beta_{i,n}\}$, $\{\varepsilon_{i,n}\}$ についても云える。更に、4 つの集合 $\{Y_{i,n}\}$, $\{J(i, n)\}$, $\{\beta_{i,n}\}$, $\{\varepsilon_{i,n}\}$ は互に独立である。

i 分子の速度の期待値 $E(\mathbf{C}_{i,n})$ について考えよう。時刻 $n=0$ では、すべての分子の速度は初期分布関数 $f(\mathbf{C}, 0)$ から各々独立にサンプリングされる。仮定により $f(\mathbf{C}, 0)$ は速度空間で球対称だから

$$E(\mathbf{C}_{i,0}) = 0. \quad (10)$$

数学的帰納法により、任意の時刻 n で

$$E(\mathbf{C}_{i,n}) = 0 \quad (11)$$

が成立することを容易に示し得る。

3. 分散と共分散

式 (11) を用いると

$$\text{Var}(C_{i\alpha,n}) = E(C_{i\alpha,n}^2), \quad (12a)$$

$$\text{Cov}(C_{i\alpha,n}, C_{j\alpha,n}) = E(C_{i\alpha,n}C_{j\alpha,n}). \quad (i \neq j) \quad (12b)$$

時刻 $n=0$ では、 $f(\mathbf{C}, 0)$ の球対称性から $\mathbf{C}_{i,0}$ のどの成分についても

$$E(C_{i\alpha,0}^2) = RT (\equiv V_0). \quad (13a)$$

ただし、 R は単位質量当りの気体定数、 T は気体の温度である。 $i \neq j$ に対する $\mathbf{C}_{i,0}$, $\mathbf{C}_{j,0}$ は $f(\mathbf{C}, 0)$ から独立にサンプリングされるから

$$E(C_{i\alpha,0}C_{j\alpha,0}) = E(C_{i\alpha,0})E(C_{j\alpha,0}) = 0. \quad (13b)$$

一般に、任意の時刻 n で

$$E(C_{i\alpha,n}^2) = V_0, \quad (14a)$$

$$E(C_{i\alpha,n}C_{j\alpha,n}) = C_n, \quad (i \neq j) \quad (14b)$$

が成立する。つまり、分散のみならず共分散 C_n も i, j, α に依存しない。分散は、すべての時刻で一定となる。 C_n は n にのみ依存し、勿論 $C_0=0$ である。式 (14) が成立することは、帰納法によって証明し得る。証明は省略する。 C_n は次の漸化式を満たす。

$$C_{n+1} = C_n + p(V_0 - C_n). \quad (15)$$

ただし、

$$p = P_c E_1 / (N - 1). \quad (16)$$

p は P_c を介して $\Delta\tau$ に比例する量である。式 (16) 中の E_1 は

$$E_1 = E(1 - \cos \chi_{i,n}). \quad (17)$$

初期条件 $C_0=0$ を用いて (15) の解は

$$C_n = (1 - q^n) V_0 \quad (18)$$

ただし、 $q = 1 - p$ である。相関係数 ρ_n は

$$\rho_n = C_n / V_0 = 1 - q^n. \quad (19)$$

これまで、離散的な時刻における相関係数について考えて来た。連続的な時刻における相関係数について考え、これを ρ_n ではなく $\rho(\tau)$ と書くことにする。 $\tau = n\Delta\tau$ を一定の値に保ち $\Delta\tau \rightarrow 0, n \rightarrow \infty$ とすると、式 (19) は

$$\rho(\tau) = 1 - \exp\left(-\frac{2\theta}{N}\tau\right). \quad (20)$$

ただし、 $\theta = 2A_1(5)/A_2(5) = 1.934$ である。 $A_1(5), A_2(5)$ については [4,5] を参照。

$\rho(\tau)$ は、 N 個の分子の中からランダムに選んだ 2 個の分子 (同一の分子ではないとする) の速度に対する相関係数である。式 (6) が示すように、マックスウェル分子ではある分子の衝突のパートナーはランダムに選ばれる。つまり、 $\rho(\tau)$ は衝突対を構成する 2 分子の衝突前の速度に対する相関係数である。すでに述べたように、molecular chaos の仮説は $\rho(\tau)=0$ を要請する。式 (20) が示すように、厳密に云えばこの仮説は分子の数 N が無限大のときのみ満たされる。シミュレーション法では N を有限にとらざるを得ないので、 $\rho(\tau)$ は時刻 τ と共に増加してゆく。 $\rho(\tau)$ の値の増加に伴って、シミュレーション解のボルツマン方程式の厳密解からのずれが増加することになる。さて $\rho(\tau)$ は比 τ/N の値と共に増加するから、文献 [2] で証明なしに述べた次の内容の正当性が明らかとなった。つまり、シミュレーションによって得られるデータの誤差が分子数 N の減少または時刻 τ の増加と共に増加するのは、衝突対を構成する 2 分子の速度の相関が強くなるからである。

