

УДК 532

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ МАСШТАБЫ
В ЛАГРАНЖЕВОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОВЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ****Т.В. Локотош¹, Н.П. Маломуж¹, К.Н. Панкратов²**¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

E-mail: malomuzhnp@list.ru

²Одесский национальный политехнический университет, Институт подготовки иностранных граждан, Украина

Статья поступила 21 марта 2013 г.

Обсуждаются значения и температурная зависимость максвелловского времени релаксации вязких натяжений и радиуса лагранжевой частицы, которые являются основными пространственно-временными масштабами в лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций. Эти параметры играют определяющую роль в оценках относительной величины коллективной составляющей коэффициента самодиффузии молекул. Особое внимание уделяется согласованности оценок, полученных с помощью различных подходов.

Ключевые слова: лагранжева частица, максвелловское время релаксации, коэффициент самодиффузии молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью процессов переноса в жидкостях является существенная роль коллективных составляющих теплового движения молекул. Это проявляется в том, что скорость теплового движения молекулы является суммой двух составляющих:

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_c + \mathbf{V}_r,$$

первая из которых представляет скорость совместного перемещения группы соседних молекул, а вторая — скорость движения некоторой молекулы относительно ее ближайшего окружения. По своему смыслу эти составляющие являются статистически независимыми, поэтому коэффициент самодиффузии молекул также оказывается суммой коллективной и одночастичной составляющих:

$$D_s = D_c + D_r.$$

Важная роль коллективной составляющей коэффициента самодиффузии впервые была отмечена в работе [1]. Там же было показано, каким образом она может быть определена с помощью экспериментальных данных по некогерентному рассеянию тепловых нейтронов.

Основы теории, так называемой лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций, позволяющей оценить величину и температурную зависимость D_c , были заложены в [2]. Дальнейшее развитие и уточнение этого подхода было представлено в работах [3—5]. Было установлено, что

$$D_c = \frac{k_B T}{5\pi\eta r_L}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; η — динамическая сдвиговая вязкость;

$$r_L = 2\sqrt{v\tau_M}, \quad (2)$$

r_L — радиус лагранжевой частицы; $v = \eta/\rho$ — кинематическая сдвиговая вязкость, где ρ — плотность; τ_M — маквелловское время релаксации вязких натяжений.

К сожалению, непосредственный расчет коллективной составляющей коэффициента самодиффузии по формуле (1) затрудняется отсутствием надежных сведений о величине и температурной зависимости максвелловского времени релаксации или радиуса лагранжевой частицы.

В представленной работе мы хотим изложить: 1) основные методы получения оценок для τ_M и r_L , которые, по сути, являются основными пространственно-временными масштабами в лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций и 2) обсудить их величину и температурную зависимость.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ τ_M И r_L

В этом разделе будут рассмотрены следующие наиболее общие методы оценки величин и температурных зависимостей τ_M и r_L :

а) τ_M вычисляется на основе максвелловского соотношения между ним и сдвиговой вязкостью, а также высокочастотным модулем сдвига;

б) τ_M принимается равным времени оседлой жизни молекул τ_0 , которое, в свою очередь, находится из экспериментальных данных по некогерентному рассеянию тепловых нейтронов;

в) для определения r_L используется зависимость $r_L = \left(\frac{3m_L}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$ между ним и массой лагранжевой частицы, для нахождения которой используются высокочастотные асимптотики спектров некогерентного рассеяния тепловых нейтронов;

г) τ_M восстанавливается по формулам (1) и (2) при условии, что значение D_c отождествляется с аналогичной величиной, определяющей коллективную составляющую D_0 коэффициента самодиффузии согласно данным некогерентного рассеяния тепловых нейтронов.

Оценка τ_M на основе максвелловского соотношения. Оценке величины τ_M для аргона посвящены многие работы, среди которых наиболее ранними и успешными являются [6—8]. В них максвелловское время релаксации определяется формулой:

$$\tau_M = \eta / G_\infty, \quad (3)$$

в которой G_∞ имеет смысл высокочастотного модуля сдвига в жидком аргоне и оценивается методами молекулярной динамики (МД). Таким путем, в частности, в работе [6] было найдено, что при температуре тройной точки аргона ($T \approx T_{tr} \approx 84$ К) время максвелловской релаксации

$$\tau_M \approx 2,24 \cdot 10^{-13} \text{ с}. \quad (4)$$

Отметим, что значения τ_M во всех указанных работах принимают согласованные значения.

