

Структура и колебательные свойства кластеров кобальта ($n \leq 20$)

© С.Д. Борисова, Г.Г. Русина, Е.В. Чулков*,**

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

* Donostia International Physics Center,
San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

** Departamento de Fisica de Materiales,
Centro Mixto CSIC–UPV/EHU,
Facultad de Ciencias Quimicas,
Universidad del Pais Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea,
San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

E-mail: svbor@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2009 г.)

С использованием межатомного потенциала взаимодействия, полученного в приближении сильной связи, рассчитаны энергии связи и колебательные частоты свободных малых кластеров кобальта до двадцати атомов включительно. Показана определяющая роль минимальной частоты колебаний кластера в оценке его динамической устойчивости. На основании анализа энергетических параметров и колебаний кластера показано, что для Co стабильными являются кластеры с числом атомов $n = 4, 6, 13$ и 19 .

1. Введение

С повышением уровня исследований в области сканирующей туннельной микроскопии и в связи с появившейся возможностью выращивать разнообразные кластеры на металлических подложках интерес к малым кластерам в последние годы значительно возрос [1–5]. Он вызван их уникальными физическими и химическими свойствами, которые очень чувствительны к размеру кластера. Большое внимание уделяется кластерам переходных металлов — как самостоятельным объектам исследования, так и для последующего их изучения на подложках. Кластеры переходных металлов, таких как Fe, Co и Ni, широко исследованы экспериментально [6–8] и теоретически [9–13]. Связано это с особенностями их электронного строения и тем фактом, что они обладают уникальными магнитными свойствами как в свободном состоянии, так и на подложках [14–16]. Кластеры переходных металлов также представляют интерес и для химиков, поскольку проявляют каталитическую активность в различных химических реакциях (гидрирования, изомеризации и др.) [17]. Еще одной причиной активного изучения кластеров переходных металлов является то, что к ним применимы хорошо известные и достаточно наглядные теоретические модели и уже существующие методы расчета в теории многих тел [18,19]. Информацию об основных геометрических структурах малых кластеров переходных металлов обычно получают из экспериментов по химическому зондированию [20,21] и фотоэлектронной спектроскопии [22–24]. Например, для кластеров Co большого размера ($n = 55–120$) на основе их реакции с аммонием и водой было показано предпочтительное образование кластеров с икосаэдрической структурой [22]. Однако для кластеров Co среднего размера ($20 \leq n \leq 55$) такое изучение затруднено, так как вся информация о структуре основывается на не прямых

измерениях, и эти кластеры оказываются большими для исследования спектроскопической техникой, но малыми для определения электронным микроскопом. Высокоточные спектроскопические характеристики получены только для димеров Fe, Co, Ni, определены их длины связи и частоты колебания [25,26]. Поэтому основные данные по структуре и энергетике малых кластеров Fe, Co и Ni были получены из теоретических исследований. Расчеты показали, что наиболее устойчивые конфигурации малых кластеров связаны с заполнением электронных оболочек и с симметрией межатомных связей [9–12,23]. В работе [10] с использованием расчетов *ab initio*, основанных на теории функционала плотности, исследовались различные стабильные структуры малых кластеров Co ($n = 2–20$). Для кластеров с $n = 15–20$ предпочтительным оказался рост гексагональных структур. Однако проведенные в работе [9] расчеты энергии связи с использованием самосогласованного метода сильной связи для кластера с $n = 10–60$ показали, что большей стабильностью обладает икосаэдрическая структура. Наблюдающееся расхождение в определении стабильности кластера с помощью учета только электронной составляющей показывает необходимость учета и динамики кластера, поскольку она играет большую роль в системах со значительной поверхностной составляющей. Известно, что динамическая устойчивость поверхности определяется амплитудой колебаний поверхностных атомов, т.е. чем меньше амплитуда (выше частота), тем устойчивее поверхность [27–29]. Исходя из этого факта полагают, что динамическая устойчивость кластеров будет определяться максимальной частотой колебания кластера (определяемой максимальными связями) [30]. Анализ имеющихся работ по стабильности кластеров показал, что с точки зрения динамики устойчивость кластеров на сегодняшний день практически не исследована. Имеется лишь несколько экспериментальных и теоретических

