

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

S. V. Shevkunov, P. N. Vorontsov-Velyaminov,  
Thermodynamic properties of ion clusters and their  
effect on the mechanism of homogeneous nucleation  
in an ion plasma – calculation by the Monte-Carlo  
method in an  $NpT$  ensemble,  
*TVT*, 1982, Volume 20, Issue 6, 1025–1031

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6497>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that  
you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.87

May 16, 2025, 02:28:47



# ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

НОЯБРЬ — ДЕКАБРЬ

1982

МОСКВА

Журнал основан в 1963 году

Выходит 6 раз в год

УДК 533.951

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КЛАСТЕРОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЗМ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ В ИОННОЙ ПЛАЗМЕ. РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО В $NpT$ -АНСАМБЛЕ

*Шевкунов С. В., Воронцов-Вельяминов П. Н.*

Методом Монте-Карло в изотермо-изобарическом ансамбле моделируются равновесные термодинамические свойства ионных кластеров. Обнаружена область термодинамической устойчивости ионных цепочечных зародышей к сворачиванию в компактную структуру. Показано, что в этой области параметров механизм гомогенной нуклеации плазмы качественно отличается от обычного механизма нуклеации через критический зародыш и пересытить ионную плазму в этой области невозможно. Обсуждаются обнаруженные ранее структурные переходы в малой ионной системе, предлагается качественная картина фазовой диаграммы.

В исследовании конденсированных систем различного типа и, в частности, кулоновских систем важную роль в настоящее время играет моделирование на ЭВМ ([1] и ссылки в ней). Наряду с разнообразными численными экспериментами по расчету свойств макроскопических фаз все большее число работ посвящается моделированию малых систем (кластеров) [2—14]. В частности, интерес к кластерам заряженных частиц связан с их ролью в проводимости и других свойствах плазмы [15], ионных расплавов и растворов электролитов [16].

Для исследования равновесных свойств ионных малых систем, содержащих от десяти до нескольких десятков частиц, в [12] использован метод Монте-Карло в  $NVT$ -ансамбле: электронейтральная в целом система ионов помещалась внутрь сферической оболочки фиксированного радиуса; влияние термостата учитывалось заданием температуры. Расчеты равновесных свойств [12] показали, что для ограниченной малой системы ионов наблюдаются те же области на фазовой диаграмме с характерной внутренней структурой, что и при моделировании соответствующих макросистем [17—19], а именно, области: слабых (дебаевских) корреляций *I*, ионных пар *II* и тройных корреляций *III*. Далее при изохорическом понижении температуры малая система ионов собирается в каплю *IV*, имеющую рыхлую цепочечную структуру, которая, в свою очередь, переходит при дальнейшем понижении температуры в компактную каплю *V*.

Границы между этими областями фиксировались в [12] по изломам на температурных зависимостях внутренней энергии и аномалиям других величин. Оказалось, что положение этих границ на температурной шкале и значения удельных величин мало отличаются от соответствующих значений, полученных ранее для ионных макросистем. Этим многокомпо-

нентные кулоновские системы характерно отличаются от однокомпонентной системы с короткодействующим потенциалом (аргон), для которой различия между свойствами малых систем и макросистем весьма значительны [7].

В данной работе приводятся результаты расчета равновесных свойств малой ионной системы методом Монте-Карло с использованием изотермо-изобарического  $NpT$ -ансамбля. Ограниченная система ионов помещается в сферическую оболочку переменного радиуса. Тепловой и механический контакты изучаемой малой системы с макроскопической средой учитываются заданием температуры и давления. Использование метода Монте-Карло в  $NpT$ -ансамбле для моделирования малых систем предложено впервые в [20]. В первых расчетах свойств ионных малых систем методом  $NpT$ -ансамбля [13] получены убедительные свидетельства наличия сильно развитых коллективных явлений в системах из двенадцати ионов. Предлагаемая работа является продолжением этих исследований. На основе приведенных результатов и данных предыдущих работ [12, 14] обсуждается механизм зародышеобразования и конденсации при фазовом переходе газ — жидкость в ионной макроскопической системе.

