

УДК 539.2+194

А. М. ВАХРАМЕЕВ, Н. А. СЕРГЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ ФТОРА
И ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В АПАТИТАХ МЕТОДОМ ЯМР

Экспериментально исследованы температурные зависимости формы линий ЯМР ^{19}F и ^1H в апатитах. Обнаружена диффузия ионов фтора с энергией активации, зависящей от тепловой истории образца и 180° -флип гидроксильных групп вдоль кристаллографической оси c , с энергией активации $E_{\text{H}} = 15,0$ ккал/моль. В трех циклах нагревания образца энергия активации диффузии ионов фтора составляла $E_{\text{F}}^1 = 16,0$, $E_{\text{F}}^2 = 20,0$ и $E_{\text{F}}^3 > 25,0$ ккал/моль. Используя формулам «матрицы плотности», рассчитаны теоретические зависимости формы линий ЯМР ^1H от частоты флиппирования ОН-групп в двухминимумном потенциале. Сделаны выводы о динамическом характере разупорядочения ОН-групп в решетке апатита в области высоких температур и статическом в области низких температур.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы кристаллы группы апатита интенсивно исследуются различными физическими методами [1]. Однако, несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению апатита, до настоящего времени практически не исследовался вопрос о характере внутренней подвижности ионов, хотя из экспериментов [2] по превращению монокристалла хлорапатита в монокристалл гидроксилапатита без разрушения структуры следует возможность существования диффузии ионов вдоль гексагональной оси апатитов. В связи с этим изучение внутренней подвижности ионов фтора и гидроксильных групп представляет определенный интерес. Наиболее подходящим для этой цели является метод ЯМР, который, помимо данных о расположении легких ядер в структуре (H, F), позволяет получить ценную информацию об энергиях активации и механизмах внутренней подвижности в кристаллах.

Настоящая работа посвящена исследованию подвижности ионов фтора и гидроксильных групп в апатитах методом ЯМР.

Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H монокристаллов апатитов (Хибинь, Слюдянка) состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}_{1-x}(\text{OH})_x]$ с отношением $\text{OH} : \text{F} = 1 : 5$ снимали при температурах от $+20^\circ$ до $+400^\circ$ на модифицированном спектрометре РЯ-2301 с автотинным датчиком сигналов в магнитном поле $H_0 = 8$ КГс. Глубина модуляции на частоте $\nu_m = 170$ Гц не превышала 0,8 Гс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

ЯМР ^{19}F . Спектры ЯМР ^{19}F , приведенные на рис. 1, а, получены при нагревании образца апатита «Слюдянка» от 20° до 400° при ориентации вектора магнитного поля H_0 вдоль кристаллографической оси c . Спектральные линии апатитов «Слюдянка» и «Хибинь» при комнатной температуре одинаковы и состоят из внутреннего триплета с расстоянием между

сателлитами $\Delta H = 3,4$ Гс и двух внешних дублетов с расщеплениями $\Delta H_1 = 5,65$ Гс и $\Delta H_2 = 7,75$ Гс. Происхождение триплета связано с магнитным взаимодействием между ядрами ионов фтора в цепочке ...F...F...F... [3]. Частичное замещение ионов фтора гидроксильными группами приводит к образованию на оси *c* дефектов вида ...F₂...O—H...F₀...F₁.... Взаимодействие иона F₀ с протоном OH-группы и ионом F₁ дает два дублета, из расщепления которых найдены расстояния $r_{F_0-H} = 2,035$ и $r_{F_0-F_1} = 3,704$ Å.

При первоначальном нагревании апатита «Слюдянка», начиная с температуры 100°, происходит постепенное уменьшение дублетных расщеплений ΔH_1 и ΔH_2 без изменения триплетной части спектральной линии. При температуре 160° начинается сужение всего спектра, и при 205° спектр представляет синглет с полушириной $\delta h = 0,5$ Гс. Выдерживание образца при этой температуре приблизительно в течение одного часа приводит к постепенному уширению синглета, вплоть до полного восстановления триплетной части спектра.