работ [8,11,12]. Колебания малых кластеров кобальта изучались в [11] для $n \leq 5$ и [12] для $n \leq 6$, но частота колебания димера, полученная в этих работах, существенно отличается от экспериментального значения. Наилучшее согласие с экспериментальными данными для димера было получено в работе [31]. В приближении сильной связи авторы подробно исследовали колебания как свободных кластеров Co ($n \leq 3$), так и кластеров на поверхностях Cu(111), Cu(110) и Cu(001). Что касается колебаний кластеров большего размера, то они не были исследованы ни экспериментально, ни теоретически, и анализа на динамическую устойчивость кластеров не проводилось. Связано это прежде всего с трудностями как экспериментального, так и расчетного характера.

В настоящей работе проводится расчет равновесных расстояний, длин связи и частот колебаний свободных кластеров кобальта с числом атомов $n \leq 20$. Проанализирована динамическая устойчивость возможных метастабильных и стабильных структур для каждого размера кластера.

2. Метод расчета

Расчет равновесной кристаллической структуры и колебательных характеристик малых кластеров кобальта проводился с использованием потенциалов межатомного взаимодействия, полученных в методе сильной связи ТВА (tight-binding approximation) [32]. Подробное описание приложения этого метода к расчету колебательных характеристик представлено в работе [33]. В данном методе общая энергия системы представлена как сумма зонной энергии (вклад, отвечающий притяжению атомов) E_B и энергии отталкивания E_R атомов

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i (E_B^i + E_R^i), \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем атомам системы. Зонная энергия определяется многочастичными межатомными взаимодействиями вида

$$E_B^i = - \left(\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp[-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)] \right)^{1/2}, \quad (2)$$

отталкивающий член описывается парным модифицированным потенциалом отталкивания Борна–Майера

$$E_R^i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = (A_{\alpha\beta}^1 (r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1) + A_{\alpha\beta}^0) \exp[-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)]. \quad (4)$$

В уравнениях (2)–(4) r_{ij} — расстояние между i - и j -атомами; α и β обозначают различные типы атомов; $r_0^{\alpha\beta}$ является ближайшим расстоянием в объемном чистом металле ($\alpha = \beta$) и подгоночным параметром для случая $\alpha \neq \beta$. Свободные параметры $A_{\alpha\beta}^1$, $A_{\alpha\beta}^0$, $\xi_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$

и $p_{\alpha\beta}$ подгоняются под экспериментальные значения энергии связи, упругих постоянных и энергии образования вакансий в объемном Co, а также оптимизированы с использованием результатов из первых принципов, полученных из KKR (Korringa–Kohn–Rostoker)-расчетов для одноатомной примеси Co в объемной меди на поверхности Cu(111).

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим сначала кластеры, содержащие до десяти атомов кобальта включительно. На рис. 1 представлены основные стабильные структуры этих кластеров, полученные после релаксации методом молекулярной динамики при нулевой температуре. В таблице приведены вычисленные значения межатомных расстояний, энергий связи и частот колебаний для кластеров кобальта от 2 до 6 атомов. Сравнение результатов расчета для двухатомного кластера (димера) с данными фотоэлектронной спектроскопии [25,26] показывает хорошее согласие полученных значений длины связи, энергии связи и частот колебаний в отличие от *ab initio* расчетов [11,12]. Экспериментальное значение длины связи R_e и частоты ω составляет 2.31 \AA и $34.74 \pm 2.48 \text{ meV}$ соответственно. Наш расчет дает значения $R_e = 2.23 \text{ \AA}$ и $\omega = 36.47 \text{ meV}$. В работе [11] вычисленная частота колебания (55.08 meV) существенно выше экспериментальной, в то время как в работе [12], наоборот, имеет заниженное значение (29.28 meV). Следует ожидать, что использование подходов, описанных в работах [11,12], для расчетов частоты колебаний для кластеров большего размера также будут завышены или занижены.