**Модель и метод.** Расчеты проводились для двухкомпонентной электронеutralной в целом системы ионов ( $N=12$ ) со сферически симметричным парным потенциалом

$$U_{\pm} = \frac{q^2}{a} \left( \frac{1}{n} \left( \frac{a}{r} \right)^n \pm \frac{a}{r} \right), \quad (1)$$

где  $r$  — расстояние между ионами. Результаты представлены в системе единиц, где за основу приняты заряд  $q$  и диаметр иона  $a$ ; температура измеряется в единицах  $q^2/(ak)$  ( $k$  — постоянная Больцмана), давление — в  $q^2/a^4$  и т. д.

Генерировались марковские цепи длиной от 800 тыс. до 22 млн. шагов. Внутренняя энергия и объем системы вычислялись усреднением по марковской цепи; дифференциальные термодинамические характеристики системы (изотермическая и адиабатическая сжимаемость, температурный коэффициент объемного расширения, изохорическая и изобарическая теплоемкости, показатель адиабаты) вычислялись через соответствующие одномерные корреляторы и автокорреляторы энергии и объема системы. Расчеты проводились на ЭВМ ЕС 1030 и 1033 по методу «счета с продолжением» с записью промежуточных результатов на магнитный диск. Программа компилировалась оптимизирующим FORTRAN-транслятором в рамках операционной системы ОС.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1, 2 представлены избыточная (по отношению к идеальному газу) удельная внутренняя энергия  $u$  и удельный объем системы 12 ионов, рассчитанные вдоль трех изобар. Для соответствующей макросистемы первая изобара  $p_1$  является, по данным расчетов [19], надкритической, две остальные  $p_2$  и  $p_3$  — подкритическими. На всех трех изобарах наблюдаются области гладкого хода термодинамических функций в зависимости от температуры, разделенные аномальными изменениями, соответствующими скачкам или изломам. В соответствии с [12] эти области соответствуют качественно различным типам межчастичных корреляций: *I* — область слабых корреляций дебаевского типа, *II* — образование ионных пар, *III* — рост тройных корреляций, *IV* — образование микрокапли с цепочечной структурой (схематично  $+-+--+-\dots$ ), *V* — область компактной микрокапли, *VI* — микрокристалл.

Термические коэффициенты одновременно реагируют на изменение внутренней структуры при равновесном охлаждении системы. На изобаре  $p_1$  прохождение границы областей *III* и *IV* раньше всего, при  $T=0,075$ , отражается на изотермической  $\kappa_T$  и адиабатической  $\kappa_s$  сжимаемостях (рис. 3); при  $T=0,058$  «срабатывают» температурный коэффициент объемного расширения  $\alpha_p$  (рис. 4) и показатель адиабаты  $\gamma = (c_p + 1,5)/(c_v + 1,5)$ ; изохорическая  $c_v$  и изобарическая  $c_p$  теплоемкости достигают своих экстремумов только при  $T=0,050$  (рис. 5), когда  $\kappa_T$  и  $\kappa_s$  уже миновали свои пиковые значения. Из этого ясно, насколько условным для малой системы