4. 相 関 関 数

次式で定義される 2 種の共分散関数によって、分子の現在の速度と過去の速度との相関の強さを調べることにする。このような考察は、シミュレーションによって得られる解のエルゴード性を調べるのに必要となってくる。

$$\text{Cov}(C_{ia,n}, C_{ia,n+h}) = E(C_{ia,n} C_{ia,n+h}), \quad (21a)$$

$$\text{Cov}(C_{ja,n}, C_{ia,n+h}) = E(C_{ja,n} C_{ia,n+h}). \quad (21b)$$

ただし、 $i \neq j$ であり、現在と過去の時間間隔 h は正負の整数とする。第 1 式を自己共分散関数、第 2 式を相互共分散関数と呼ぶことにする [3]。式 (21) の右辺を次のように置く。

$$E(C_{ia,n}C_{ia,n+h})=F(n,n+h), \quad (22a)$$

$$E(C_{ja,n}C_{ia,n+h})=G(n,n+h). \quad (22b)$$

$h=0$ の場合は前節で取扱った。つまり、

$$F(n,n)=V_0, \quad (23a)$$

$$G(n,n)=C_n. \quad (23b)$$

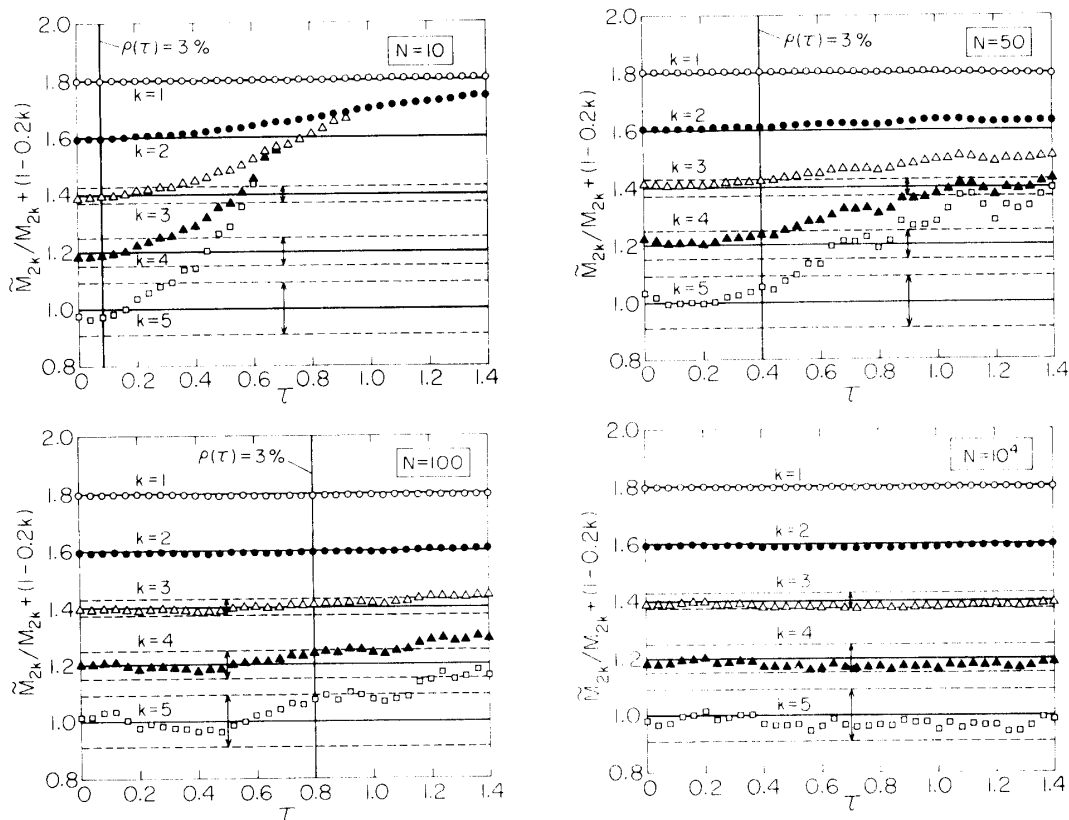
すなわち、 $h=0$ のときは $F(n,n+h)$, $G(n,n+h)$ は i, j, a に依存しない。帰納法によってこの事実が任意の h に対しても成立することを証明出来る。証明は省略するが、証明の最終段階で前節の式 (15) のような $F(n+h+1)$ と $F(n+h)$ および $G(n+h+1)$ と $G(n+h)$ に対する2つの漸化式を得る。その漸化式を解くと