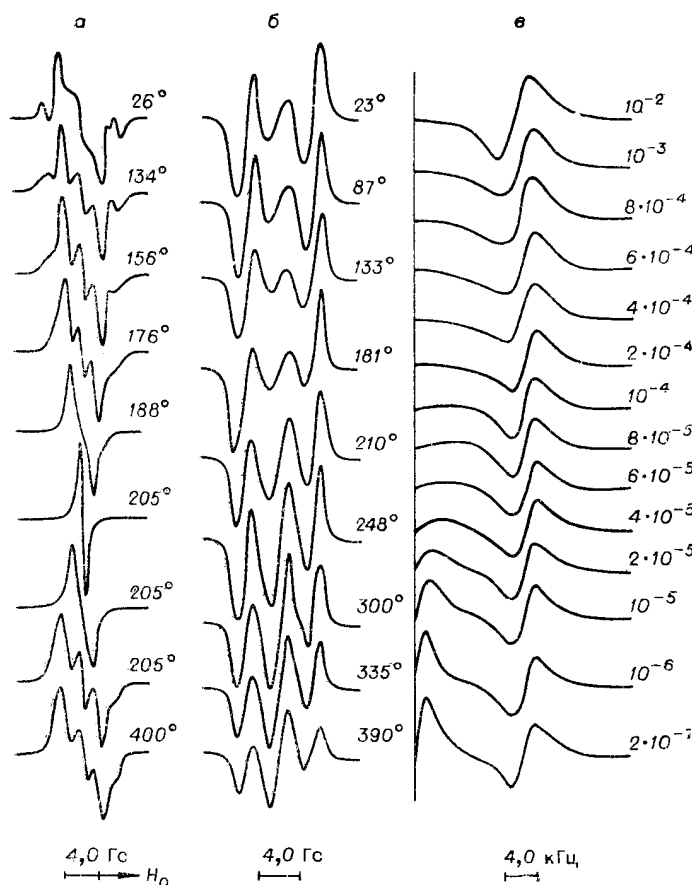


Рис. 1. Температурные изменения экспериментальных спектров ЯМР ^{19}F (а) и ^1H (б) апатита «Слюдянка» и теоретические зависимости изменения формы линии ЯМР ^1H от времени корреляции τ (в).

Приведена половина спектров, справа указаны значения τ в с; $T_2^0 = 4 \cdot 10^{-4}$ с

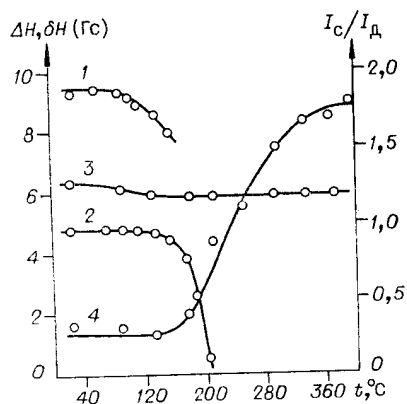


Рис. 2. Температурные зависимости полуширины внешнего дублета (1) и внутреннего триплета (2), измеряемые между максимумами производной поглощения ЯМР ^{19}F . Температурные зависимости дублетного расщепления (3) и отношения интенсивностей центрального синглета к интенсивности компонент дублета ЯМР ^1H

Во втором цикле нагревания образца сужение спектральной линии до синглета с той же полушириной δh происходит при температуре 290° . В третьем цикле происходит только уменьшение дублетных расщеплений ΔH_1 и ΔH_2 до некоторых постоянных значений, величина которых остается неизменной, начиная с температуры $\sim 210^\circ$ и выше. Это следует из того, что на высокотемпературных спектрах (рис. 1, а) всегда присутствуют следы внешнего дублета, наиболее явные со стороны сильного магнитного поля H_0 , из-за разной величины химического сдвига атомов F_0 и F_1 . Триплетная часть спектра не изменяется при нагревании образца до максимально достижимой температуры, в нашем эксперименте равной 400° .