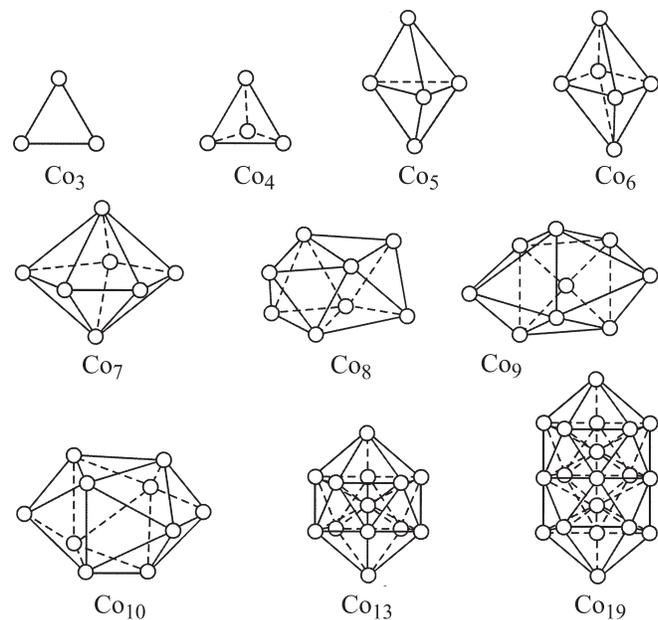


Рис. 1. Равновесные структуры для кластеров кобальта.

Равновесные длины связи (R_e), энергии связи (E_b) и частоты колебания (ω_e) свободных кластеров кобальта ($n \leq 6$) (в скобках указана кратность вырождения колебания)

Кластер	$R_e, \text{Å}$	$E_b, \text{eV/atom}$	ω_e, meV	Литературная ссылка
Co ₂	2.23	1.43	36.47	
	1.95	2.51	55.08	[11]
	2.473		29.28	[12]
	1.96	1.45		[10]
	2.31	1.72		[24]*
		1.32		[34]*
			34.74 ± 2.48, 35.98	[25]*
Co ₃	2.33	1.89	25.78(2), 36.35	
	2.12, 2.12, 2.24	2.92	27.29, 29.15, 46.15	[11]
	2.10, 2.19, 2.19		16.13, 16.38, 28.16	[12]
	2.25, 2.25, 2.06	1.78		[10]
Co ₄	2.38	2.22	18.11(2), 26.97(3), 37.61	
	2.13, 2.77	3.36	11.66, 13.27, 32.13, 35.36, 35.36, 43.54	[11]
	2.61–2.80		5.33, 9.68, 13.52, 15.01, 16.38, 27.54	[12]
	2.34	2.27		[10]
Co ₅	2.39, 2.43	2.40	13.27(2), 21.82, 24.32(2), 25.82(2), 33.42, 36.47	
		3.52	16.25(2), 25.06(2), 27.17, 31.51(2), 40.44, 47.14	[11]
	2.69 × 4, 2.79 × 4		3.97, 10.05, 11.41, 15.13, 17.24, 17.49, 24.94	[12]
	2.34	2.55		[10]
Co ₆	2.41	2.57	17.10(3), 18.21(2), 24.81(3), 31.16(3), 35.43	
	2.76		7.19, 12.53, 14.02, 16.75, 26.30	[12]
	2.27	2.93		[10]

* Экспериментальные данные.

Согласно проведенному нами расчету, равновесной структурой для Co₃ является равносторонний треугольник с $R_e = 2.33 \text{ Å}$ и энергией связи $E_b = 1.89 \text{ (eV/atom)}$. Для этой атомной конфигурации имеются две колебательные частоты. Одна из них (25.78 meV) соответствует деформационным и антисимметричным колебаниям. Симметрия системы приводит к вырождению частот этих колебаний. Максимальная частота (36.35 meV) соответствует оптическим колебаниям кластера. Мы рассчитали также колебания для Co₃, имеющего форму равнобедренного треугольника с двумя типами сторон: две длинные стороны (2.36 Å) и одна короткая (2.26 Å) и две короткие стороны (2.30 Å) и одна длинная (2.40 Å). Различие в 0.1 Å между длинными и короткими сторонами мы приняли аналогично разности сторон, полученной из расчетов *ab initio* [11]. Понижение симметрии структуры привело к увеличению (до 38 meV) максимальной частоты колебания и к расщеплению вырожденного колебания на два, с частотой 22 и 28 meV соответственно.

