

# Проявление жидкостных и твердотельных свойств растворов по данным электронной релаксации парамагнитных ионов. Немарковские процессы

© Г.П. Вишневецкая, Е.Н. Фролова, Р.М. Юльметьев\*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

\* Казанский государственный педагогический университет, Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 3 июля 2001 г.)

Двумя независимыми методами — ЭПР и нерезонансного парамагнитного поглощения в параллельных полях — измерены ширины линий  $\delta H$  и времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  ионов  $Gd^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  в водных, водно-глицериновых и водно-полиэтиленгликолевых растворах при концентрациях парамагнитных ионов, обеспечивающих диполь-дипольный механизм релаксации. Экспериментальные данные позволили выявить плавный переход от чисто жидкостного (диффузионного) к квазитвердотельному (режим жесткой решетки) проявлению спиновой релаксации. Установлено, что стандартные и хорошо апробированные формулы для диполь-дипольных взаимодействий в жидкостном (время корреляции трансляционного движения  $\tau_c \ll T_2$ ) и в твердотельном ( $\tau_c \gg T_2$ ) приближениях хорошо описывают предельные случаи. Для полного теоретического описания экспериментальных зависимостей, в том числе и наблюдаемого плавного перехода, использована развитая одним из авторов немарковская теория спиновой релаксации в неупорядоченных средах. Теория учитывает коллективные эффекты памяти спиновых и молекулярных (решеточных) переменных с помощью функций памяти первого и второго порядка для взаимодействий спинов между собой и с решеткой. Найдена корреляция между величинами спинов и температурно-вязкостными границами перехода к немарковской релаксации. Выявлены случаи, когда твердотельному переходу в спиновой релаксации способствуют структурные преобразования в растворах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32915а) и фонда НИОКР РТ (грант 14-78/2000(Ф)).

Хорошо известно, что проявление электронной релаксации парамагнитных ионов в конденсированной среде существенно зависит от взаимодействий спинов и свойств самой среды. Межмолекулярные (диполь-дипольные и обменные) взаимодействия зависят от расстояния между парамагнитными центрами и интенсивности трансляционного движения частиц в растворе. Их исследования методами радиоспектроскопии дают информацию о пространственном распределении парамагнитных частиц в объеме жидкой решетки, а следовательно, о структуре растворов и изменении молекулярной подвижности парамагнитных комплексов в растворах различной вязкости и концентрации.

В настоящей работе главное внимание уделено ситуации, в которой происходит изменение масштабов времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  и времен корреляции молекулярного движения  $\tau_c$ :  $T_2 \gg \tau_c$ ,  $T_2 \sim \tau_c$ ,  $T_2 \ll \tau_c$ . Согласно представлениям о немарковских случайных процессах, это изменение связано с плавным переходом спин-системы из режима марковской к квазимарковской, а затем — к немарковской спиновой релаксации. Физически это означает плавный переход от жидкостной к твердотельной модели релаксации.

## 1. Методика эксперимента

Для приготовления растворов использовались соли нитратов хрома, марганца и гадолиния марки „чда“. Концентрация ионов  $Cr^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  в растворах изменялась

от 0.01 М до концентрации, близкой к максимальной растворимости этих солей (в водных растворах 2.7 и 3.6 М соответственно). Заметим, что межмолекулярные взаимодействия в этих растворах связаны только с диполь-дипольными взаимодействиями. В растворах  $Mn^{2+}$  при высоких концентрациях наряду с диполь-дипольными проявляется влияние обменных взаимодействий, поэтому использовались такие концентрации  $Mn^{2+}$ , при которых обмен отсутствует (0.5 М). Изменение вязкости в растворах достигалось либо варьированием концентрации самих солей, либо варьированием содержания глицерина и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в растворителе. Вязкость измерялась с помощью вискозиметра Оствальда или вискозиметра, сконструированного Гончаровым [1].