Интересно отметить, что в результате проделанных циклов нагревания первоначально темно-зеленый апатит «Слюдянка» стал слабоокрашенным и прозрачным.

Температурные изменения формы линии поглощения ЯМР ^{19}F апатита «Хибины» не зависят от тепловой истории образца и ограничены только уменьшением дублетных расщеплений ΔH_1 и ΔH_2 , характер которого полностью идентичен найденному для апатита «Слюдянка».

ЯМР ^1H . Дублетная форма спектра ЯМР ^1H (рис. 1, б) в апатитах «Слюдянка» и «Хибины» при 20° обусловлена взаимодействием протона гидроксильной группы с близлежащими атомами F_0 и F_2 , расположенными на оси c . На самом деле, как показывает квантовохимический расчет [4], спектр должен состоять из двух дублетов с расстоянием между компонентами $\Delta h = 0,56$ Гс. Очевидно, из-за межмолекулярного взаимодействия, превышающего эту величину, форма линии экспериментальных спектров исследованных апатитов представлена одним дублетом с расщеплением $\Delta H_1 = 6,3$ Гс ($H_0 \parallel c$) и полушириной компонент дублета $\delta h = 1,4$ Гс.

Нагревание образцов апатита «Хибины» и отожженного апатита «Слюдянка» существенно не изменяет величины дублетного расщепления во всей исследованной области температур (рис. 2), но приводит к росту синглетной линии в центре спектра с полушириной, равной полуширине компонент дублета. Отношение интенсивностей синглетной линии к одной из компонент дублета I_c/I_d зависит от температуры, и в этой зависимости, приведенной на рис. 2, явно видна переходная область, соответствующая превращению «жесткого» спектра в «подвижный».

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменения формы линии ЯМР в процессе нагревания образцов связаны с усреднением локальных магнитных полей (ЛМП) на ядрах фтора и протонах, поскольку именно магнитными дипольными взаимодействиями

между этими ядрами обусловлена ширина и форма спектральных линий ^{19}F и 1H при ориентации магнитного поля $H_0 \parallel c$. Рассмотрим возможные модели движения атомов фтора и гидроксильных групп в решетке апатита и для каждой из них найдем параметры спектров, усредненных движением.

1. Диффузия ионов фтора и гидроксильных групп. Диффузия ионов фтора вдоль оси c приводит к разрушению тонкой структуры спектров ЯМР ^{19}F и 1H с превращением их в узкую синглетную линию, полуширина которой зависит от числа различных мест, занимаемых ионами фтора в процессе диффузии за время спин-спиновой релаксации. Точно к таким же следствиям приведет диффузия OH^- -групп, так как этот процесс имеет общий характер, связанный с взаимным обменом местами ионов фтора и гидроксильных групп. Поскольку в исследованных апатитах OH^- -группы присутствуют в виде малых примесей замещения, диффузия ионов фтора вдоль оси c на отрезке, ограниченном гидроксильными группами, приведет к только что рассмотренным следствиям. Разница между ограниченной и неограниченной возможностью передвижения ионов фтора вдоль оси c может сказаться на температурной зависимости полуширины синглетной линии ЯМР ^{19}F .

2. Свободное вращение OH^- -группы в узле. При хаотичном вращении OH^- -группы вокруг центра тяжести, когда вероятность найти протон в любой точке сферы вращения одинакова, локализация протона в центре сферы вращения [5] позволяет легко вычислить усредненное движение ЯМР. В этой модели триплетная часть спектра фторов остается неизменной, а два дублета трансформируются в триплет с расстоянием между сателлитами $\Delta H = 2,68$ Гс. Дублет ЯМР 1H также должен переходить в триплет с отношением интенсивностей $1 : 2 : 1$ и расстоянием между сателлитами $\Delta H = 2,6$ Гс.

