

过冷态水表面性质的分子动力学研究*

吕勇军 魏炳波**

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

摘要 采用 SPC/E 和 TIP4P 两种势函数, 分子动力学模拟了 228~293 K 温度范围内水的表面性质. 模拟结果表明, 表面张力随温度的降低而增大. 当温度低于 273 K 时, 表面张力的温度系数开始缓慢升高, 但在 228 K 附近没有观察到类似某些体热力学参量的奇异发散行为, 这与实验结果相一致. 与实验测量值比较, SPC/E 势函数的模拟结果符合较好, 而 TIP4P 势低估了表面张力. 造成这种差异的主要原因可能是 SPC/E 势较好地描述了过冷态水的表面结构. 在表面水分子的方向分布模拟中, SPC/E 势下的水分子表现出更强的方向有序性, 而且表面势也比 TIP4P 势下的相应值高.

关键词 表面张力 过冷态水 分子动力学模拟

近年来, 汽/液界面由于在物理、生物和环境科学^[1~5]等领域的重要性引起了广泛的实验和理论研究兴趣. 作为一个液相与汽相之间的过渡相, 汽/液界面表现出不同的物理和化学性质, 特别是对于水, 这种自然界中存在最普遍的物质. 与其他简单液体相比, 水由于其分子结构中含有大量的氢键而具有较大的表面张力. 因此, 深入的理解汽/液界面的热力学和动力学行为要求我们从分子水平入手进行相关的研究.

分子动力学模拟是一种从分子层次研究界面现象的有效方法^[6]. 在过去的十几年中, 借助于采用各种势函数的分子动力学方法, 水的表面性质已经得到了广泛地研究^[7~9]. Guissani和Guillot^[7]采用SPC/E势函数模拟了水的汽/液共存线, 并且讨论了水的分子结构变化与汽/液共存线斜率之间的联系. Wilson等人^[8]采用TIP4P势函数模拟了 325 K处水的表面张力和表面势. 他们得到的校正表面张力为 $59 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 小于相应的实验结果约 13%; 在表面势的计算中, 尽管数值在数

收稿日期: 2005-09-10; 接受日期: 2006-07-15

* 国家自然科学基金(批准号: 50121101, 50395105 和 50271058)和西北工业大学博士论文创新基金(批准号: CX200322)资助项目

** E-mail: lmss@nwpu.edu.cn

量级上与其他研究结果相近, 但却符号相反. [Alejandre](#)等人^[9]借助SPC/E 势函数模拟了 316~573 K 温度范围内水的汽/液平衡, 并且在计算中通过求Ewald和考虑了长程静电作用的影响. 他的模拟结果与实验测量值符合很好, 这表明对于研究汽/液界面现象而言, SPC/E势函数是一个较好的选择.

值得注意的是大部分关于水表面性质的研究都集中在常温和高温区域, 而对过冷态水表面性质的研究显得很少. [Matsumoto](#)和[Kataoka](#)^[10]等人采用分子动力学方法在 250 ~ 400 K之间模拟了包括表面张力、表面过剩能和表面分子的方向有序性在内的水的各种表面性质. 结果表明, 表面张力比相应的实验值低约 50%, 而且在过冷区域中比表面熵 s_s ($s_s = -d\gamma/dT$, γ 表示表面张力, T 表示温度)随温度的降低而单调减小, 这种随温度的变化趋势与[Floriano](#)等人^[11]的实验结果相矛盾. [Floriano](#)等人^[11]采用微量毛细上升法测量了最低温度为 245.8 K的过冷态水的表面张力, 分析表明当温度低于 273 K后, 比表面熵 s_s 呈现出缓慢增加的趋势. 由此可见, 在过冷区域水的表面性质研究中依然存在着许多不确定因素. 因此, 详细地研究包括表面张力在内的各种过冷水的表面性质就显得很有必要.

本文中, 我们采用经典分子动力学方法研究了最低温度达到 228 K 的过冷态水的表面性质, 其中对表面张力和表面分子结构进行了重点讨论.

1 模拟方法

本文的模拟计算采用三点 SPC/E 和四点 TIP4P 两种势函数. 两个水分子之间的相互作用势表示为 Lennard-Jones 势和静电 Coulomb 作用势之和.