Измерение времен и скоростей спин-спиновой релаксации проводилось при комнатной температуре двумя независимыми методами: нерезонансного парамагнитного поглощения в параллельных полях (НПП) [2,3] и методом ЭПР в X-диапазоне длин волн. Отметим, что наблюдаемые сигналы поглощения в водно-глицериновых и водно-полиэтиленгликолевых растворах даже при незначительном содержании воды обязаны акваионам [3,4].

Для определения ширины линии, обусловленной диполь-дипольными взаимодействиями ( $\delta H_{dd}$ ) из измеренной полной ширины линии ( $\delta H$ ), вычитался концентрационно-независимый вклад  $\delta H_0$ , обязанный внутримолекулярным механизмам релаксации и, возможно, непол-

ностью усредненной тонкой структуре. Для лоренцовой формы линии  $\delta H_{dd} = \delta H - \delta H_0$ , для гауссовой формы линии  $\delta H_{dd} = (\delta H^2 - \delta H_0^2)^{1/2}$ . Оценки показали, что форма линии является лоренцовой для водных и водно-глицериновых растворов, концентрация  $Gd^{3+}$  или  $Cr^{3+}$  в которых не превышает 2.5–2.7 М. При более высоких концентрациях  $Gd^{3+}$  форма линии становится гауссовой. Проблемы определения концентрационно-независимого вклада не существует в методе НПП, поскольку нерезонансное поглощение, обязанное спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации, измеряется отдельно, причем диполь-дипольные взаимодействия являются определяющими для  $T_2$  и не вносят вклад в  $T_1$  [3].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений ширин линий относительно концентрации парамагнитных центров приведены на рис. 1, а ширин линий и времен релаксации  $T_2$  относительно вязкости представлены на рис. 2–6. Из рис. 1 видно, что концентрационно-независимый вклад  $\delta H_0 = 204$  G для водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  и  $\delta H_0 = 150$  G для водных растворов  $Cr(NO_3)_3$ . Если измерения проводились при постоянной концентрации парамагнитных ионов, а вязкость менялась благодаря изменению содержания глицерина или ПЭГ в растворе (рис. 3 и 5), то величины  $\delta H_0$  определялись из спектров ЭПР разбавленных растворов ( $\sim 0.01$  М) с аналогичным составом растворителя и практически теми же значениями вязкости.

Согласно рис. 2–6, экспериментальные зависимости  $T_{2dd}$ ,  $\delta H_{dd}$  и  $\delta H_{dd}/C$  от вязкости для растворов ионов с различными величинами спинов являются однотипными, т. е. в маловязких растворах  $\delta H_{dd}$  растет при увеличении вязкости, а  $T_2$  соответственно укорачивается и плавно переходит к постоянной величине, не зависящей от дальнейшего изменения вязкости. Наблюдаемые экспе-

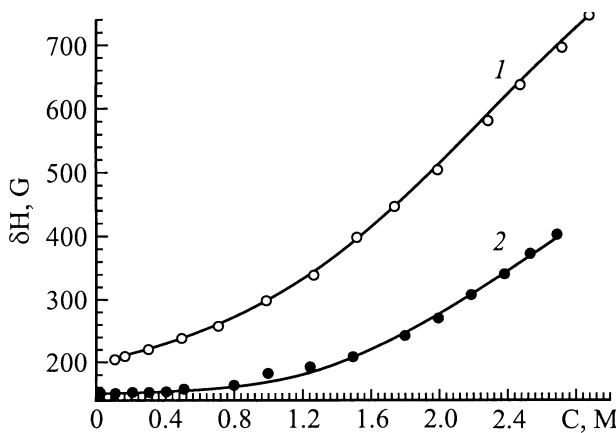


Рис. 1. Зависимость полной ширины линии ЭПР от концентрации  $Gd(NO_3)_3$  (1) и  $Cr(NO_3)_3$  (2) в водных растворах при 298 К.