Для кластера из четырех атомов кобальта Co₄ после релаксации минимальной энергией обладала треугольная пирамида (тетраэдр), в которой R_e между всеми атомами тетраэдра одинаково и равно 2.38 Å. Вследствие высокой симметрии тетраэдра и увеличения степеней свободы имеется шесть колебательных частот, пять из которых вырождены в соответствии с симметрией

связей. Энергия минимальной (максимум амплитуды) и максимальной частоты (минимум амплитуды) колебаний равна 18.11 и 37.61 meV соответственно. В работе [9] на основе расчетов длины связи и энергии связи делается вывод, что одна из наиболее стабильных структур содержит четыре атома в плоскости и является ромбом. Однако наш расчет колебательных частот такой структуры показал следующее: минимальная частота становится мнимой, что свидетельствует о динамической неустойчивости данной конфигурации. Для кластера Co₅ после релаксации различных атомных конфигураций было получено, что равновесной является треугольная бипирамида. В этом случае в соответствии с симметрией связей имеем три пары двукратно вырожденных колебаний с частотами 13.27, 24.32 и 25.82 meV. Энергия низкочастотного колебания значительно понижается в сравнении с кластером Co₄, что свидетельствует об увеличении доли высокоамплитудных колебаний. Для этой структуры также наблюдаются два высокочастотных колебания. Колебание с энергией 33.42 meV связано с синфазными z -смещениями, а колебания с энергией 36.47 meV — с антифазными z -смещениями вершинных атомов (с максимальным межатомным расстоянием) относительно центра масс кластера. Для кластера Co₆ исходной структурой до релаксации выбирали четырехугольную бипирамиду, трансформирующуюся после релаксации в

правильный октаэдр, который имеет большее значение энергии связи (2.41 eV/atom) и является стабильной структурой, что согласуется с другими теоретическими расчетами [9,10]. Высокая симметрия октаэдра приводит к максимальному вырождению колебательных частот и наличию одной максимальной частоты (35.43 meV), определяемой совместными антифазными z -смещениями вершинных атомов и x у-смещениями атомов, лежащих в основании пирамид. Минимальная частота повышается до 17.10 meV. Для кластера Co_7 равновесной структурой после релаксации является пентагональная бипирамида (рис. 1). Снижение симметрии кластера приводит к понижению минимальной и максимальной частот колебаний до 12.52 и 34.58 meV соответственно. После релаксации расчет равновесных расстояний, энергий связи и частот колебаний для 8, 9 и 10 атомных кластеров показал, что наиболее стабильными являются искаженные тетрагональный додекаэдр Co_8 , тригональная призма с тремя полуоктаэдрами Co_9 и архимедова антипризма с двумя полуоктаэдрами Co_{10} соответственно. Таким образом, для кластеров кобальта ($n = 2-10$) полученные стабильные структуры разумно согласуются с результатами предыдущих теоретических работ [9,10]. Из анализа рассчитанных частот колебаний этих кластеров следует, что они являются динамически устойчивыми, так как у них отсутствуют мнимые частоты.