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \tag{1}$$

其中 r_{ij} 表示位于两个不同水分子中原子 i 与 j 之间的距离, q_i 和 q_j 是原子 i 与 j 的电荷量, ε_{ij} 和 σ_{ij} 是 Lennard-Jones 势函数参数. SPC/E 与 TIP4P 模型的部分势参数列于表 1.

表 1 SPC/E和TIP4P势函数^[12, 13]的分子参数

	SPC/E	TIP4P
r_{O-H}/nm	0.10	0.09572
$\angle\text{HOH}/(^{\circ})$	109.47	104.52
σ/nm	0.3166	0.3154
$\varepsilon/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.6502	0.6481
$q_O(\text{e})$	-0.8746	0
$q_H(\text{e})$	0.4238	0.52
$q_M(\text{e})$	0	-1.04
r_{O-M}/nm	0	0.015

图 1 为模拟单元的几何示意图. 在模拟过程中, 周期性边界条件在三维方向上应用, 整个模拟系统包括 512 个水分子. 模拟的时间步长为 2.5 fs, 温度范围为 228~293 K. 短程作用势的截断距离为 0.98 nm. 在每一个温度点处, 首先对不包含汽/液界面的体相水进行趋衡处理, 达到平衡后将模拟单元沿 z 轴方向的边长延长至 10.0 nm, 形成一个三明治结构单元. 新的模拟单元在 NVT 系综中重新进行平衡处理, 平衡过程随着模拟温度的降低而适当地延长, 总的平衡步数介于 $10^5 \sim 5 \times 10^5$ 之间, 当平衡完成后便形成两个汽/液界面. 随后进行 10^5 步的输出运算, 以便准确地计算出各种表面性质. 本文的所有代码运算在西北工业大学高性能计算中心的 HP-rx2600 集群上完成.

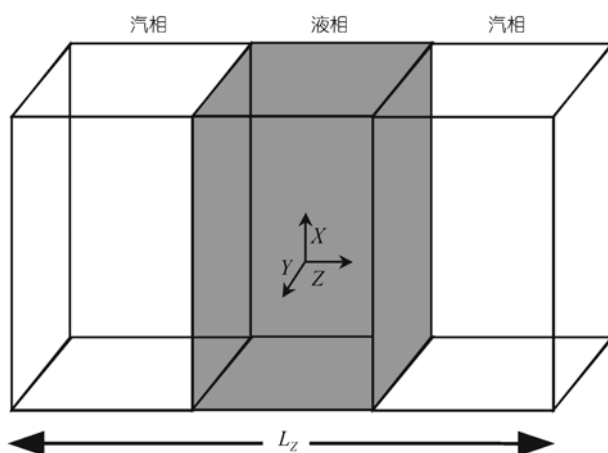


图 1

模拟单元, $L_z=10.0$ nm, $N=512$. 中间部分为液态水, 两侧为汽相

对于像水这样极性液体, 长程静电相互作用扮演着重要的角色. 因此, 在分子动力学模拟过程中, 应该考虑长程作用势的贡献, 即Coulomb作用势应包括两部分: 短程和长程作用势. 通常采用Ewald方法处理其中的长程作用势部分. Ewald求和方法能够有效地计算离子间的相互作用, 并且在含有周期性边界条件的模拟过程中能够体现出长程作用势的效果^[14]. 在Ewald求和方法中, 总的Coulomb势 U_{Coul} 可以表示为

$$U_{\text{Coul}} = \frac{2\pi}{V} \sum_{h \neq 0} \frac{1}{h^2} \exp\left(-\frac{h^2}{4\kappa^2}\right) |S(h)|^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \frac{\text{erfc}(\kappa r_{iajb})}{r_{iajb}} - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{ib} \frac{\text{erf}(\kappa r_{iaib})}{r_{iaib}}, \quad (2)$$

其中 V 模拟单元的体积, h 表示倒易点阵矢量, κ ($=5.6/L_x$) 是收敛因子, $\text{erfc}(x)$ 是余

误差函数, $S(h) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(ih \cdot r_{ia})$, $r_{iajb} = r_{ia} - r_{jb}$. 模拟中, h 空间的作用势也需要给定一个截断距离, 即最大倒易点阵矢量 $|h_x^{\max}| = |h_y^{\max}| = 5$. 由于模拟单元在 z 方向上被延长, 因此, $|h_z^{\max}|$ 的最大值应该相应地增大, 在本文中设定为 15.