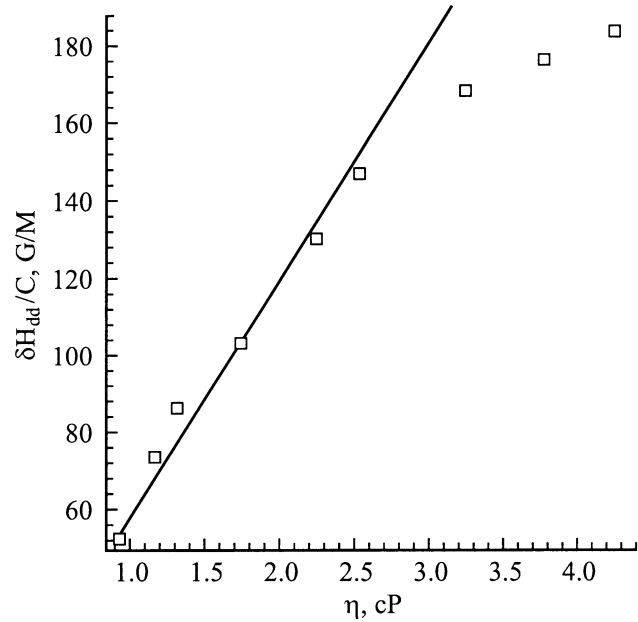


Рис. 2. Зависимость  $\delta H_{dd}/C$  от вязкости при 298 К в водных растворах  $Gd(NO_3)_3$ ; точки — экспериментальные результаты, сплошная линия — теоретические результаты в жидкостном приближении.

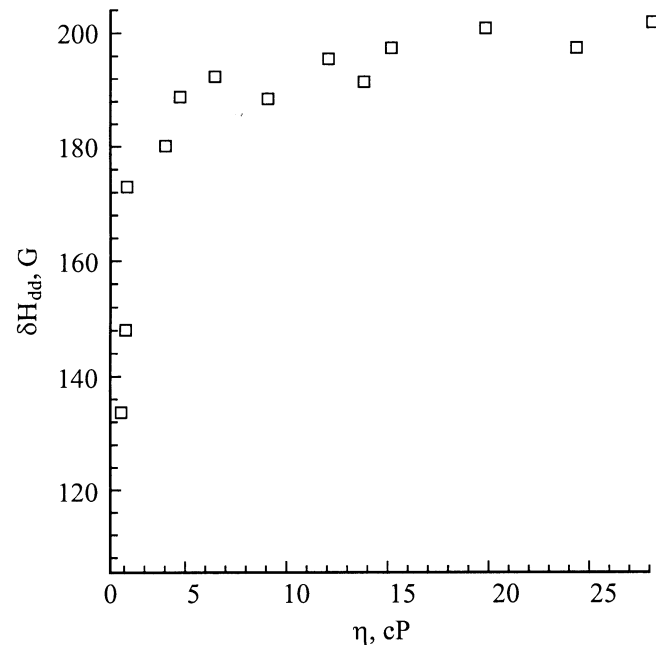
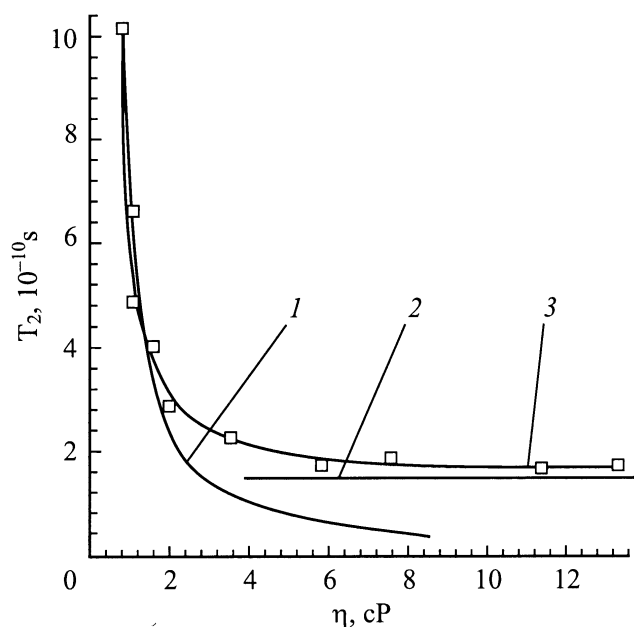