$$\mu(n,n+h;N)=1-\frac{N-1}{N}(1-\rho_n)[1-(1-\theta\Delta\tau)^h], \quad (24a)$$

$$\nu(n,n+h;N)=\rho_n+\frac{1}{N}(1-\rho_n)[1-(1-\theta\Delta\tau)^h]. \quad (24b)$$

ただし、 $\mu(n,n+h;N)=F(n,n+h)/V_0$ は自己相関関数、 $\nu(n,n+h;N)=G(n,n+h)/V_0$ は相互相関関数である。

$\tau=n\Delta\tau$, $\eta=h\Delta\tau$ を一定に保って、 $\Delta\tau\rightarrow 0$, $n\rightarrow\infty$, $h\rightarrow\infty$ の極限を考える。得られる $\mu(n,n+h;N)$, $\nu(n,n+h;N)$ を各々 $\mu(\tau,\tau+\eta;N)$, $\nu(\tau,\tau+\eta;N)$ と書けば



第1図 シミュレーションのデータに及ぼす分子数 N の影響 (マックスウェル分子)

$$\mu(\tau, \tau + \eta; N) = 1 - \frac{N-1}{N} [1 - \exp(-\theta\eta)] [1 - \rho(\tau)], \quad (25a)$$

$$\nu(\tau, \tau + \eta; N) = \rho(\tau) + \frac{1}{N} [1 - \exp(-\theta\eta)] [1 - \rho(\tau)]. \quad (25b)$$

上式から、 N が有限のとき相関関数は τ に依存する。つまり確率過程は定常過程にはならないことが分る。 $N = \infty$ のときは式(25)は

$$\mu(\tau, \tau + \eta; \infty) = \exp(-\theta\eta), \quad (26a)$$

$$\nu(\tau, \tau + \eta; \infty) = 0. \quad (26b)$$

即ち、定常過程となる。シミュレーション法による計算では、十分大きな有限の値に N を選ぶ。次の場合について考えよう。

$$N \gg 1 \quad \text{かつ} \quad \tau/N \ll (2\theta)^{-1}.$$

この時式(25)は

$$\mu(\tau, \tau + \eta; N) \simeq e^{-\theta\eta} + \frac{1}{N} (1 + 2\theta\tau)(1 - e^{-\theta\eta}),$$

$$\nu(\tau, \tau + \eta; N) \simeq \frac{1}{N} (1 + 2\theta\tau - e^{-\theta\eta}).$$

上式から、 $\eta = \infty$ でも $O(N^{-1})$ の過去の記憶が現在に尾を引いていることが分る。

5. 例 題

シミュレーションの計算は有限の N に対してしか実行可能ではないので、相関係数 $\rho(\tau)$ は τ と共に増大する。ここでは実際にシミュレーションによって得られたデータを示し、データの誤差と $\rho(\tau)$ との関連を論ずる。

気体は $\tau = 0$ で平衡状態にあるものとする。明らかにボルツマン方程式の厳密解はマックスウェル分布である。しかし、シミュレーションによって得られる分布関数には、 $\rho(\tau) \neq 0$ のために厳密解からのずれが生じて来る。このずれの大きさの一つの目安として、 C^{2k} ($k=1, 2, \dots, 5$)のモーメント M_{2k} をとり挙げる。 C は分子の速度 C の大きさである。今後すべての速度は $\sqrt{2RT}$ で無次元にして考える。厳密解を用いると M_{2k} はすべての時刻 τ で

$$M_{2k} = (2k+1)!! / 2^k. \quad (27)$$

ただし、 $(2k+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2k+1)$ 。 \tilde{M}_{2k} をシミュレーションによるモーメントとする。比 \tilde{M}_{2k}/M_{2k} の1からのずれは $\rho(\tau)$ の大きさを反映することになる。ただし、 \tilde{M}_2/M_2 は例外で、実際、式(12a)から

$$\tilde{M}_2 = E(C_{ix,n}^2 + C_{iy,n}^2 + C_{iz,n}^2) = 3/2. \quad (28)$$

つまり $\tilde{M}_2 = M_2$ が N の大きさに関係なくすべての時刻で成立する。即ち、 $\rho(\tau)$ がどんなに大になってもこの関係は成立する。