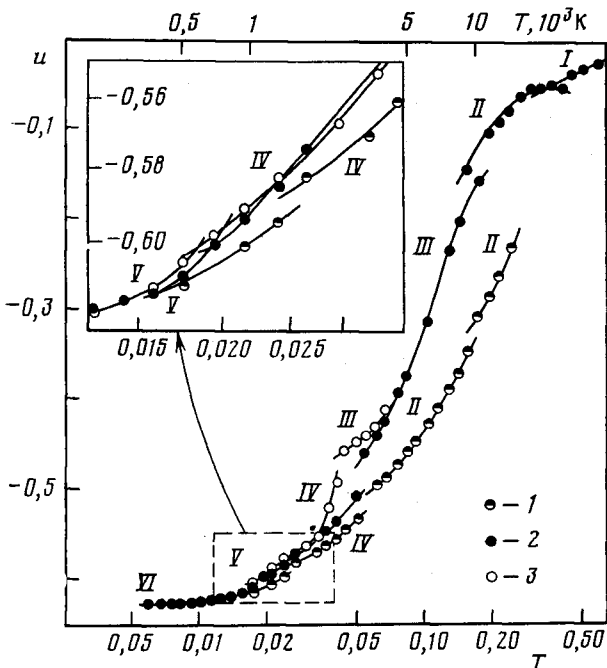


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной (по отношению к идеальному газу) системы 12 ионов для давлений: 1 —  $p_1 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $p_2 = 10^{-4}$ ; 3 —  $p_3 = 5 \cdot 10^{-5}$  (для KCl 82 МПа; 3,9; 2 соответственно). Верхняя шкала соответствует абсолютной температуре для K+Cl<sup>-</sup>. Цифрами помечены участки с различной структурой малой системы

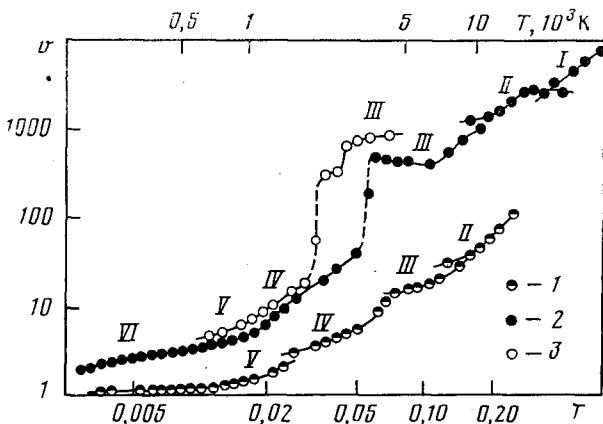


Рис. 2. Температурные зависимости удельного объема малой ионной системы вдоль изобар: 1 —  $p_1 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $p_2 = 0,1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $p_3 = 0,05 \cdot 10^{-3}$ . Пунктирные участки кривых соответствуют скачкообразному изменению объема при каплеобразовании

является понятие «точки конденсации». В качестве границ между структурными областями будем использовать изломы на зависимостях для внутренней энергии.

При более низких давлениях (изобары  $p_2$  и  $p_3$ ) наблюдается нерегулярное поведение (осцилляции) термических коэффициентов в непосредственной близости от точек структурных изменений в системе. Объясняется этот эффект малостью системы. Действительно, в макросистеме с ростом числа частиц  $N$  средние значения растут в  $\sqrt{N}$  раз быстрее, чем флуктуации. В малой системе флуктуации могут иметь тот же порядок величины, что и средние значения. Вблизи точек структурных перестроений флуктуации объема и энергии усиливаются, при этом средние значения

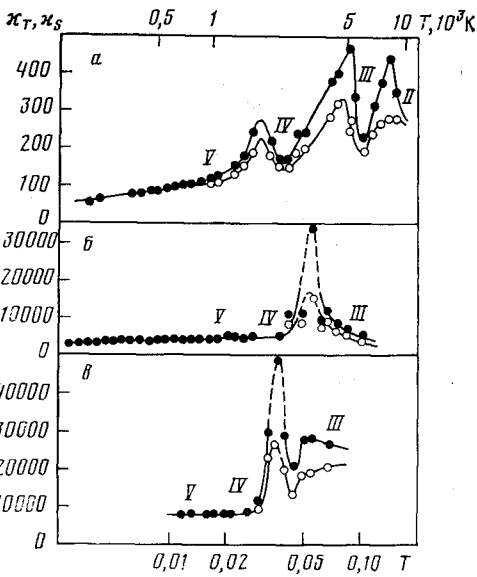


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости удельных изотермической (точки) и адиабатической (кружки) сжимаемостей для: а —  $p_1$ ; б —  $p_2$ ; в —  $p_3$

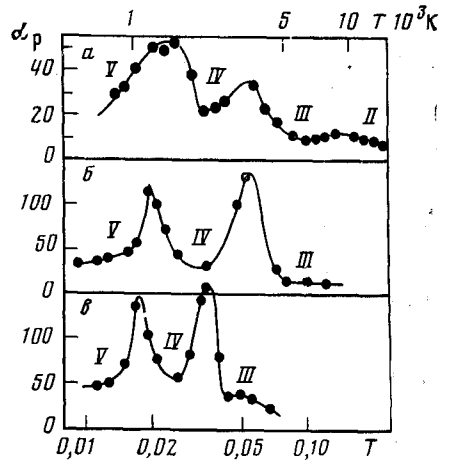


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости удельного температурного коэффициента объемного расширения для: а —  $p_1$ ; б —  $p_2$ ; в —  $p_3$