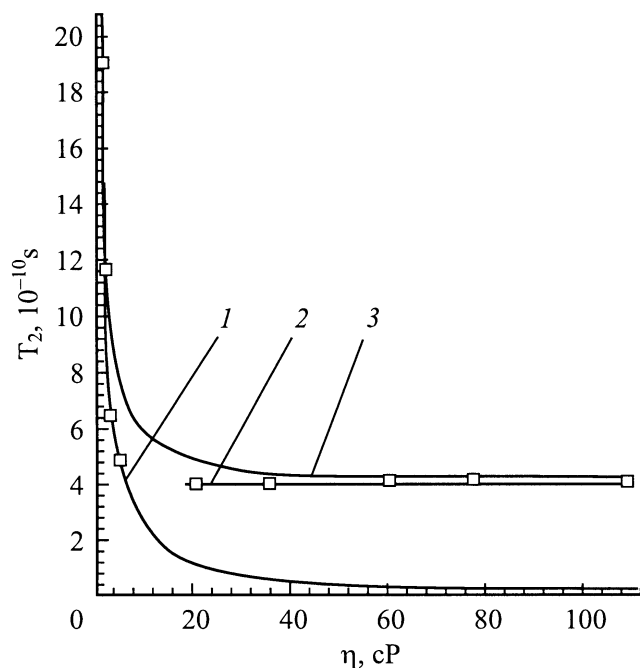
Рис. 3. Зависимость  $\delta H_{dd}$  от вязкости при 298 К в 1.2 М водно-глицериновых растворах  $Gd(NO_3)_3$ ; величины  $\eta$  соответствуют различным концентрациям глицерина в растворе.

риментальные зависимости за исключением области плавного перехода описываются известными и хорошо апробированными формулами [5–7]

$$\frac{1}{T_2} = 1.78 \cdot 10^{23} \frac{g^4 \beta^4}{h^2 k} \cdot \frac{\eta}{T} CS(S+1) \quad (1)$$



**Рис. 4.** Зависимость времени спин-спиновой релаксации от вязкости при 298 К в водных растворах  $Gd(NO_3)_3$ ; значения вязкости соответствуют различным концентрациям  $Gd(NO_3)_3$ ; точки — экспериментальные данные; 1 — теоретические результаты в жидкостном приближении; 2 — теоретические результаты в твердотельном приближении; 3 — результаты нашей теории.



**Рис. 5.** Зависимость времени спин-спиновой релаксации от вязкости при 298 К в 0.5 М водно-полиэтиленгликолевых растворах  $Mn(NO_3)_2$ ; величины  $\eta$  соответствуют различным концентрациям ПЭГ в растворах; точки — экспериментальные данные; обозначения кривых те же, что на рис. 4.

в жидкостном приближении (время корреляции трансляционного броуновского движения  $\tau_c < T_2$ ) и

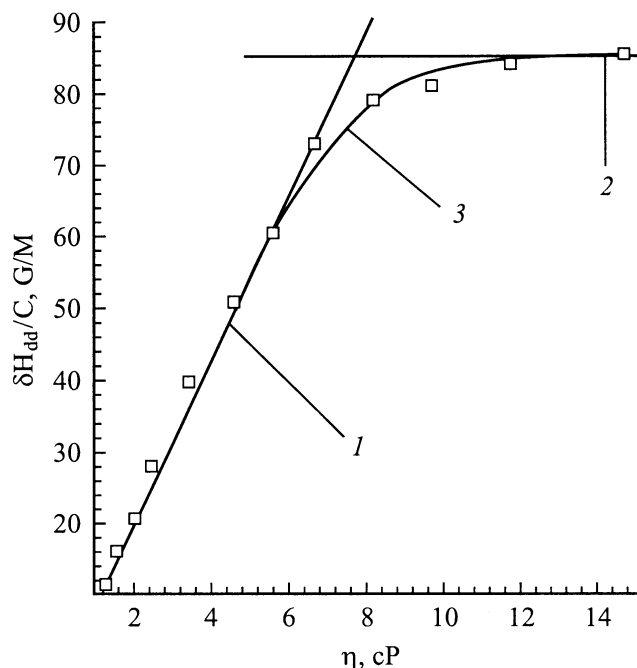
$$\frac{1}{T_2} = 26.29 \cdot 10^{20} \frac{g^2 \beta^2}{\hbar} C \sqrt{S(S+1)} \quad (2)$$