シミュレーションの計算は文献[4]の手順に従って実施した。時間ステップ $\Delta\tau$ は0.002 偏向角の打切り値は 2° とした。 $0 \leq \tau \leq 1.4$ におけるモーメントを $N=10, 50, 100, 10^4$ に対して求めた。サンプルの大きさ $S(=MN)$ は 10^5 に固定した。ただし M はアンサンプルの要素数である。第1図に \tilde{M}_{2k}/M_{2k} を τ の関数として示す。(各 k に対するデータは $(1-0.2k)$

だけ上方にずらせてある。)まず, 理論的予測通り \tilde{M}_2 のデータは τ にも N にも依存しないことが分る. この事実は N が非常に小さい $N=10$ でさえ成立する. $k \geq 2$ に対する高次のモーメントは τ にも N にも, したがって $\rho(\tau)$ に依存する. データの誤差について論ずる前に, 厳密解が与えられたサンプルの大きさに対して示すゆらぎの大きさを調べなければならぬ. これはつぎのようになる.

確率密度がマックスウェル分布で与えられる確率変数 C について考える. C_1, C_2, \dots, C_s を確率変数 C の大きさ S のランダムサンプルとする. サンプル平均

$$M_{2k}^* = \frac{1}{S}(C_1^{2k} + C_2^{2k} + \dots + C_s^{2k}), \quad (k=1, 2, \dots, 5)$$

について考える. 中央極限定理を用いると, 厳密解からサンプリングしたデータ M_{2k}^*/M_{2k} のゆらぎは 99% の確率で

$$\left| \frac{M_{2k}^*}{M_{2k}} - 1 \right| \leq 2.58 \left[\frac{1}{S} \left(\frac{M_{4k}}{M_{2k}^2} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (29)$$

の限界内に留まることを示し得る.

第1図に矢印で示す破線の対は, 式(29)の等号で与えられるゆらぎの限界を示す. ただし, $k=1, 2$ に対してはそのような限界を示す破線を省略した. もしシミュレーションのデータがある τ でこの限界の外に出れば, その時刻で $\rho(\tau)$ は無視できない大きさに成長しており, シミュレーション解の誤差がもはや小さくないことはほとんど確実である. 逆に, もし τ/N が小さく, よって $\rho(\tau) \ll 1$ の条件が満たされておれば, どの次数のモーメント \tilde{M}_{2k} のデータもみな式(29)の限界内に留まるはずである. 第1図の垂直な実線は $\rho(\tau) = 3\%$ となる時刻を示す. この直線の左では $\rho(\tau) < 3\%$ であり, 実際, この領域ではシミュレーションのデータが式(29)の限界内に留まることが分る. つまり $\rho(\tau) < 3\%$ のときシミュレーション解は厳密解の非常によい近似解であると云える.

6. 結 言

τ/N が十分小さく, したがって衝突対を構成する2分子の速度の相関係数 $\rho(\tau)$ が十分小さい(例えば3%以下の)とき, 本論文に示す確率差分方程式はボルツマン方程式の等価な表現と見なし得る. 従って, $\rho(\tau) \ll 1$ の条件下では, この確率差分方程式を用いてボルツマン方程式の厳密解を求め得る.

参 考 文 献

- [1] C. Cercignani; *Mathematical Methods in Kinetic Theory*, Plenum, New York, p. 26 (1969).
- [2] K. Nanbu; *Direct Simulation Scheme Derived from the Boltzmann Equation. I. Mono-component Gases*, *J. Phys. Soc. Japan*, **49**, 2042 (1980).
- [3] D. R. Cox and H. D. Miller; *The Theory of Stochastic Processes*, Chapman and Hall, London, p. 331 (1978).
- [4] K. Nanbu and Y. Watanabe; *Relaxation Rates of Inverse-Power and Rigid-Sphere Molecules*, *Rep. Inst. High Speed Mech., Tōhoku Univ.*, Vol. 43, No. 334 (1981).

- [5] S. Chapman and T.G. Cowling; The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge Univ., London, p. 172 (1970).