Для кластеров большего размера ($n = 11-20$) исходные структуры до релаксации выбирали как производные икосаэдра, убирая или добавляя атомы, а также гексагональные структуры с укладкой атомов как для объемного ГПУ-кобальта. Имеющиеся теоретические расчеты показывают, что стабильными являются как икосаэдрические структуры [9], так и гексагональные на основе ГПУ-решеток [10]. Нами получено, что для одиннадцатиатомного кластера наиболее стабильной структурой является ГПУ-структура (3,5,3), в основании которой лежит пентагон и по три атома в верхней и нижней плоскости. Начиная с Co_{12} наибольшую энергию связи имеют икосаэдрические структуры. Для тринадцати атомов это идеальный икосаэдр с атомом внутри Co_{13} , а для девятнадцати атомов — двойной икосаэдр Co_{19} . Для $n = 12-15$ полученные в работе [10] стабильные гексагональные структуры в наших расчетах имеют меньшие значения энергии связи и для них появляются мнимые частоты колебаний, что свидетельствует об их динамической неустойчивости. Начиная с $n = 16$ гексагональные структуры становятся устойчивыми относительно колебаний кластера, но имеют меньшее значение энергии связи, чем икосаэдрические. Разница в энергии связи увеличивается с ростом числа атомов кластера, изменяясь от 0.02 eV ($n = 16$) до 0.06 eV ($n = 20$) с максимумом в 0.07 eV при $n = 19$. В этом случае большое влияние начинает оказывать координатное окружение атомов кластера. Известно, что энергия связи велика для ближайших соседей и уменьшается с ростом расстояния между атомами кластера. При росте размеров кластера

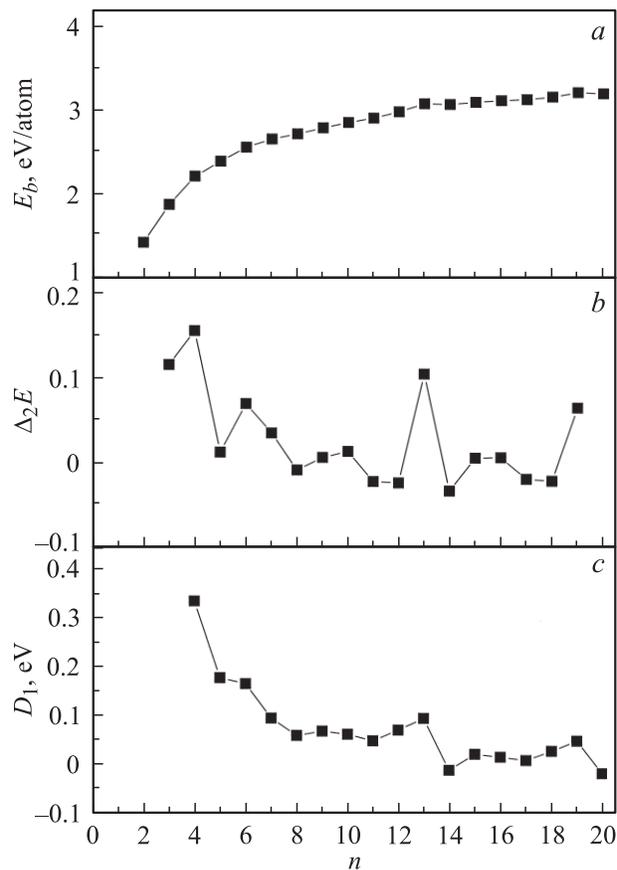


Рис. 2. Зависимости энергии связи на атом (a), второй производной общей энергии ($\Delta_2 E$) (b) и энергии диссоциации одного атома (c) от числа атомов для кластеров кобальта, $n = 2-20$.

ближайшие соседи одних атомов не являются ближайшими для других.

Полученная в нашей работе для основных состояний свободных кластеров кобальта зависимость энергии связи от числа атомов в кластере представлена на рис. 2, a. Видно, что она растет монотонно с увеличением размера кластера и для наибольшего рассмотренного в этой работе кластера ($n = 20$) еще значительно отличается от рассчитанной энергии связи на атом объемного кобальта (4.35 eV) и экспериментального значения (4.4 eV) для ГПУ-кобальта [10]. Характеристикой стабильности кластера из n атомов служит вторая производная полной энергии $\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$, где $E(n)$ — общая энергия n -атомного кластера. Рассчитанные значения $\Delta_2 E(n)$ представлены на рис. 2, b, где видны пики при $n = 4, 6, 13$ и 19 , соответствующие наиболее устойчивым из рассмотренных кластеров. На рис. 2, c приведена рассчитанная в нашей работе энергия диссоциации одного атома Co в зависимости от размера кластера. Полученные максимумы кривой $D_1(n)$ при $n = 6, 13$ и минимум при $n = 14$ совпадают с данными эксперимента [34]. Для анализа устойчивости структур на рис. 3 приведена зависимость минимальной