в твердотельном приближении, когда диполь-дипольные взаимодействия уже не усредняются молекулярным движением ( $\tau_c > T_2$ ). Здесь  $\eta$  — макроскопическая вязкость раствора,  $C$  — концентрация парамагнитных ионов в М. Время корреляции  $\tau_c = \lambda^2 / (12D)$ , где  $\lambda$  — среднеквадратичная длина скачка в элементарном диффузионном акте,  $D = kT / (6\pi\eta a)$  — коэффициент диффузии, описываемый соотношением Стокса,  $a$  — радиус комплекса. Для расчета времени корреляции будем пользоваться формулой

$$\tau_c = \frac{2\pi a^3 \eta}{kT}, \quad (3)$$

приведенной в [7] в качестве наиболее разумной оценки  $\tau_c$  для диффузионной и прыжковой моделей прохождения частицами области взаимодействия при спиновом обмене за счет столкновений.

При высоких концентрациях парамагнитных ионов для гауссовой формы линии скорость релаксации в твердотельном приближении может быть выражена через



**Рис. 6.** Зависимость  $\delta H_{dd}/C$  от вязкости при 298 К в водных растворах  $Cr(NO_3)_3$ ; величины  $\eta$  соответствуют различным концентрациям  $Cr(NO_3)_3$  в растворах; точки — экспериментальные данные; обозначения кривых те же, что на рис. 4.

Значения времен корреляции, вычисленные по формуле (3), в сравнении с экспериментальными значениями  $T_2$  для аквакомплексов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $T_2$  определены из ширин линий ЭПР),  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  ( $T_2$  измерены методом НПП)

$\eta$ , сР	$\text{Cr}^{3+}$		$\text{Mn}^{2+}$		$\text{Gd}^{3+}$	
	$\tau_c, 10^{-10}$ s	$T_2, 10^{-10}$ s	$\tau_c, 10^{-10}$ s	$T_2, 10^{-10}$ s	$\tau_c, 10^{-10}$ s	$T_2, 10^{-10}$ s
1.2	1.38		0.50	18.0	1.00	10.00
1.5	1.63		0.62	13.5	1.26	4.75
2.2	2.40	26.0	0.90	9.5	1.84	3.60
2.5	2.72	20.8	1.03	8.3	2.09	3.30
3.5	3.81	14.0	1.44	6.4	2.93	2.40
4.0	4.36	11.5	1.65	6.0	3.35	2.10
6.0	6.54	5.0	2.47	5.0	5.03	1.80
8.8	9.60	3.8	3.62	4.5	7.90	1.70
10.0	10.90	3.5	4.12	4.2	8.38	1.60
12.0	13.10	3.0	4.94	4.0	10.80	1.60
15.0	16.35	2.9	6.18	3.9	12.55	1.60
20.0			8.24	3.9	16.76	1.64
30.0			12.36	3.6		
40.0			16.50	4.0		
60.0			24.70	4.0		

второй момент

$$\frac{1}{T_2} = 2 \left[ \frac{3}{5} \frac{g^4 \beta^4}{\hbar^2} S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где  $r_{jk}$  — расстояние между парамагнитными центрами  $j$  и  $k$  ( $r \sim C^{-1/3}$ ). Для простой кубической решетки с постоянной  $d$ :  $\sum_k r_{jk}^{-6} = 8.5d^{-6}$  [6].