3. 180° -флип гидроксильных групп. Из кристаллохимического рассмотрения структуры апатита можно предположить наличие в расположении OH^- -групп двухминимума потенциала с осью симметрии второго порядка, перпендикулярной кристаллографической оси c . Плоскость симметрии, проходящая на высоте $c/4$, переводит OH^- -группу в положение, соответствующее второму минимуму потенциала. Флипирование гидроксильной группы в рассматриваемом потенциале приводит к следующим следствиям, которые нетрудно получить из рассмотрения спектра ЯМР жесткой трехспиновой системы $F-H-F$ [4]. В спектре ЯМР ^{19}F дублетные расщепления $\Delta H_1 = 7,72$ и $\Delta H_2 = 5,65$ Гс уменьшаются до значений, соответствующих $\Delta H_1 = 4,78$ и $\Delta H_2 = 2,48$ Гс, триплетная часть спектра не изменяется.

Как отмечалось выше, теоретический «жесткий» спектр протонного резонанса состоит из двух дублетов с расщеплениями $\Delta H_1 = 6,86$ и $\Delta H_2 = 5,74$ Гс. Флипирование гидроксильной группы, не изменяя внешнего дублета, трансформирует внутренний дублет в синглетную линию с полушириной, равной полуширине компонент дублета, и с отношением интенсивностей компонент в спектре, равным $1 : 2 : 1$.

Таким образом, из анализа температурных изменений формы линий экспериментальных спектров ЯМР ^{19}F и 1H и моделей движения ионов фтора и OH^- -групп следует, что в апатитах существует два вида движений, активированных теплом: 180° -флип гидроксильных групп вдоль оси c с энергией активации $E_{O-H} = 15,0$ ккал/моль и диффузия ионов фтора с энергией активации, зависящей от тепловой истории образца. В трех циклах нагревания образца апатита «Слюдянка» энергия активации диффузии была равна $E_F^1 = 16,0$, $E_F^2 = 20,0$ и $E_F^3 > 25,0$ ккал/моль. Энергии активации обоих типов движения определяли по началу сужения спектров ЯМР ^{19}F , используя методику Уо—Федина [6].

Общепринятый метод расчета спектров ЯМР [4] позволяет установить вид спектров протонного резонанса, соответствующих двум плато на экспериментальной температурной зависимости отношения интенсивностей, I_c/I_d . Изменения формы линии ЯМР ^1H в «переходной» области представляют, с одной стороны, самостоятельный интерес, с другой — могут служить дополнительным подтверждением правильности выбранной модели движения ОН-групп. С использованием известного формализма «матрицы плотности» были рассчитаны теоретически спектры ЯМР ^1H , соответствующие процессу флипирования гидроксильных групп с различными корреляционными частотами (рис. 1, в). Детали расчета приведены в Приложении.

Характер изменения формы линий экспериментальных и теоретических спектров в переходной области качественно согласуется, что подтверждает модель флипирования гидроксильных групп. Строгие количественные сравнения, из которых можно было бы найти соответствие между температурой и частотой движения, невозможны, поскольку в центре экспериментальных спектров присутствует синглетная линия, природа которой не установлена.

Обнаружение флипирования гидроксильных групп в апатитах свидетельствует о динамическом характере разупорядочения ОН-групп в решетке апатита в области высоких температур, которое сохраняет плоскость симметрии в каждом узле, занятом ОН-группой. По мере охлаждения кристалла происходит равновероятное «вмерзание» гидроксильных групп в каждом из двух минимумов, что приводит к статическому разупорядочению ОН-групп в решетке и сохранению плоскости симметрии только для кристалла в целом. Необходимо отметить, что выводы о различном характере упорядочения ОН-групп в области высоких и низких температур опираются на факт изменения ширины и формы линий поглощения ЯМР ^{19}F и ^1H , которые происходят при достижении значений корреляционной частоты движения порядка $\sim 10^4$ Гц.