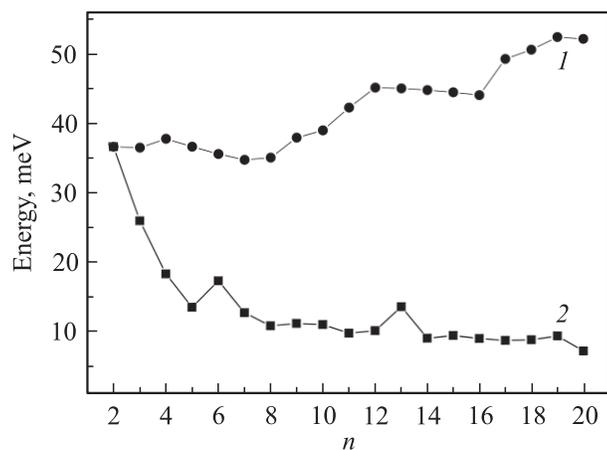


Рис. 3. Максимальная (1) и минимальная (2) энергии колебаний кластеров кобальта.

и максимальной энергии колебаний от размера кластера. Максимальная частота осциллирует и постепенно увеличивается с размером кластера. Из рисунка также видно, что минимальная энергия колебаний имеет максимумы при $n = 6, 13$ и 19 . Эти структуры обладают высокой симметрией атомных связей. Атомы в данных кластерах имеют максимальное число ближайших соседей, расстояние между ближайшими атомами одинаковое. Для октаэдра каждый атом имеет четыре ближайших соседа на расстоянии 2.41 \AA и один атом на расстоянии 3.41 \AA . Для икосаэдра Co_{13} атом, находящийся внутри икосаэдра, имеет двенадцать одинаковых соседей на расстоянии 2.39 \AA , а все остальные имеют одинаковое число (по пять) ближайших соседей на расстоянии 2.51 \AA . Для двойного икосаэдра окружение у атомов остается таким же, как и для икосаэдра Co_{13} , но расстояния между ближайшими атомами становятся равными 2.36 и 2.53 \AA . Такая высокая симметрия атомных связей приводит к сильному вырождению частот колебаний кластера, как видно из таблицы. Таким образом, определение энергий колебаний кластеров является необходимым условием оценки стабильности структур свободных малых кластеров.

4. Заключение

Результаты расчета длин связей и энергии связи свободных малых кластеров кобальта с числом атомов от двух до двадцати показали, что основными стабильными структурами являются магические кластеры с $n = 4, 6, 13$ и 19 . Данные кластеры имеют правильные геометрические структуры: тетраэдр ($n = 4$), октаэдр ($n = 6$), икосаэдр ($n = 13$) и двойной икосаэдр ($n = 19$). Определяющим фактором высокой стабильности данных структур является симметрия связи, т.е. наличие максимального числа ближайших соседей и одинакового расстояния между ближайшими атомами. Магические

кластеры обладают также высокой динамической устойчивостью, которая характеризуется значительным вырождением частот колебаний и уменьшением величины амплитуды колебаний данных кластеров. С ростом числа атомов в кластере от $n = 16$ до $n = 20$ увеличивается разность энергии связи икосаэдрической и гексагональной структур. Это может свидетельствовать о том, что являясь наиболее стабильной при росте кластеров малого размера, икосаэдрическая структура будет оставаться предпочтительной с увеличением размера кластера.