В случае воды, а также других молекулярных жидкостей ситуация усложняется тем, что расчеты высокочастотного модуля сдвига жидкой воды методами МД не проводились. Можно, однако, значение G_∞ аппроксимировать близким по смыслу и величине значением модуля сдвига G для кристаллической фазы воды, т.е. модулем сдвига гексагонального льда. Так, согласно [9], при $T = -5$ °С значение G равно

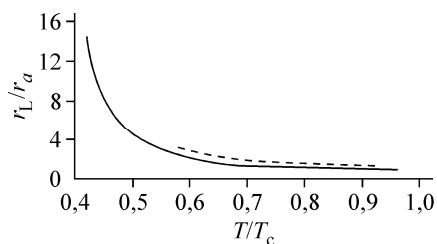
$$G = 3,5 \cdot 10^{10} \text{ г/см} \cdot \text{с}^2. \quad (5)$$

В близкой к ней точке кристаллизации воды ее сдвиговая вязкость $\eta = 1,79 \cdot 10^{-2}$ П, поэтому

$$\tau_M \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ с}. \quad (6)$$

Это значение является несколько заниженным, так как высокочастотный модуль сдвига жидкой воды меньше модуля сдвига гексагонального льда. В [10] указывается меньшее значение модуля сдвига гексагонального льда: $G \approx 3,07 \cdot 10^{10}$ г/см·с, чему соответствует значение максвелловского времени релаксации

Рис. 1. Температурные зависимости отношения r_L/r_a радиуса лагранжевой частицы r_L (см. (2)) к ван-дер-ваальсову радиусу молекулы r_a для воды (темная линия) и аргона (штрихи).
Здесь $r_a = 1,598 \text{ \AA}$ для аргона [11] и $r_a = 1,508 \text{ \AA}$ для воды



$$\tau_M \approx 5,7 \cdot 10^{-13} \text{ с.} \quad (7)$$

Для описания температурной зависимости максвелловского времени релаксации в самом грубом приближении можно считать, что она вызывается изменением сдвиговой вязкости:

$$\tau_M(T) \approx \tau_M(T_0) \frac{\nu(T)}{\nu(T_0)}, \quad (8)$$

где T_0 целесообразно отождествлять с температурой кристаллизации жидкости. В этом приближении характер температурной зависимости радиуса лагранжевой частицы описывается формулой

$$r_L(T) \approx r_L(T_0) \frac{\nu(T)}{\nu(T_0)} \quad (9)$$

и представлен на рис. 1. Как видим, радиус лагранжевой частицы вблизи точки кристаллизации воды достигает 20 \AA .

Достаточно грубое предположение, лежащее в основе (8), равносильно допущению, что высокочастотная скорость поперечного звука, $c_{t\infty}^2 = \frac{G}{\rho}$, в жидкости не зависит от температуры

на кривой сосуществования. Это допущение является некорректным, так как высокочастотный модуль сдвига существенно зависит от плотности системы, а значит, и от температуры. То же самое можно сказать и о сдвиговой вязкости воды [12]. Обращаясь, как и в [12], к соображениям размерности, находим: $c_{t\infty}^2(T) = c_{t\infty}^2(T_0) \left(\frac{\nu(T)}{\nu(T_0)} \right)^{1/3}$. Таким образом, мы ожидаем, что

$$\tau_M(T) \approx \tau_M(T_0) \left(\frac{\nu(T)}{\nu(T_0)} \right)^{2/3} \quad (10)$$

и

$$r_L(T) \approx r_L(T_0) \left(\frac{\nu(T)}{\nu(T_0)} \right)^{7/8}. \quad (11)$$

Проверка соотношения (10) будет дана ниже.