2 结果与讨论

2.1 密度分布

为了观察汽/液界面的形成, 我们计算了系统沿 z 轴方向的密度分布. 整个模拟单元被分割为厚度为 0.025 nm 的薄片, 统计每个薄片中的平均分子数. 图 2(a) 和 (b) 分别给出 SPC/E 和 TIP4P 两个势函数在 233~293 K 下的系统密度分布. 很明显, 在液相与汽相之间存在着一个密度连续下降区域, 表明系统中出现了一个汽/液界面. 此外, 在每一个温度下, 都发现液相密度围绕着某个恒定的值发生振荡. 这种振荡的幅度在汽/液界面处达到最大值, 并且随着向液相区域内的深入而逐步地衰减, 但温度的变化对振荡幅度影响不大, 如图 2 中的插图所示. 这种密度振荡现象主要是由表面层状结构造成的. 实验中, 表面层状结构经常在一些低熔点的液体中观察到, 它是薄界面的外在几何响应, 具有短程关联性. 在自由液体表面, 与长程关联性有关的毛细波具有抑制密度分布不均匀性, 阻尼密度振荡的作用. 该作用的强弱依赖于系统的界面尺寸. 模拟中, 由于模拟单元的界面尺寸非常小, 毛细波的阻尼作用很小, 因此在水中也观察到密度振荡的出现. 另一方面, 根据 Tarazona 等人^[15]的分析, 表面层状结构与温度无关, 而毛细波的作用却会受到温度的影响. 因此, 界面尺寸 L_x , 温度与密度振荡幅度 A_m 之间的关系可以表示为: $A_m \approx L_x^{-\eta(T, \gamma)}$ ($\eta = \frac{u^2/kT}{4\pi\gamma}$, 表示衰减指数, 它是毛细波矢 u , 温度 T 与表面张力 γ 的函数). 可见, 增大模拟系统的表面积 ($L_x \times L_y$) 和减小温度都能在一定程度上阻尼这种密度振荡. 但是由于本文模拟系统规模的限制, 这两种因素的影响效果在计算中体现得不十分明显.

系统的密度分布可以由双曲正切函数来拟合,

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh[(z - z_0)/d], \quad (3)$$

这里 ρ_L 和 ρ_V 分别是汽相密度和液相密度, z_0 表示 Gibbs 表面的位置, d 是表面厚度参数. 拟合结果如图 2 中的实线所示.

若将表面厚度 t 定义为“10~90 厚度”, 即对应于液相密度 10%~90% 之间的距离, 则表面厚度则可以表示为 d 的函数, $t = 2.1972d$. 对于 SPC/E 和 TIP4P 势函数, 两者的表面厚度都随着温度的降低而减小, 如图 3. 而且在本文的模拟温度