При необходимости взаимного пересчета ширин линий и времен спин-спиновой релаксации использовались соотношения

$$\begin{aligned} \delta H &= \frac{1}{\alpha \gamma T_2}, & T_2 \ll T_1, \\ \delta H &= \frac{2}{\alpha \gamma T_2}, & T_2 \leq T_1, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\alpha = \sqrt{3}$  для лоренцевой формы линии и  $\alpha = 1.18$  для гауссовой формы линии,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации.

Используя экспериментальные величины макровязкости и значения радиусов  $a = 4.15 \text{ \AA}$  для аквакомплексов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $a = 3 \text{ \AA}$  для аквакомплекса  $\text{Mn}^{2+}$  и  $a = 3.8 \text{ \AA}$  для аквакомплекса  $\text{Gd}^{3+}$ , мы рассчитали по формуле (3) значения времен корреляции  $\tau_c$  и сравнили их с экспериментальными величинами времен релаксации  $T_2$  (см. таблицу). Действительно, при значениях  $\eta \geq 5$  сР для аквакомплексов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\eta \geq 10$  сР для аквакомплексов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\eta \geq 3$  сР для аквакомплексов  $\text{Gd}^{3+}$  соотношение между  $\tau_c$  и  $T_2$  изменяется от неравенства  $\tau_c < T_2$  к условиям  $\tau_c \sim T_2$  и  $\tau_c > T_2$ . Это соответствует экспериментальным зависимостям на рис. 2–5. Таким образом, в системах с низкой вязкостью диполь-дипольные взаимодействия усредняются диффузионным движением. При значениях вязкости выше указанных пределов неравенство  $\tau_c < T_2$

нарушается и молекулярное движение уже не приводит к усреднению диполь-дипольных взаимодействий, хотя „решеточная“ система остается жидкостной. Нужно отметить, что чем выше значение спина и больше радиус комплекса, тем ниже значение вязкости, при котором начинает проявляться твердотельный случай: в растворах  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) при  $\eta \geq 20$  сР, в растворах  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S = 7/2$ ) при  $\eta \geq 4-6$  сР.

Нельзя исключить, что в ряде случаев твердотельный переход может вызываться различными структурными преобразованиями в растворах. Например, именно это имеет место в водных растворах  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , где вокруг ионов хрома образуются стабильные многослойные гидратные оболочки [3,8]. Поэтому в водных растворах  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  граница полной гидратации, когда вся вода находится в связанном состоянии, достигается уже при концентрации 2.2–2.3 М и значениях вязкости  $\eta = 10-12$  сР. Структуру растворов, начиная с границы полной гидратации и выше, следует полагать подобной размытой псевдокристаллической структуре. Диполь-дипольные взаимодействия в таких растворах соответствуют твердотельному приближению (рис. 6).

В области промежуточных концентраций для многих водных растворов солей характерно микрорасслаивание растворов на микрообласти со структурой свободного растворителя и со структурой, близкой к кристаллогидрату [9,10]. Внутри кристаллогидратоподобных областей ионы находятся на близких расстояниях и их поступательное движение заторможено. Тогда для описания диполь-дипольных взаимодействий оправдано применение формул статического приближения. Именно такая модель была ранее использована для описания особенностей проявления диполь-дипольных взаимодействий в водных растворах  $\text{Mn}^{2+}$  при концентрациях выше 2 М [3]. Аналогичная ситуация возникает для водных растворов нитрата гадолиния (рис. 5). Приближение

твердого тела для диполь-дипольных взаимодействий оправдано и в случае более слабых концентраций парамагнитных ионов в вязких водно-глицериновых и водно-полиэтиленгликолевых растворах (рис. 2, 4). Однако уравнения (1), (2), (4) не могут описать плавный переход между диффузионным и твердотельным приближениями, который всегда наблюдается в эксперименте.