Взаимосвязь τ_M со временем оседлой жизни молекул τ_0 . По своему смыслу время оседлой жизни молекулы фактически является временем жизни локального квазикристаллического упорядочения молекул жидкости. Именно с ним естественно связывается и сдвиговая упругость жидкости на высоких частотах. Отсюда следует, что значения времени оседлой жизни и максвелловского времени релаксации сдвиговых натяжений могут быть отождествлены между собой:

$$\tau_M = \tau_0. \quad (12)$$

Время оседлой жизни τ_0 определяется по полуширине $\gamma_D(\mathbf{k}^2)$ диффузионного пика некогерентного рассеяния тепловых нейтронов согласно формуле:

$$\gamma_D(\mathbf{k}^2) \approx D_s \mathbf{k}^2 - \tau_0 D_r^2 \mathbf{k}^4 + \tau_0^2 D_r^2 \mathbf{k}^6 + \dots, \quad (13)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, связанный с изменением импульса нейтрона соотношением: $\mathbf{k} = \Delta \mathbf{p} / \hbar$. Область применимости формулы (13) ограничивается неравенством: $\tau_0 D_s \mathbf{k}^2 < (<<) 1$. Экспериментальные значения D_0 коллективной составляющей коэффициента самодиффузии принимаются равными:

Т а б л и ц а 1

Значения τ_0 (пс), восстановленные в [13] по работам P. Blanckenhagen (Bl) [14], J. Teixeira (T) [15], L.A. Bulavin et al. (B) [16], S.M. Iskenderov (N) [17], S. Magazu (M) [18]

T	Bl	T	B	N	M	T	Bl	T	B	N	M
255		7,2				285		0,69			
268		2,2				293		0,5		0,45	
270	1,3					295					1,15
278		1,19				298			0,7		
283	0,85				1,9	308	0,45				1

$$D_0 = D_s - D_r. \quad (14)$$

Значения τ_0 , определенные с помощью формулы (13) в [13], представлены в табл. 1.

Значение времени максвелловской релаксации в точке кристаллизации воды согласно табл. 1 принимается равным:

$$\tau_M(T_0) = 1 \cdot 10^{-12} \text{ с}. \quad (15)$$

Оно в 1,8 раза превышает значение (7), однако не приводит к значительному росту радиуса лагранжевой частицы (всего в 1,2 раза). Сравнение значений $\tau_M(T)$, рассчитанных по формулам (10) и (15), со значениями времени оседлой жизни из табл. 1 приведено на рис. 2. Как видим, в интервале температур ($273 \text{ K} < T < 310 \text{ K}$), соответствующем наибольшей точности экспериментальных данных, согласие (10) и (15) с ними является вполне удовлетворительным.

Определение массы и радиуса лагранжевой частицы. Известно [19], что низкочастотная составляющая пика квазиупругого некогерентного рассеяния тепловых нейтронов имеет диффузионную природу и описывается лоренцианом:

$$I(\mathbf{k}, \omega) \approx \frac{\gamma_D(\mathbf{k}^2)}{\omega^2 + \gamma_D^2(\mathbf{k}^2)},$$

где полуширина пика $\gamma_D(\mathbf{k}^2)$ описывается формулой (13). В то же время характер частотной зависимости сечения рассеяния нейтронов на высоких частотах, $\omega \gg \gamma_D(\mathbf{k}^2)$, существенно изменяется и описывается гауссианом (см. [20]):

$$I(\mathbf{k}, \omega) \approx \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\gamma_n^2(\mathbf{k})}\right).$$

В работе [13] показано, что в интервале волновых векторов $1 \text{ \AA}^{-2} < \mathbf{k}^2 < 10 \text{ \AA}^{-2}$ полуширина γ_n нейтронного пика связана с массой лагранжевой частицы соотношением:

$$m_L = \frac{12k_B T}{(d\gamma_n / dk)^2}. \quad (16)$$

Радиус лагранжевой частицы определяется ее массой и плотностью жидкости ρ стандартным образом:

$$r_L = \left(\frac{3m_L}{4\pi\rho}\right)^{1/3}.$$

Полученные таким образом оценки r_L представлены в табл. 2.