Известно, что в ионных кристаллах, к которым можно отнести и апатит, трансляционная подвижность ионов сильно зависит от сорта и количества дефектов в решетке. Можно предполагать, что необычный характер диффузии ионов фтора в апатите связан с отжигом дефектов, выяснение природы которых требует специального изучения.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим линейную трехспиновую систему F...O—H...F (рис. 3). Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия такой системы имеет вид

$$\mathcal{H}_{d1} = A \{I_{1z}I_{2z} - 1/4 [I_1^+I_2^- + I_1^-I_2^+]\} + BI_{1z}S_{3z} + CI_{2z}S_{3z}, \quad (1)$$

где

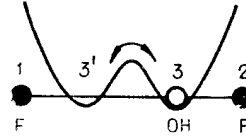
$$A = (\gamma_F^2 \hbar / r_{12}^3) (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

$$B = (\gamma_F \gamma_H \hbar / r_{13}^3) (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

$$C = (\gamma_H \gamma_F \hbar / r_{23}^3) (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

γ_H и γ_F — гиромагнитные отношения для ядер водорода и фтора; r_{ij} — расстояние между i -м и j -м ядрами, θ — угол между вектором магнитного поля H_0 и направлением линейной трехспиновой системы. Собственные значения и собственные функции гамильтониана (1) приведены в табл. 1.

Рис. 3. Схема двухминимумного потенциала в расположении OH-группы



Предположим, что OH-группа находится в двухминимумном потенциале (рис. 3) и совершает быстрые надбарьерные переходы из положения 3 в положение 3' и обратно. Будем предполагать также, что время перескока OH-группы из одного положения в другое намного меньше времени ее жизни в одном из минимумов потенциала.

Переход гидроксильной группы из одного равновесного положения в другое (3—3') переводит \mathcal{H}_{d1} в гамильтониан

$$\mathcal{H}_{d_2} = A \{I_{1z}I_{2z} - 1/4 [I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+]\} + CI_{1z}S_{3z} + BI_{2z}S_{3z}. \quad (2)$$

Легко видеть, что, с формальной точки зрения, к аналогичному результату и, как следствие, к такому же спектру ЯМР должен приводить взаимный обмен местами атомов фтора. Поэтому в дальнейшем при расчете спектра ЯМР ¹H подвижной гидроксильной группы будем предполагать, что OH-группа находится в одном из своих равновесных положений (3 или 3'), а атомы фтора обмениваются друг с другом местами.

Уравнение движения для матрицы плотности ρ имеет вид [7—11]

$$d\rho/dt = i[\rho, \mathcal{H}] + (\partial\rho/\partial t)_{\text{рел}} + (\partial\rho/\partial t)_{\text{обм}}, \quad (3)$$

Т а б л и ц а 1

Собственные значения и функции \mathcal{H}_{d1}

Собственные функции	Собственные значения
$ 1\rangle = \beta\beta\beta\rangle$	$E_1 = \frac{1}{4} (A + B + C)$
$ 2\rangle = \beta\beta\alpha\rangle$	$E_2 = \frac{1}{4} (A - B - C)$
$ 3\rangle = b \alpha\beta\beta\rangle + a \beta\alpha\beta\rangle$	$E_3 = -\frac{A}{4} + \frac{1}{4} [A^2 + (B - C)^2]^{1/2}$
$ 4\rangle = a \alpha\beta\beta\rangle - b \beta\alpha\beta\rangle$	$E_4 = -\frac{A}{4} - \frac{1}{4} [A^2 + (B - C)^2]^{1/2}$
$ 5\rangle = a \alpha\beta\alpha\rangle + b \beta\alpha\alpha\rangle$	$E_5 = -\frac{A}{4} + \frac{1}{4} [A^2 + (B - C)^2]^{1/2}$
$ 6\rangle = b \alpha\beta\alpha\rangle - a \beta\alpha\alpha\rangle$	$E_6 = -\frac{A}{4} - \frac{1}{4} [A^2 + (B - C)^2]^{1/2}$
$ 7\rangle = \alpha\alpha\beta\rangle$	$E_7 = -\frac{1}{4} (A - B - C)$
$ 8\rangle = \alpha\alpha\alpha\rangle$	$E_8 = \frac{1}{4} (A + B + C)$