смещаются относительно наиболее вероятных значений, поскольку функции распределения соответствующих величин, вообще говоря, асимметричны. Если флуктуации объема и энергии малой системы вблизи, например, точки каплеобразования достаточно развиты, возможно появление всплесков средних значений (локальные максимумы на изобарах  $p_2$  и  $p_3$  при  $T=0,055$  и  $T=0,035$  соответственно (рис. 2)) и соответствующих им осцилляций термических коэффициентов (резкое уменьшение  $c_p$  и  $c_v$  при  $T=0,06$  на изобарах  $p_2$  и  $p_3$  (рис. 5), минимумы  $\chi_T$ ,  $\chi_S$  и  $\alpha_p$  при  $T=0,045$  на изобаре  $p_3$  (рис. 3, в; 4, в) и др.). Поскольку величины флуктуаций объема и энергии могут быть различны, их средние значения смещаются неодинаково. Так, например, на участке  $0,030 < T < 0,045$  изобары  $p_3$  внутренней энергии системы уменьшается на  $\approx 0,1$  (рис. 1), а флуктуации энергии увеличиваются на  $\approx 0,01$ ; в этом случае тенденция уменьшения энергии превалирует над ростом флуктуаций. Объем системы на этом же температурном интервале уменьшается на  $\approx 250$  (рис. 2), такой же порядок имеют и флуктуации объема, вследствие чего его поведение более сложно.

При  $T=0,023$  для  $p_1$ ,  $T=0,020$  для  $p_2$  и  $T=0,019$  для  $p_3$  на температурных зависимостях внутренней энергии (рис. 1) имеется аномалия, связанная со сворачиванием цепочечной ионной микрокапли в компактную структуру. Сжимаемости  $\chi_T$ ,  $\chi_S$ , теплоемкости  $c_p$ ,  $c_v$ , показатель адиабаты  $\gamma$  и температурный коэффициент расширения  $\alpha_p$  имеют в этих точках ярко выраженные максимумы (рис. 3–5). В макросистеме этой аномалии соответствует фазовый переход первого рода. Из величины скачка энтальпии нетрудно оценить удельную теплоту, выделяемую при сворачивании микрокапли: для  $p_1$   $\Delta Q \approx 0,02$  (240 ккал/моль для  $K^+Cl^-$ ).

Для изобары с низким давлением  $p_3$  пик на  $\chi_T$ , соответствующий сворачиванию микрокапли, исчезает, хотя на других дифференциальных характеристиках он остается —  $\chi_T$  не «реагирует» на сворачивание цепочечной микрокапли. Объясняется это тем, что в приближении невзаимодействующих кластеров граница между цепочечными и компактными микрокаплями проходит на фазовой диаграмме по изотерме [14], и, следовательно, на любых частных производных, вычисленных вдоль этой изотермы, и на  $(\partial v / \partial p)_T$ , в частности, не может быть аномалий: аномалии

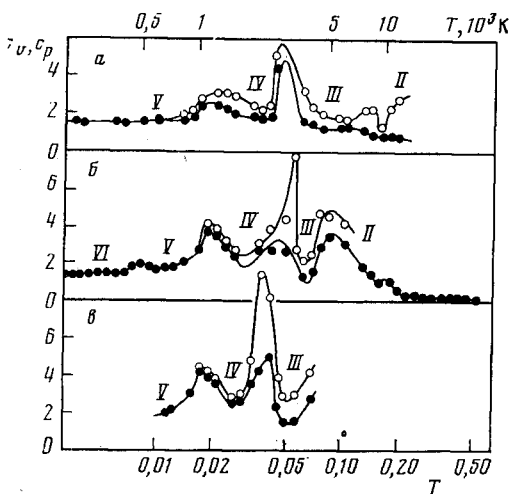


Рис. 5

Рис. 5. Температурные зависимости избыточных изохорической и изобарической теплоемкостей в расчете на одну частицу (точки —  $c_v$ , кружки —  $c_p$ ) для: а —  $p_1$ ; б —  $p_2$ ; в —  $p_3$ . Локальные максимумы соответствуют качественным изменениям внутренней структуры малой ионной системы