В соответствии с лагранжевой теорией тепловых гидродинамических флуктуаций $r_L = 2(\nu\tau_M)^{1/2}$. Подставляя сюда $\tau_M \approx$

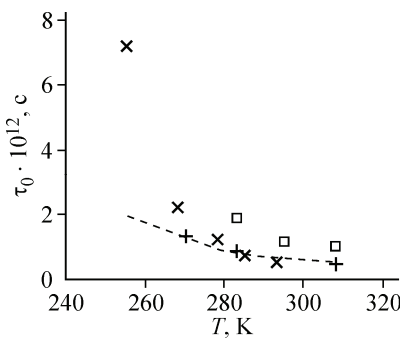


Рис. 2. Температурная зависимость времени оседлой жизни молекул воды. Экспериментальные данные: + [14], x [15], □ [18]. Штриховая линия построена по формулам (10) и (15)

$\approx 4,5 \cdot 10^{-13}$ с при $T = 308$ К и $v \approx 0,74 \cdot 10^{-2}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, находим $r_L = 11,5 \text{ \AA}$, что совпадает со значением $r_L = (11,5 \pm 0,9) \text{ \AA}$ из табл. 2. При $T = 288$ К масса лагранжевой частицы в соответствии с нашими оценками равна:

$$m_L \approx 250m_w.$$

При добавлении электролита сетка водородных связей разрушается, и значение m_L заметно уменьшается (см. [13]): $m_L(\text{NaCl}) \approx 200m_w$, $m_L(\text{NaNO}_3) \approx 150m_w$, $m_L(\text{CsCl}) \approx 135m_w$.

Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость радиуса r_L лагранжевой частицы для воды

T, K	308	329	348	368
$r_L, \text{\AA}$	$11,5 \pm 0,9$	$9,8 \pm 0,9$	$8,8 \pm 0,8$	$6,3 \pm 0,5$

СОГЛАСОВАННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $\tau_M(T)$ И КОЛЛЕКТИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ

Для определения характера температурной зависимости максвелловского времени релаксации на кривой сосуществования "пар—жидкость" сравним значения коллективной составляющей D_0 коэффициента самодиффузии, которые получены из данных по некогерентному рассеянию тепловых нейтронов, с теми его значениями, которые вычисляются по формуле

$$D_c = \frac{k_B T}{10\pi\eta\sqrt{v\tau_M}}$$

при допущении, что

$$\tau_M(T) \approx \tau_M(T_0) \left(\frac{v(T)}{v(T_0)} \right)^p.$$

Результаты такого сравнения при $p = 0, 2/3, 1$ представлены кривыми 1, 2, 3 на рис. 3. Как видим, отношения D_c/D_s и D_0/D_s оказываются особенно близкими при $p = 2/3$.

Хотя этот результат получен по экспериментальным данным для воды, представляется естественным считать его пригодным и для других жидкостей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В представленной работе сделана попытка систематизации результатов, полученных на протяжении нескольких десятилетий относительно величины и температурной зависимости максвелловского времени релаксации вязких натяжений и радиуса лагранжевой частицы.

Наиболее важным нам представляется следующий результат — температурная зависимость максвелловского времени релаксации описывается формулой:

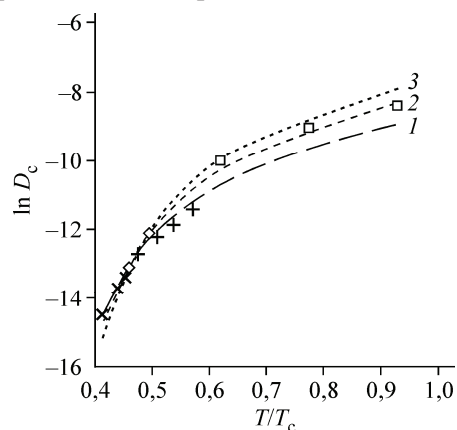
$$\tau_M(T) = \tau_M^{(0)} \cdot (v/v_0)^{2/3}.$$

Он подкрепляется: 1) данными о температурной зависимости времени оседлой жизни молекул, 2) сравнением значений радиуса лагранжевой частицы, полученных непосредственным расчетом по формуле (2) и определенных по полуширине нейтронного пика при $1 \text{ \AA}^{-2} < k^2 < 10 \text{ \AA}^{-2}$ и 3) наилучшим воспроизведением температурной зависимости коллективной составляющей коэффициента самодиффузии, определенной по полуширине нейтронного пика при $k^2 \ll (<) 1 \text{ \AA}^{-2}$ и вычисленного по формуле (1).