Здесь $a = \varepsilon A$, $b = \varepsilon [(B - C) - \sqrt{A^2 + (B - C)^2}]$,

$1/\varepsilon^2 = 2\{A^2 + (B - C)^2 - (B - C)\sqrt{A^2 + (B - C)^2}\}$.

Т а б л и ц а 2

Матричные элементы оператора P

$$\begin{aligned}
 P_{ij} &= P_{ij}^{-1}, \\
 P_{11} &= P_{22} = P_{77} = P_{88} = 1, \\
 P_{33} &= -P_{44} = P_{55} = -P_{66} = 2ab \equiv c_1, \\
 P_{43} &= P_{34} = -P_{56} = -P_{65} = a^2 - b^2 \equiv c_2.
 \end{aligned}$$

где $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{d1} + \mathcal{H}_{p.ч.}$, $\mathcal{H}_z = \gamma_p H_0 S_{3z}$ — зеемановский член, $\mathcal{H}_{p.ч.} = \gamma_p H_1 (S_{x3} \cos \omega t + S_{y3} \sin \omega t)$ — гамильтониан, описывающий взаимодействие магнитного момента протона с радиочастотным полем H_1 .

В (3) член $(\partial\rho/\partial t)_{\text{рел}}$ описывает спиновую релаксацию, обусловленную диполь-дипольными взаимодействиями протона ОН-группы с другими ядрами, не вошедшими в рассматриваемую трехспиновую систему. Для простоты выберем этот член в виде

$$(\partial\rho/\partial t)_{ij} = -\rho_{ij}/T_2^0, \quad (4)$$

где T_2^0 — параметр, описывающий спиновую релаксацию.

Член $(\partial\rho/\partial t)_{\text{обм}}$ в (3) описывает изменение матрицы плотности в результате взаимного обмена местами атомов фтора. Этот обменный член удобно определить, следуя [10]:

$$(\partial\rho/\partial t)_{\text{обм}} = \frac{P\rho P^{-1} - \rho}{\tau}, \quad (5)$$

где τ — время корреляции, характеризующее процесс обмена, P — обменный оператор, действие которого состоит в перестановке спиновых индексов ядер фтора 1 и 2. Отличные от нуля матричные элементы оператора P в энергетическом представлении даны в табл. 2.

Решение уравнения (3) легче искать во вращающейся с угловой частотой ω системе координат, в которой гамильтониан взаимодействия становится независимым от времени. Во вращающейся системе координат уравнение движения для матрицы плотности после несложных преобразований принимает вид

$$d\rho_{ij}/dt = \rho_{ij} \left[i(\omega_{ij} + \Delta) - \frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{\tau} \right] + \frac{(P\rho P^{-1})_{ij}}{\tau} + iK(S_{x3})_{ij}, \quad (6)$$

где K — константа, $\Delta = \omega - \omega_0$, $\omega_0 = \gamma H_0$, $\omega_{ij} = E_i - E_j$. Поскольку интенсивность спектра ЯМР пропорциональна мнимой части среднего значения S_{x3} , то

$$I(\omega) \sim \text{Im Sp}(\rho \cdot S_{x3}) = \text{Im}\{(\rho_{12} + \rho_{78}) + c_1(\rho_{35} + \rho_{46}) + c_2(\rho_{45} - \rho_{36})\}. \quad (7)$$