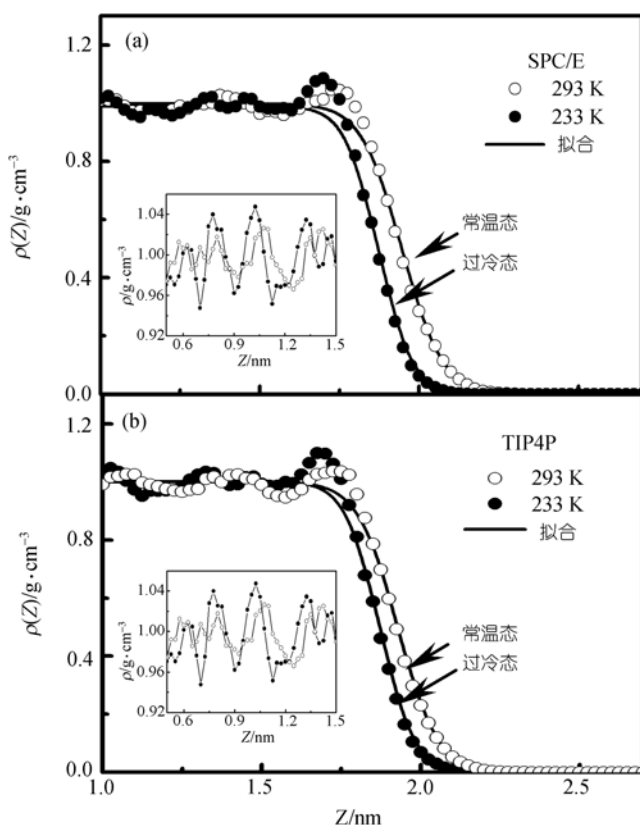


图2 SPC/E 和 TIP4P 势函数在 293 和 233 K 时的密度分布
实线为拟合结果, 插图所示为液相密度分布的放大

范围内, TIP4P 势下的表面厚度比 SPC/E 势的值大约 5%。根据 Schwartz 的实验结果^[16], 水的表面厚度在 293 K 时达到 0.72 nm, 该值远大于本文得到的 0.23~0.24 nm 的模拟结果。造成实验结果与模拟值出现差异的主要原因可以归结为在实验测量过程中表面毛细波对表面具有增厚作用, 而在模拟中这种影响几乎不存在。与 Matsumoto 等人^[10]采用 CC 势函数的模拟结果相比, 本文在 SPC/E 势函数下得到的表面厚度显得较小, 这与两种势函数定义的水分子结构不同有关。与 SPC/E 模型比较, CC 和 TIP4P 势下水分子间的相互作用较弱, 从而产生了较小的液相密度和较大的汽相密度, 形成了较大的表面厚度。

2.2 表面张力

表面张力是描述表面结构和化学活性的重要参量, 它与一些特殊的表面性质具有紧密地联系。为了定量研究过冷态水的表面性质, 我们在 228~293 K 的温度范围内模拟了水的表面张力。

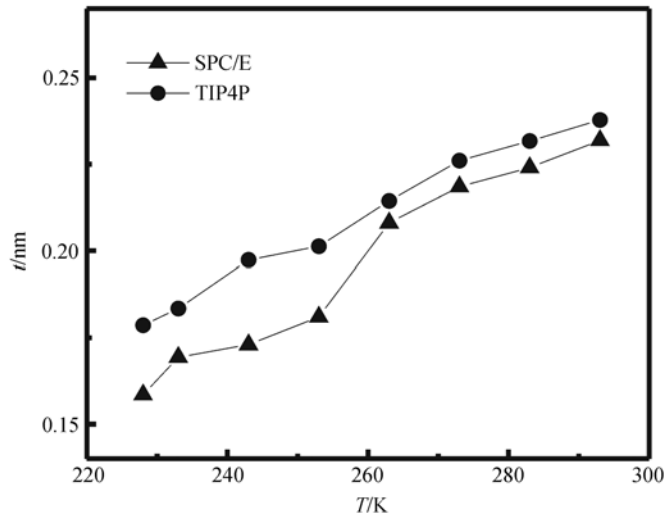


图 3 SPC/E 和 TIP4P 势函数下表面厚度随温度的变化规律

表面张力可以通过计算系统压力张量的分量获得^[17],

$$\gamma = \frac{A}{2} \left(\frac{1}{2} (P_{xx} + P_{yy}) - P_{zz} \right), \quad (4)$$

其中 P_{xx} , P_{yy} 和 P_{zz} 分别是压力张量在 x , y 和 z 方向的分量, $A=L_x L_y$ 是表面积. 系统的内部压力张量可以通过下式计算,

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i (v_i)_\alpha (v_i)_\beta + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a,b=1}^u (r_{ij})_\alpha (f_{iajb})_\beta, \quad (5)$$

其中 N 表示总的分子数, m_i 和 v_i 是分子的质量和质心速度, u 表示一个水分子中的结点数, r_{ij} 是分子 i 和 j 的间距, f 表示位于分子 i 中的原子 a 与位于分子 j 中的原子 b 之间的相互作用力. 静电长程在表面张力的计算中起着很重要的作用, 我们借助(2)式, 通过求 Ewald 和考虑它的贡献. 最后对获得的表面张力进行长尾校正.