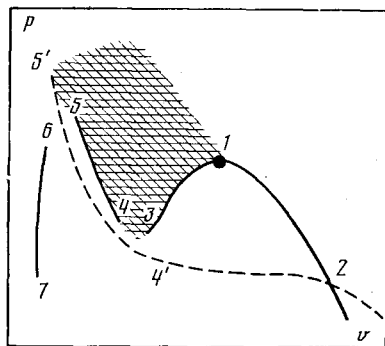


Рис. 6

Рис. 6. Схематичная фазовая диаграмма симметричной малой ионной системы в окрестности критической точки 1: 1-2-4'-3 — область сосуществования цепочечной микрокапли с ионным газом; между 4-5 и 6-7 — область сосуществования цепочечной и компактной модификаций микрокапли; между 1-3 и 4-5 — область ионных цепочек

появляются при пересечении изотермы. Иначе говоря, градиент функции  $v(p, T)$  ортогонален граничной изотерме. При больших давлениях, например для  $p_1$ , оболочка вырезает часть конфигурационного пространства системы, граница между цепочечными и компактными микрокаплями смещается с изотермы — на  $\kappa_T$  появляется пик, а термодинамическое поведение микрокапли уже не может быть описано в рамках приближения не взаимодействующих кластеров.

Теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  в точке сворачивания цепочечной микрокапли имеют максимумы примерно одинаковой высоты: 90–95% тепла, выделяемого микрокаплей при сворачивании в этом случае, приходится на изменение внутренней энергии и только 5–10% образуется за счет работы внешних сил; при увеличении давления доля последней, очевидно, будет возрастать, а разница  $c_p$  и  $c_v$  при сворачивании микрокапли увеличиваться (изобара  $p_1$  на рис. 5, а).

**Механизм нуклеации.** Область термодинамической устойчивости к сворачиванию ионных цепочечных структур не имеет аналога в системах электронейтральных частиц типа атомов благородных газов [2–11], поскольку цепочкам в последних соответствуют не локальные минимумы энергии, как для ионных систем, а седловые точки на энергетической поверхности. При сворачивании ионной цепочки ее энергия понижается незначительно вследствие экранирования кулоновского потенциала; в системах электронейтральных частиц компактные структуры в энергетическом отношении значительно выгоднее «рыхлых» структур. В ионных системах выгодность цепочечных структур в энтропийном отношении в определенной области фазовой диаграммы превалирует над их невыгодностью в энергетическом отношении, так что цепочкам соответствует более низкое значение свободной энергии. Цепочечные микрокапли в этой области фазовой диаграммы, очевидно, будут служить центрами гомогенной нуклеации, а их структура — определять ее механизм.

Хорошо известно [21], что возможность пересыщения газообразной фазы при фазовом переходе газ — жидкость связана с нелинейным по числу частиц  $N$  поведением свободной энергии зародышей  $F_0(N)$ . Так, например, неэкстенсивная добавка в свободной энергии (поверхностная

свободная энергия) в сферических зародышах ведет себя как  $\sim N^{2/3}$ . В цепочечной микрокапле роль поверхности играют ее концы, вклад от которых вследствие сильного экранирования кулоновского потенциала практически не зависит от  $N$ , уже начиная с  $N=6-10$  [14], и свободная энергия цепочечной микрокапли оказывается линейной функцией  $N$ .

Равновесное распределение по размерам в приближении невзаимодействующих кластеров имеет вид [22]

$$\rho(N) = (2\pi m k T / h^2)^{3/2} N^{-3/2} \exp[-F_0(N)/kT] z^N, \quad (2)$$

где  $m$  — масса иона;  $h$  — постоянная Планка;  $z$  — активность.