Оптимальным значением времени максвелловской релаксации следует принять:

$$\tau_M^{(0)} = 5,7 \cdot 10^{-13} \text{ с.}$$

Рис. 3. Сравнение экспериментальных значений $\ln D_0$ (\square [17], $+$ [14], \diamond [18], \times [15]) со значениями $\ln D_c$, рассчитанными по формулам (1), (2) и (10)



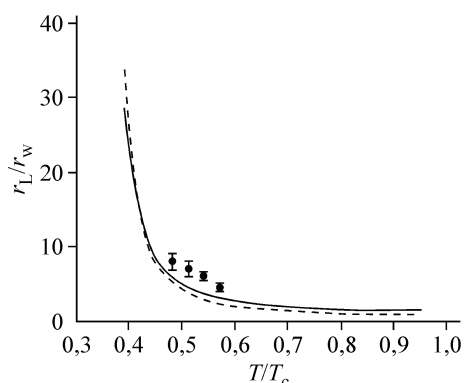


Рис. 4. Температурная зависимость отношения r_L/r_w .

Сплошная линия соответствует температурной зависимости максвелловского времени релаксации согласно (10), штриховая — (8), точки соответствуют данным табл. 2. Для радиуса молекулы воды принято значение $r_w = 1,4 \text{ \AA}$ (половина длины водородной связи в воде)

Именно при нем наблюдается наилучшее согласие экспериментальных (D_0) и расчетных (D_c) значений коллективной составляющей коэффициента самодиффузии молекул воды (см. [13]). Подчеркнем, что величина D_0 определяется независимо от D_c по экспериментальным значениям ширины диффузионного пика в некогерентном рассеянии медленных нейтронов.

Это значение максвелловского времени релаксации при температуре кристаллизации воды использовалось нами в работах [5, 13, 21]. В существенно более ранней работе [21] полагалось $\tau_M^{(0)} = 5,0 \cdot 10^{-13}$ с. К сожалению, в работах [21] и [22] температурная зависимость максвелловского времени релаксации описывалась формулой (8), приводящей к несколько завышенным значениям коллективной составляющей коэффициента самодиффузии. В [5, 13] температурная зависимость $\tau_M(T)$ уже корректируется согласно формуле: $\tau_M(T) = \tau_M^{(0)} \cdot \left(\frac{v}{v_0}\right)^{3/4}$, но все еще остается недостаточно удовлетворительной.

Радиус лагранжевой частицы, в соответствии с нашими выводами относительно температурной зависимости $\tau_M(T)$, описывается выражением:

$$r_L(T) \approx r_L^{(0)} \left(\frac{v(T)}{v(T_0)}\right)^{5/6}.$$

Значение $r_L^{(0)}$, определяемое формулой (2) при $\tau_M^{(0)} = 5,7 \cdot 10^{-13}$ с, попадает в область наномасштабов:

$$r_L^{(0)} = 20 \text{ \AA}.$$

Более того, при понижении температуры в переохлажденной области радиус лагранжевой частицы продолжает расти. При комнатных температурах значение $r_L(T)$ оказывается меньшим примерно в 2 раза (рис. 4).

Сравним теперь полученные нами значения пространственно-временных масштабов в лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций с соответствующими масштабами в картине теплового движения молекул, основанной на компьютерном моделировании теплового движения молекул в воде [23—26]. Одним из путей идентификации коллективных движений в жидкой воде принято изучение 1) среднего времени жизни водородной связи τ_H и 2) времени полураспада τ_p перколяционного кластера, образованного водородными связями. Значения этих времен указаны в табл. 3.

Как видим, их значения близки между собой и практически не отличаются от времени ди-

Т а б л и ц а 3

Характерные времена жизни водородной связи и полураспада перколяционного кластера согласно [23] и [24]

T, К	250	261	280	297	310
$\tau_H \cdot 10^{12}$, с	26,5		12	7,0	6,84
$\tau_p \cdot 10^{12}$, с	33,3	20,5	14,28	7,96	7,45

польной релаксации [27, 28]. Однако времена τ_H и τ_p превышают время оседлой жизни молекул τ_0 , а заодно и время максвелловской релаксации, более чем на порядок. Этого и следовало ожидать, поскольку о релаксации сдвиговых напряжений в жидкости можно говорить только на временах, сопоставимых с периодами колебательных мод жидкости, и, в частности, с периодом колебаний водородной связи. Поэтому времена τ_H и τ_p отра-