图 4 为 SPC/E 和 TIP4P 势函数下水的表面张力随温度的变化曲线. 在常温区域中, 水的表面张力已经通过各种实验方法被明确地给出, 并且利用 Vargaftik 方程^[18]可以精确地描述它随温度的变化规律,

$$\gamma = B \left[\frac{T_c - T}{T_c} \right]^\lambda \left[1 + b \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) \right], \quad (6)$$

其中 $T_c=647.15$ K, $B=0.2358$ mN · m⁻¹, $\lambda=1.256$, $b=-0.625$. 通常在缺乏实验数据的前提下, 过冷水的表面张力通过将方程(6)外推至过冷区域而近似得到, 如图 4 中的虚线所示. 从曲线的变化趋势可以看出, 随着温度的降低表面张力温度系数

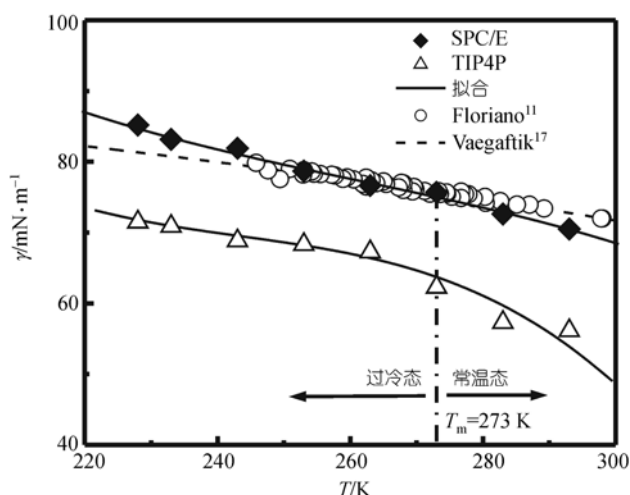


图 4 过冷态水的表面张力

◆和△分别是 SPC/E 和 TIP4P 势函数下的计算结果. 圆圈表示实验测量值. 实曲线是对模拟结果的拟合, 虚线是根据 Vargaftik 方程的外推结果

的绝对值不断减小. 但是 Floriano^[11] 的实验结果清晰地表明当温度低于 273 K 后, 表面张力对温度的依赖性开始缓慢增强. 观察本文的模拟结果, SPC/E 势函数下获得的过冷态水的表面张力与实验结果符合很好; 而当 $T > 273$ K, 模拟值显得略小. 当温度低于 273 K 时, 温度对表面张力的影响作用逐步加强, 相应地, 比表面熵 s_s 开始增大, 如图 4. 对于 TIP4P 势函数而言, 这种趋势更加明显. 模拟的表面张力在过冷区域随温度的变化规律定性地与实验结果相一致, 而与 Matsumoto 和 Kataoka^[10] 的模拟结果相反. 从以上的分析结果, 我们可以推断在温度/表面张力曲线上, 除了在 200℃ 附近存在着第一个拐点外^[19], 在低温区域很可能还存在着类似的第二个拐点. 尽管模拟结果证实水的温度/表面张力曲线的斜率在过冷区域开始增大, 但是增大的速度还很缓慢, 以至于在本文的模拟温度范围内, 还不能明确地肯定该拐点的具体位置. 这需要进一步在更宽的温度范围内, 特别是更大的过冷区域中进行更详尽的模拟工作.

此外, 在 228 K 附近, 表面张力没有呈现类似于某些体热力学、动力学量的奇异发散行为^[20]. Floriano^[11] 解释了摩尔表面自由能 $\gamma V_m^{2/3}$ 在 228 K 附近的发散行为, 认为摩尔表面自由能的发散过程主要是由摩尔体积, 而不是表面张力引起的. 然而, 如果仅仅明确 V_m 在 228 K 附近的发散行为, 而不确定该处表面张力的热力学表现, 则上述的解释是不够充分的. 本文的模拟结果明确地给出了从熔点到 228 K 区域内表面张力的变化规律, 从而使上述的解释显得更加严谨、完整.

通过对比 SPC/E 和 TIP4P 势函数下的表面张力结果, 发现 SPC/E 势函数能够较

好地描述过冷态水的表面特征. 同时综合考虑Alejandro^[9]利用SPC/E势很好地再现高温段水的表面张力, 我们认为SPC/E势函数在很宽的温度范围内能够定量地分析水的表面性质.