Для возможности наблюдения критического пересыщения должно выполняться условие отсутствия критических зародышей на обозримых в физическом эксперименте временах. Учитывая, что временные масштабы физического эксперимента (секунды) примерно на десять порядков превышают временные масштабы межйонного взаимодействия даже в наиболее «вязких» (и, следовательно, в кинетическом отношении медленно эволюционирующих) ионных системах — электролитах (например, средняя продолжительность жизни ионных кластеров в электролитах при нормальных условиях порядка  $10^{-11}$  с [23]), отсутствие в системе зародышей критического размера  $N^*$  означает  $\rho(N^*) \ll 10^{-n}$  см $^{-3}$ , где  $n$  имеет порядок десяти. Чтобы обеспечить такое обеднение критическими зародышами, зависимость (2) должна иметь минимум глибиной не менее  $\rho(N^*)/\rho(1) = 10^{-n}/\rho(1) \approx 10^{-(n+19)}$ , т. е. отклонение свободной энергии  $F_0(N)$  от линейной по  $N$  зависимости должно превышать  $(n+19) \ln(10) kT \approx 70 kT$ . В рассматриваемой системе отклонение  $F_0(N)$  от линейной зависимости для цепочечных ионных зародышей не превышает  $kT$  согласно оценкам [14]. Это означает, что в области термодинамической устойчивости к сворачиванию ионных цепочек пересытить ионную плазму невозможно (метастабильные состояния отсутствуют).

**Фазовая диаграмма.** Кроме представленных на рис. 1—5 изобар, достаточно подробно рассчитаны изотермы  $T_1=0,05$  (в диапазоне  $p=1,2 \cdot 10^{-3} - 28 \cdot 10^{-3}$ ) и  $T_2=0,077$  ( $p=1,1 \cdot 10^{-3} - 14 \cdot 10^{-3}$ ) с целью убедиться в невозможности скачкообразного сворачивания цепочечной микрокапли при изотермическом сжатии системы. Все термодинамические характеристики системы гладкие, скачкообразных изменений структуры системы не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что граница между цепочечными и компактными структурами ионной микрокапли весьма близка к изотерме. Отклонение от изотермы в области более высоких температур при повышении давления в системе (см., например, относительное смещение точек сворачивания цепочечной микрокапли на изобарах  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  (рис. 4)) объясняется деформацией ионной цепочки за счет механического контакта с окружением.

На основании результатов данной работы (а также [12, 14]) предлагается следующая качественная картина фазовой диаграммы симметричной малой ионной системы (рис. 6). Область термодинамической устойчивости к сворачиванию цепочечных микрокапель (заштрихована) ограничивается справа отрезком кривой сосуществования газ — жидкость 1—2 от критической точки ( $T_{кр} \sim 0,065$ ,  $v_{кр} \sim 10$ ,  $p_{кр} \sim 10^{-3}$  [19]) до точки пересечения с граничной изотермой  $T_{гр} = 0,020 \pm 0,002$  (1200 К для  $K^+Cl^-$ ); снизу граница проходит по подкритическому отрезку 2—3 граничной изотермы  $T_{гр}$ . Кривой 1—3 ограничена область сосуществования цепочечной микрокапли с ионным газом. Левее отрезка 1—3 газовая фаза отсутствует. Кривыми 4—5 и 6—7 ограничена область сосуществования цепочечной и компактной модификаций микрокапли; левее отрезка 6—7 микрокапля обладает компактной структурой.

Нельзя сказать определенно, как сшиваются между собой кривые 1—3, 4—5 и 6—7: для этого необходимы более подробные расчеты. Однако сам факт наличия этих границ и их примерное расположение в изученной области давлений ( $p_1 > p > p_3$ ) можно считать установленными.

Выше критической точки 1 область цепочечных микрокапель без разрыва переходит в область газообразной фазы.

При переходе к макроскопическому пределу ( $N \rightarrow \infty$ ) фазовая диаграмма системы будет претерпевать изменения, однако они коснутся главным образом той ее части, которая расположена левее критической точки или ниже граничной изотермы  $T_{гр}$ . Вдали от критической точки, в области высоких плотностей и низких температур, цепочечная микрокапля скачкообразно сворачивается в компактную структуру. При этом интенсивный характер термодинамических функций микрокапли, присущий цепочечным структурам, теряется — отличие от макросистемы становится существенным. Хотя количественно это отличие оценить сейчас нельзя, качественно макросистема в этой области, вероятно, ведет себя так же, как и микрокапля. Существуют две устойчивые модификации — «рыхлая» жидкость с цепочечной структурой и «плотная» жидкость. В [14] отмечалось, что переход между этими двумя модификациями в макросистеме представляет собой фазовый переход первого рода с поглощением тепла.