При выполнении условия медленного прохождения спектра ЯМР матричные элементы ρ_{ij} находят, полагая равной нулю левую часть выражения (6) [8, 9]. В частности, для ρ_{12} и ρ_{78} имеем

$$\begin{aligned}
 \rho_{12} \left[i(\omega_{12} + \Delta) - \frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{\tau} \right] + \frac{1}{\tau} \rho_{12} &= -iK, \\
 \rho_{78} \left[i(\omega_{78} + \Delta) - \frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{\tau} \right] + \frac{1}{\tau} \rho_{78} &= -iK.
 \end{aligned}$$

Откуда следует

$$\operatorname{Im} \rho_{12} = K \frac{T_2^0}{1 + (T_2^0)^2 \left[\frac{1}{2} (B + C) + \Delta \right]^2},$$

$$\operatorname{Im} \rho_{78} = K \frac{T_2^0}{1 + (T_2^0)^2 \left[\frac{1}{2} (B + C) - \Delta \right]^2}.$$

Таким образом, спектральные линии на частотах $\pm \frac{1}{2} (B + C)$ не зависят от времени корреляции τ .

Система уравнений для матричных элементов ρ_{35} , ρ_{46} , ρ_{45} и ρ_{36} имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \rho_{35} a_{35} + \frac{1}{\tau} [c_1^2 \rho_{35} - c_1 c_2 \rho_{36} + c_1 c_2 \rho_{45} - c_2^2 \rho_{46}] &= -iK(c_1), \\ \rho_{46} a_{46} + \frac{1}{\tau} [-c_2^2 \rho_{35} - c_1 c_2 \rho_{36} + c_1 c_2 \rho_{45} + c_1^2 \rho_{46}] &= -iK(c_1), \\ \rho_{45} a_{45} + \frac{1}{\tau} [c_1 c_2 \rho_{35} - c_2^2 \rho_{36} - c_1^2 \rho_{45} + c_1 c_2 \rho_{46}] &= -iK(c_2), \\ \rho_{36} a_{36} + \frac{1}{\tau} [-c_1 c_2 \rho_{35} - c_1^2 \rho_{36} - c_2^2 \rho_{45} - c_1 c_2 \rho_{46}] &= iK(c_2), \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где $a_{35} = a_{46} = i\Delta - \left(\frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{\tau} \right)$; $a_{36} = i(Q + \Delta) -$

$$- \left(\frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{\tau} \right); \quad a_{45} = i(\Delta - Q) - \left(\frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{\tau} \right); \quad Q = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + (B - C)^2}.$$

Решение системы уравнений (8) не вызывает серьезных трудностей, однако из-за громоздкости конечный результат нами не приводится. Знание матричных элементов ρ_{ij} позволяет построить, используя выражение (7), зависимость $I(\omega)$ от τ при фиксированном параметре T_2^0 (рис. 1, в). Расчеты производились на ЭВМ М-222.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Физика апатита». «Наука», Новосибирск, 1975.
2. J. C. Elliot, R. A. Young. Nature, **214**, 904 (1967).
3. W. Van der Lugt, W. J. Caspers. Physica, **30**, 1658 (1964).
4. W. Van der Lugt, D. I. M. Kuottnerus, W. G. Perdok. Acta crystallogr., **B27**, 1509 (1971).
5. Л. В. Дмитриева, В. В. Москалев. Физика твердого тела, **5**, 2230 (1963).
6. Дж. Уо, Э. И. Федин. Физика твердого тела, **4**, 2233 (1962).
7. I. J. Kaplan. J. Chem. Phys., **29**, 462 (1958).
8. S. Alexander. J. Chem. Phys., **37**, 967 (1962).
9. C. S. Johnson, jr. J. Chem. Phys., **41**, 3277 (1964).
10. T. B. Cobb, C. S. Johnson, jr. J. Chem. Phys., **52**, 6224 (1970).
11. C. S. Johnson, jr., C. Mottley. J. Phys. C., **9**, 2789 (1976).

Институт физики
им. Л. В. Киренского СО АН СССР г. Красноярск

Статья поступила
28 марта 1977 г.