2.3 方向结构与表面势

依据Matsumoto^[10]的定义, 水分子的方向可以通过两个方位角, θ 和 ϕ 来确定. θ 表示表面法向矢量 n_z 与分子极矢量之间的夹角, ϕ 表示分子围绕其极矢量的旋转角. 模拟结果表明SPC/E和TIP4P水分子在表面附近的方向分布具有优先选择性. 对于SPC/E势, 293 K下, 在表面层靠近液相的一侧, 两个方位角的统计平均值 $\langle \theta \rangle$ 和 $\langle \phi \rangle$ 分别为 103° 和 62° . 在靠近汽相一侧, $\langle \theta \rangle$ 和 $\langle \phi \rangle$ 分别为 75° 和 37° . 可以看出表面水分子的极矢量在接近液相一侧指向液相, 并且其中的一个氢原子进入液相中. 与此相对, 靠近汽相一侧的表面水分子的极矢量指向汽相, 其中的一个氢原子投向汽相一侧. 对于TIP4P势函数, $\langle \theta \rangle$ 和 $\langle \phi \rangle$ 的值小于SPC/E势的对应值, 在靠近液相一侧为 95° 和 54° , 靠近汽相一侧为 84° 和 38° . 显然, SPC/E水分子在表面附近具有更高的方向有序性, 这决定了更强的表面极性. 此外, 模拟结果还表明表面水分子的方向有序性与温度没有明显的依赖关系.

表面势 χ 定义为液相与汽相的静电势之差, 它可以通过下式来计算:

$$\chi = \frac{\mu}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} dz \rho(z) \langle \cos \theta \rangle, \quad (7)$$

其中 μ 是水分子的偶极矩, 对于SPC/E, 等于 $2.351D$; 对于TIP4P, 为 $2.180D$ ($1D=3.335 \times 10^{-30}$ cm). ϵ_0 是真空介电常数. 计算结果如图 5. 在 293 K处, SPC/E和TIP4P势函数下的表面势分别为 -0.58 和 -0.39 V. Zakharov等人^[5]采用TIP4P势模拟了 300 K时水的表面势为 -0.55 V, 其绝对值大于本文的相应模拟结果, 这与表面势的定义有关. 在Zakharov的模拟中^[5], 表面势包括偶极和四极两部分的贡献, 而本文只考虑了偶极矩的作用. 模拟的表面势绝对值随着温度的降低而增大. 在模拟温度范围内, 若将表面势看作是温度的线性函数, 则SPC/E和TIP4P 势函数下的温度系数($d\chi/dT$)分别为 13 和 12 mV/K, 这与Schiffrin^[21]的实验测量结果符号相反. 事实上, 水的表面势无论在实验测量还是理论计算上都存在着较大的争议, 有些结果甚至符号相反. 出现这种差异主要与测量方法、势函数的选择以及计算技术有关. 考虑到关于过冷态水表面势的实验研究至今还未见报道, 本文的目的是对过冷水的表面势给出模拟预测值. 此外, 图 5 中, 温度/表面势曲线在 273 K附近出现一个近似的平台, 这种行为是否对应着表面水分子的某种结构转变, 或者与表面张力的低温拐点有关还不十分清楚. 另一方面, SPC/E势函数下的表面势绝对值总是大于TIP4P势的值, 这与上述关于表面分子方向分布的讨论结果相一致, 是不同势函数所定义的分子结构差异的结果.

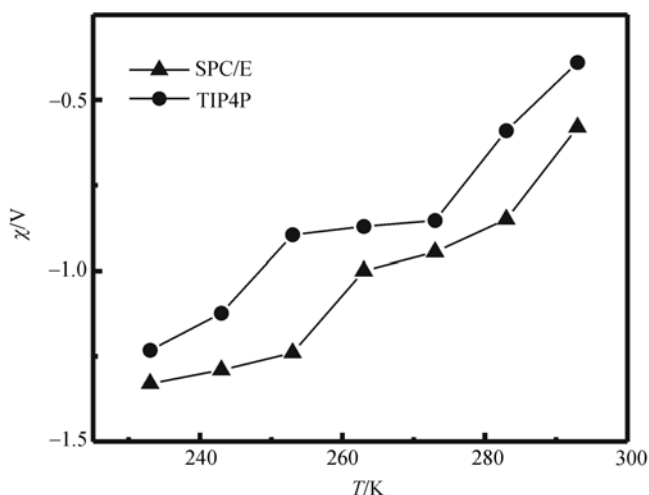


图 5 水的表面势随温度的变化关系

3 结论

采用分子动力学方法在 228~293 K 温度范围内模拟了水的表面性质. 对于 SPC/E 势函数, 模拟的表面张力与实验测量值符合较好. 而且在 SPC/E 和 TIP4P 势函数下得到的表面张力的温度系数在过冷区域都趋于增大, 这与实验结果相一致. 表面分子的方向结构模拟表明表面附近的水分子具有一定的方向有序性, 并且过冷态水具有负的表面势和正的温度系数. 综合分析认为, SPC/E 势函数能够准确地模拟水的表面张力, 产生较高的表面分子方向有序性, 是描述过冷态水表面性质较理想的势函数.