Правее критической точки  $I$  и выше граничной изотермы  $T_{гр}$  термодинамическое поведение ионной микрокапли близко к поведению макросистемы, поэтому положение границы  $I-2$  изменится незначительно при переходе к макроскопическому пределу (смещение по температуре, например, как показывают проведенные расчеты, не превышает нескольких процентов). Эта граница представляет особый интерес, поскольку именно вдоль нее происходит конденсация ионной плазмы в жидкую фазу. Расчеты показали, что выше граничной температуры  $T_{гр}$  при  $3900 \text{ K} > T > 1200 \text{ K}$  для  $K^+Cl^-$  (участок  $I-2$ ) конденсация идет через образование цепочечного зародыша, и, следовательно, на этом участке ионную плазму пересчитать невозможно. Ниже  $T_{гр}$  возможен обычный механизм гомогенной нуклеации через критический зародыш с образованием метастабильных состояний, поскольку здесь зародыши плотной фазы обладают компактной структурой. Если не учитывать слабой зависимости значения  $T_{гр}$  от числа частиц в системе  $N$ , то при  $T > T_{гр}$  плазма конденсируется в «рыхлую» жидкость, при  $T < T_{гр}$  — в «плотную» жидкость или кристаллическую структуру.

Ленинградский гос. университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
4.VIII.1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
2. Lee J. K., Barker J. A., Abraham F. F. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3166.
3. McGinty D. J. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 4733.
4. Briant C. L., Burton J. J. Phys. Sci., 1973, v. 243, p. 100.
5. Briant C. L., Burton J. J. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2045.
6. Kristensen W. D., Jensen E. J., Cotterill R. M. J. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4161.
7. Воронцов-Вельяминов П. Н., Павлов В. А. ТВТ, 1975, т. 13, № 2, с. 302.
8. Павлов В. А., Воронцов-Вельяминов П. Н. ТВТ, 1977, т. 15, № 6, с. 1165.
9. Бродская Е. Н., Русанов А. И. Колл. ж., 1977, т. 34, с. 636.
10. Бродская Е. Н., Русанов А. И. Колл. ж., 1977, т. 34, с. 646.
11. Eiters E. H., Kaelberer J. Phys. Rev., 1975, v. A11, p. 1068.
12. Воронцов-Вельяминов П. Н., Шевкунов С. В. Физика плазмы, 1978, т. 4, с. 1354.
13. Воронцов-Вельяминов П. Н., Шевкунов С. В., Добробоженко О. А., Шифф В. К. Получение и анализ чистых веществ, вып. 4, 1979.
14. Шевкунов С. В., Воронцов-Вельяминов П. Н. Деп. ВИНТИ № 2652-79, 1979.
15. Лагарков А. Н., Сарычев А. К. ТВТ, 1979, т. 17, № 3, с. 466.
16. Стокс Р., Робинсон Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
17. Часовских В. П., Воронцов-Вельяминов П. Н. ТВТ, 1976, т. 14, № 2, с. 379.
18. Воронцов-Вельяминов П. Н., Часовских В. П. Вестн. ЛГУ, 1975, № 10, с. 30.
19. Воронцов-Вельяминов П. Н., Шифф В. К. Деп. ВИНТИ № 2086-79, 1979.
20. Шевкунов С. В., Воронцов-Вельяминов П. Н. Методы Монте-Карло в вычислительной математике и математической физике. Тр. VI Всес. сов., 1979, с. 104.
21. Румер Ю. Б., Рыбкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972, с. 99.
22. Купи Ф. М., Русанов А. И. ТМФ, 1970, т. 2, с. 265.
23. Turq P., Lantelme F., Levesque D. Mol. Phys., 1979, v. 37, p. 223.