жают те процессы перестройки внутренней структуры лагранжевой частицы, которые не создают сдвиговых и продольных напряжений. Уместно также добавить, что времена τ_H и τ_p остаются все же значительно меньшими по сравнению с характерным временем жизни лагранжевой частицы: $\tau_L \sim r_L^2 / 6D_s$. В согласии с этим находятся и результаты работы [25], свидетельствующие, что в окружении конкретной молекулы присутствуют как молекулы, расстояние до которых сохраняется в течение долгого времени, так и молекулы, которые быстро от нее удаляются. В сущности, основной тезис Фишера [2] о том, что молекула жидкости одновременно: 1) перемещается совместно со своим окружением в поле тепловых гидродинамических флуктуаций и 2) смещается относительно своего ближайшего окружения — получает, таким образом, еще одно обоснование.

Отметим, что и размер лагранжевой частицы, $\sim 10 \text{ \AA}$ при комнатных температурах, вполне удовлетворительно согласуется с оценками и визуализациями гидродинамических потоков в [23].

Выполнение этой работы было стимулировано профессором Г.Г. Маленковым. Мы благодарны ему, а также Ю.И. Наберухину и В.П. Волошину за неоднократное полезное обсуждение затронутых в статье вопросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оскотский В.С.* // Физика твердого тела. – 1963. – **5**. – С. 1082.
2. *Фишер И.З.* // ЖЭТФ. – 1971. – **61**. – С. 1648.
3. *Lokotosh T.V., Malomuzh N.P.* // Physica A. – 2000. – **286**. – P. 474.
4. *Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Shakun K.S.* // J. Mol. Liq. – 2002. – **96-97**. – P. 245.
5. *Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P.* // J. Mol. Liq. – 2008. – **137**. – P. 1.
6. *Dexter A.R., Matheson A.J.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **54**. – P. 203.
7. *Verlet L.* // Phys. Rev. – 1967. – **159**. – P. 98; Phys. Rev. – 1968. – **165**. – P. 201.
8. *Levesque D., Verlet L.* // Phys. Rev. A. – 1970. – **2**. – P. 2514.
9. *Физическая акустика* / ред. У. Мэзона. – Т. 3-Б. – М.: Мир, 1968.
10. CRS handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 67th ed/Ed.-in-chief R.C. West. – Boca Raton: CRS Press, 1996.
11. *Крокстон К.А.* Физика жидкого состояния. Статистическое введение. – М.: Мир, 1978.
12. *Маломуж Н.П., Олейник А.В.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 1093.
13. *Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Pankratov K.N.* // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – **55**. – P. 2021.
14. *Blanckenhagen P.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1972. – **76**. – P. 891.
15. *Teixeira J., Bellissent-Funel M.-C., Chen S.-H., Dianoux J.* // Phys. Rev. A. – 1985. – **31**. – P. 1913.
16. *Bulavin L.A., Verbinskaya G.N., Komarova L.O., Krotenko V.T.* // Ukr. J. Phys. – 2005. – **50**. – P. 938.
17. *Искендеров С.М., Новиков А.Г.* // Препринт ФЭИ-965, Обнинск, 1979. – С. 32.
18. *Magazu S., Migliardo F., Telling M.T.F.* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**. – P. 1020.
19. *Гуревич И.И., Тарасов Л.В.* Физика нейтронов низких энергий. – М.: Наука, 1965.
20. *Safford G.J., Leung P.S., Naumann A.W., Schaffer P.C.* // J. Chem. Phys. – 1969. – **50**. – P. 4444.
21. *Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Shakun K.S.* // Ukr. J. Phys. – 2004. – **49**. – P. 556.
22. *Маломуж Н.П., Фишер И.З.* // Журн. структур. химии. – 1973. – **14**. – С. 405.
23. *Волошин В.П., Наберухин Ю.И., Маленков Г.Г.* // Электронный журн. "Структура и динамика молекулярных систем". – 2011. – **10А**. – С. 12.
24. *Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П.* // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**. – С. 1485.
25. *Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**. – С. 1133.
26. *Malenkov G.G., Naberukhin Yu.I., Voloshin V.P.* // Struct. Chem. – 2011. – **22**. – P. 459.
27. *Okada K., Yao M., Hiejima Y., Kohno H., Kojihara Y.* // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 3026.
28. *Pruppacher H.R.* // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**. – P. 101.