致谢 作者感谢西北工业大学高性能计算中心为本文的计算工作提供了强大的运行平台.

参 考 文 献

- 1 Basu J K, Hazra S, Sanyal M K. Growth mechanism of langmuir-blodgett films. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 4675—4678[DOI]
- 2 Taylor R S, Shields R L. Molecular-dynamics simulations of the ethanol liquid-vapor interface. *J Chem Phys*, 2003, 119: 12569—12576[DOI]
- 3 Velev O D, Gurkov T D, Ivanov I B, et al. Abnormal Thickness and Stability of nonequilibrium liquid films. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 264—267[DOI]
- 4 Weng J G, Park S, Lukes J R, et al. Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films. *J Chem Phys*, 2000, 113: 5917—5923[DOI]
- 5 Zakharov V V, Brodskaya E N, Laaksonen A. Surface tension of water droplets: A molecular dynamics study of model and size dependencies. *J Chem Phys*, 1997, 107: 10675—10683[DOI]
- 6 王金照, 陈民, 过增元. 液相中气相成核的二维分子动力学模拟. 2003, 48(2): 125—128

- 7 Guissani Y, Guillot B. A computer simulation study of the liquid–vapor coexistence curve of water. *J Chem Phys*, 1993, 98: 8221—8235[DOI]
- 8 Wilson M A, Pohorille A, Pratt L R. Surface potential of the water liquid–vapor interface. *J Chem Phys*, 1988, 88: 3281—3285[DOI]
- 9 Alejandre J, Tildesley D J, Chapela G A. Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water. *J Chem Phys*, 1995, 102: 4574—4583[DOI]
- 10 Matsumoto M, Kataoka Y. Study on liquid–vapor interface of water I. Simulation results of thermodynamic properties and orientational structure. *J Chem Phys*, 1988, 88: 3233—3245[DOI]
- 11 Floriano M A, Angell C A. Surface tension and molar surface free energy and entropy of water to -27.2°C . *J Phys Chem*, 1990, 94: 4199—4202[DOI]
- 12 Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J Chem Phys*, 1993, 79: 926—935[DOI]
- 13 Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. The missing term in effective pair potentials. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6269—6271[DOI]
- 14 Arbuckle B W, Clancy P. Effects of the Ewald sum on the free energy of the extended simple point charge model for water. *J Chem Phys*, 2002, 116: 5090—5098[DOI]
- 15 Tarazona P, Chacon E, Reinaldo-Falagan M, et al. Layering structures at free liquid surfaces: The Fisher–Widom line and the capillary waves. *J Chem Phys*, 2002, 117: 3941—3950[DOI]
- 16 Schwartz D K, Scholssman E K, Kellogg G J, et al. Thermal diffuse X-ray-scattering studies of the water–vapor interface. *Phys Rev A*, 1990, 41: 5687—5690[DOI]
- 17 Nijmeijer N J P, Bakker A F, Bruin C, et al. A molecular dynamics simulation of the Lennard–Jones liquid–vapor interface. *J Chem Phys*, 1988, 89: 3789—3792[DOI]
- 18 Vargaftik N B, Volkov B N, Voljak L D. International tables of the surface tension of water. *J Phys Chem Ref Data*, 1983, 12: 817—820
- 19 Pellicer J, Garcia-Morales V, Guanter L, et al. On the experimental values of the water surface tension used in some textbook. *Am J Phys*, 2002, 70: 705—709[DOI]
- 20 Leyendekkers J V, Hunter R J. Thermodynamic properties of water in the subcooled region II. *J Chem Phys*, 1982, 82: 1447—1453[DOI]
- 21 Schiffrin D J. Real standard entropy of ions in water. *Trans Faraday Soc*, 1970, 66: 2464—2468