Список литературы

- [1] J.A. Stroschio, D.M. Eigler. *Science* **254**, 1319 (1991).
- [2] К. Оура, В.Г. Лившиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. Введение в физику поверхности. Наука, М. (2006). 490 с.
- [3] D.V. Tsvilin, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirshner. *Phys. Rev. B* **68**, 205 411 (2003).
- [4] J.A. Stroschio, R.J. Celotta. *Science* **306**, 242 (2004).
- [5] Н.А. Леванов, В.С. Степанюк, В. Хергерг, А.А. Кацнельсон, А.Э. Мороз, К. Коко. *ФТТ* **41**, 1329 (1999).
- [6] W.A. de Heer, P. Milani, A. Chatelain. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 488 (1990).
- [7] S.E. Apsel, J.W. Emmert, J. Deng, L.A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1441 (1996).
- [8] J.P. Bucher, D.C. Douglas, L.A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991).
- [9] J.L. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian, A. Vega. *Phys. Rev. B* **67**, 174 413 (2003).
- [10] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, A. Mookerjee. *Phys. Rev. B* **76**, 014 429 (2007).
- [11] M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.* **271**, 133 (1997).
- [12] A.N. Andriotis, M. Menon. *Phys. Rev. B* **57**, 10 069 (1998).
- [13] Ю.А. Гафнер, С.Л. Гафнер, П. Энтель. *ФТТ* **46**, 1287 (2004).
- [14] H. Beckmann, R. Schafer, Wenqi Li, G. Bergmann. *Europhys. Lett.* **33**, 563 (1996).
- [15] R. Schäfer, G. Bergmann. *Solid State Commun.* **98**, 45 (1996).
- [16] V.S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **54**, 14 121 (1997).
- [17] А.Я. Юффа, Г.В. Лисичкин. *Успехи химии* **5**, 1452 (1986).
- [18] W.A. De Heer. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [19] V.K. Ivanov, A.N. Ipatov. Many-body calculations for metallic clusters using the jellium model. Correlations in clusters and related systems / Ed. J.-P. Connerade. World Sci., Singapore (1996). P. 141.
- [20] E.K. Parks, B.J. Winter, T.D. Klots, S.J. Riley. *J. Chem. Phys.* **96**, 8267 (1992).
- [21] E.K. Parks, L. Zhu, J. Ho, S.J. Riley. *Z. Phys. C* **26**, 41 (1993).
- [22] M. Pellarin, B. Baguevard, J.L. Vialle, J. Lernece, M. Broyer, J. Miller, A. Perez. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 349 (1994).
- [23] M.B. Knickelbeim, S. Yang, S.J. Riley. *J. Chem. Phys.* **93**, 94 (1990).
- [24] H. Kietzmann, J. Morenzin, P.S. Bechthold, G. Ganteför, W. Eberhardt, D.-S. Yang, P.A. Hackett, R. Fournier, T. Pang, C. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4528 (1996).

- [25] A. Kant, B. Strauss. J. Chem. Phys. **41**, 3806 (1964).
- [26] M. Moskovits, D.P. DiLella. J. Chem. Phys. **73**, 4917 (1980).
- [27] Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov. Surf. Sci. **416**, 17 (1998).
- [28] Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **65**, 235 419 (2002).
- [29] S.D. Borisova, G.G. Rusina, S.V. Eremeev, G. Benedek, P.M. Echenique, I.Yu. Sklyadneva, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **74**, 165 412 (2006).
- [30] U. Kreibig, M. Vollmer. Optical properties of metal clusters. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1995). P. 532.
- [31] S.D. Borisova, S.V. Eremeev, G.G. Rusina, V.S. Stepanyuk, P. Bruno, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **78**, 075 428 (2008).
- [32] N.A. Livanov, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, D.I. Bazhanov, P.H. Dederichs, A. Katsnelson, C. Massobrio. Phys. Rev. B **61**, 2230 (2000).
- [33] С.Д. Борисова, Г.Г. Русина, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков. ФТТ **51**, 1198 (2009).
- [34] D.A. Hales, C.-X. Su, L. Lian, P.B. Armentrout. J. Chem. Phys. **100**, 1049 (1994).