Экспериментальные данные в целом, включая и область плавного перехода, можно объяснить на основе статистической немарковской теории спиновой релаксации, развитой одним из авторов данной работы. Теория базируется на использовании кинетических уравнений Цванцига–Мори [11,12] для нормированных спиновых временных корреляционных функций (ВКФ). Следует отметить, что статистические эффекты памяти проявляются во многих случайных процессах различной физической природы. Например, немарковские процессы зарегистрированы в магнитном резонансе, инфракрасной спектроскопии, диэлектрической релаксации [13–15] и т.д. Теория немарковской спиновой релаксации основывается на учете коллективных эффектов памяти спиновых и молекулярных (решеточных) переменных с помощью функций памяти для описания усредненной динамики взаимодействия спинов между собой и с решеткой. Используя результаты работ [16,17], можно получить кинетические уравнения для спиновых ВКФ в следующем виде:

$$\frac{d\mu_\alpha(t)}{dt} = -i\alpha\omega_0\mu_\alpha(t) - \int_0^t d\tau [k_\alpha(t-\tau) + N_\alpha(t-\tau)]\mu_\alpha(\tau), \quad (6)$$

где  $\alpha = 0, \pm 1$  — компоненты суммарного спина, причем индексы  $\alpha = 0$  используются для продольной и  $\alpha = \pm 1$  для поперечных компонент,  $\omega_0$  — частота Лармора,  $k_\alpha(t)$  — несимметричная часть функции спиновой памяти ( $N_\alpha(t) \rightarrow 0$ ). Например, для поперечных спиновых компонент и для поперечной компоненты функции памяти имеем

$$k_+(t) = \sum \sigma_{1\beta}^2 h_\beta(t), \quad (7)$$

где

$$\sigma_{1\beta}^2 = \frac{\langle [\hat{S}_-, \hat{H}_\beta^*], [\hat{H}_\beta, \hat{S}_+] \rangle}{\hbar^2 \langle |\hat{S}_+(0)|^2 \rangle},$$

$$h_\beta(t) = \frac{\langle [\hat{S}_-, \hat{H}_\beta^*] \exp\{i\hat{L}t\} [\hat{H}_\beta, \hat{S}_+] \rangle}{\langle [\hat{S}_-, \hat{H}_\beta^*], [\hat{H}_\beta, \hat{S}_+] \rangle}. \quad (8)$$

Здесь  $h_\beta(t)$  —  $\beta$ -компонента первой нормированной функции памяти,  $\sigma_{\alpha\beta}^2$  — компоненты второго момента в магнитном резонансе,  $\hat{L}$  — полный лиувиллиан всей системы, включая спины и движение,  $\omega_\beta$  — частота, связанная с зеемановской частью  $\hat{L}_0$  оператора  $\hat{L}$  соотношением

$$\hat{L}_0[\hat{H}_\beta, \hat{S}_+] = -\omega_\beta[\hat{H}_\beta, \hat{S}_+]. \quad (9)$$

Для функции памяти первого порядка после ряда упрощений можно получить следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{dh_\beta(t)}{dt} = -i\omega_\beta h_\beta(t) - \int_0^t d\tau [\gamma_\beta^2 h_\beta(t) + \Omega_\beta^2 \pi(\tau)] h_\beta(t - \tau). \quad (10)$$

Здесь введены две релаксационные частоты  $\gamma_\beta$  и  $\Omega_\beta$ . Квадрат первой частоты  $\gamma_\beta^2$  по размерности соответствует отношению компонент четвертого момента к компонентам второго момента линий ЭПР ( $\gamma_\beta^2 \approx M_4/M_2$ ) в квазитвердой решетке. Вторая частота  $\Omega_\beta$  связана с характеристическим диффузионным временем  $\tau_c$ . Функция  $\pi(\tau)$  представляет собой нормированную ВКФ скорости импульса частиц в жидкости. Таким образом, благодаря иерархической структуре спиновых функций памяти, в спиновой релаксации возникают два вклада: молекулярный диффузионный (жидкостный) и статический спиновый (твердотельный).

Вычисление скорости релаксации приводит к формуле

$$\frac{1}{T_2} = \sum \sigma_{1\beta}^2 \tau_c^*. \quad (11)$$

Здесь время  $\tau_c^*$  представляет собой эффективное время корреляции, описывающее совместное существование двух каналов спиновой памяти, связанных с молекулярным диффузионным движением и спин-спиновыми взаимодействиями в квазитвердой решетке

$$\tau_c^* = \frac{1}{2\gamma_\beta^2 \tau_c} [\sqrt{1 + 4\gamma_\beta^2 \tau_c^2} - 1]. \quad (12)$$

В двух предельных случаях

$$\tau_c^* = \begin{cases} \tau_c & \text{при } \tau_c \rightarrow 0 \text{ или } \tau_c \gamma_\beta \rightarrow 0, \\ \tau_c \gamma_\beta^{-1} & \text{при } \tau_c \rightarrow \infty \text{ или } \tau_c \gamma_\beta \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (13)$$

Эффективное время корреляции  $\tau_c^*$  соответствует жидкостной или твердотельной картине релаксации. Для предельного марковского или немарковского режимов поведения системы теория сводится к известным соотношениям [1–3]. Действительно, в жидкостном (марковском) приближении время корреляции  $\tau_c^*$  соответствует формуле  $\sum \sigma_{1\beta}^2 = M_2$  и  $T_2^{-1} = \tau_c M_2$  [3]. В твердотельном (немарковском) приближении для лоренцовой формы линии  $\tau_c = \sqrt{M_2}/\sqrt{M_4}$  и  $T_2^{-1} = M_2 \sqrt{M_2}/\sqrt{M_4}$ .

Теоретические расчеты, проведенные по формулам (11), (12) с использованием значений  $\tau_c = 4.54 \cdot 10^{-10}$  s для растворов  $Gd^{3+}$ ,  $\tau_c = 2.2 \cdot 10^{-10}$  s для растворов  $Mn^{2+}$  и  $\tau_c = 17.8 \cdot 10^{-10}$  s для растворов  $Cr^{3+}$  и значений  $\tau_c$ , рассчитанных по формуле (3), представлены на рис. 4–6 (кривая 3).

Таким образом, изложенная в работе теория дает наиболее полное качественное и количественное описание экспериментальных результатов для всех исследованных ионов, включая и область плавного перехода от марковского режима к квазимарковскому и немарковскому. Именно в этой области наблюдается совместное проявление жидкостных и твердотельных свойств в электронной релаксации парамагнитных ионов в изученных растворах.

## Список литературы

- [1] В.А. Гончаров. Патент РФ № 1749776.
- [2] Б.А. Волков, Г.П. Вишневская, В.А. Горожанин, Р.Т. Рамазанов. ПТЭ 4, 167 (1973).
- [3] Г.П. Вишневская. Радиоспектроскопия конденсированных сред. Наука, М. (1990). С. 13.
- [4] Г.П. Вишневская, Ф.М. Гумеров, Е.Н. Фролова, А.Р. Фахрутдинов. Структура и динамика молекулярных систем. Т. VII. Ин-т физической химии РАН, М. (2000). С. 329.
- [5] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963).
- [6] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. 2-е изд. Наука, М. (1972).
- [7] К.И. Замараев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов. Спиновый обмен. Наука, Новосибирск (1977).
- [8] R. Caminiti, G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna. J. Chem. Phys. **69**, 1, 1 (1978).
- [9] О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, М. (1957).
- [10] Т. Эрдеи-Груз. Явления переноса в водных растворах. Мир, М. (1976).
- [11] R. Zwanzig. Phys. Rev. **124**, 983 (1961).
- [12] H. Mori. Progr. Theor. Phys. **34**, 765 (1965).
- [13] V.B. Laird, J. Budimir, J.L. Skinner. J. Chem. Phys. **94**, 4391 (1991).
- [14] A.G. Hernandez, S. Velasco, F. Mauricio. J. Chem. Phys. **86**, 4597; *ibid* 4607 (1987).
- [15] R.G. Abbot, D.W. Oxtoby. J. Chem. Phys. **72**, 3972 (1980).
- [16] R.M. Yulmetyev. Theor. Math. Phys. **30**, 264 (1977).
- [17] V.Yu. Shurygin, R.M. Yulmetyev. Phys. Lett. **A174**, 433 (1990).