

Классификация и структура фаз карбида кремния

© Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова, В.А. Грешняков

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2011 г.
В окончательной редакции 12 июля 2011 г.)

Молекулярно-механическими и полуэмпирическими квантовомеханическими методами выполнено моделирование и расчет геометрически оптимизированной структуры кластеров полиморфных разновидностей карбида кремния, определены их структурные параметры и некоторые свойства (плотности, энергии сублимации). В результате предложенной в работе классификации фаз карбида кремния установлено, что возможно существование двадцати одной SiC-фазы, атомы в которых находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. Структура семнадцати из предложенных карбидкремниевых фаз описана и исследована для карбида кремния впервые.

1. Введение

Выполненные к настоящему времени теоретические и экспериментальные исследования карбида кремния (SiC), широкозонного полупроводника с преимущественно ковалентным типом химической связи, свидетельствуют о возможности существования разнообразных структур карбидкремниевых фаз, которые традиционно классифицируют как ряд различных политипных разновидностей. Среди таких политипных модификаций SiC выделяют фазы, имеющие кубическую кристаллическую структуру — β -SiC (или 3C-SiC), стабильную до 2000°C, а также фазы, имеющие гексагональную и ромбоэдрическую α -SiC-структуру (например, 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC и nH-SiC, 15R, 21R и др.), стабильные при более высоких температурах [1–3]. Основные структурные отличия политипов определяются только порядком чередования и периодом повторяемости слоев в направлении кристаллографической оси Z, типом примитивной элементарной ячейки, а также степенью гексагональности. Свойства различных политипных разновидностей SiC вблизи [1–5].

Структура фаз карбида кремния подобна структуре фаз ряда соединений с преимущественно ковалентным типом связей — алмазоподобным, кремниевым и др. [1–4]. Для алмазоподобных фаз существует ряд структурных разновидностей, не являющихся политипами [6–11]. Поэтому необходим поиск карбидкремниевых фаз аналогов. Актуальность исследования таких фаз обусловлена тем, что их структура может варьироваться в более широком диапазоне, чем у политипов; их свойства могут существенно различаться, и карбидкремниевые материалы с такой структурой являются перспективными для широкого применения в качестве конструкционных материалов, а также в электронных устройствах.

Получение новых карбидкремниевых фаз возможно из SiC-кластеров. Возможная структура таких кластеров

исследовалась в ряде работ. Так, в работе [12] был выполнен теоретический расчет структуры и тепловых свойств оптимизированных „гетерофуллеренов“ $C_{54}Si_6$. В работе [13] авторами исследованы электронная структура и стабильность кластеров Si_xC_{n-x} . Ранее подобные кластеры карбида кремния уже были синтезированы и исследованы в работе [14]. Оптимизированная конфигурация, электронная структура и спектральные характеристики были рассчитаны в работе [15] для фуллереноподобных кластеров $Si_{12}C_{12}$ и ряда других широкозонных полупроводников состава $X_{12}Y_{12}$ как наиболее стабильных.

Наиболее полный ряд кристаллообразующих кластеров карбида кремния (фулсиценов) Si_nC_n и кристаллов на их основе (фулсиценитов) был теоретически подробно исследован в работе [16]. Для кластеров со значением $n = 12, 16, 18, 24, 36, 60$ рассчитаны энергетические характеристики, установлена зависимость искажений конфигурации и стабильности кластеров углерода и карбида кремния от количества атомов углерода и кремния в составе кластера. Для построенных кластеров получены значения длин связей и углов между связями. Кроме того, авторами выполнено моделирование методами молекулярной динамики кристаллической структуры фаз, построенных на основе сферических кластеров Si_nC_n , где $n = 12, 24$. По результатам расчетов впервые было предложено 5 новых фаз, а также теоретически рассчитаны их дифрактограммы [16].

Таким образом, к настоящему времени экспериментально синтезирован ряд новых фуллереноподобных кластеров SiC. На основе некоторых из них были предложены и теоретически исследованы новые карбидкремниевые фазы. Однако закономерности формирования таких фаз остаются недостаточно изученными. Отсутствует классификационная схема таких фаз, остается неясным, существование какого количества таких фаз возможно на основе каких наноструктур-предшественников (помимо фуллереноподобных кластеров) возможно их по-

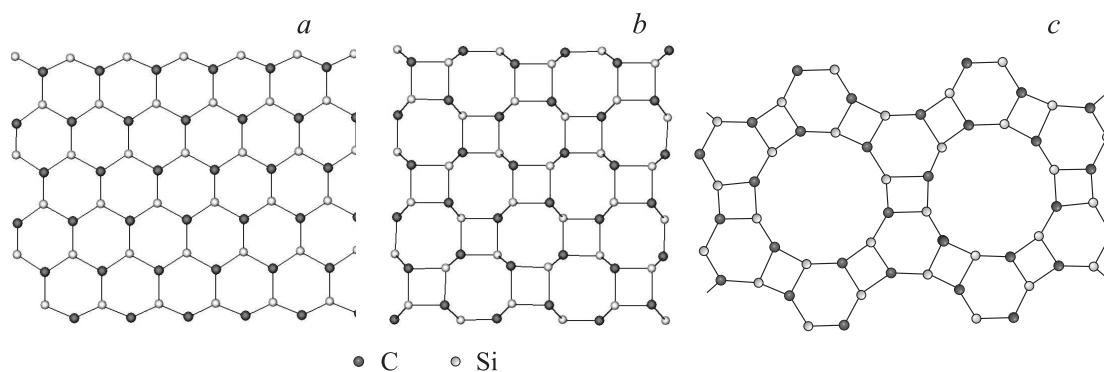


Рис. 1. SiC-слои, состоящие из 6-угольников (a); 4- и 8-угольников (b); 4-, 6-, 12-угольников (c).

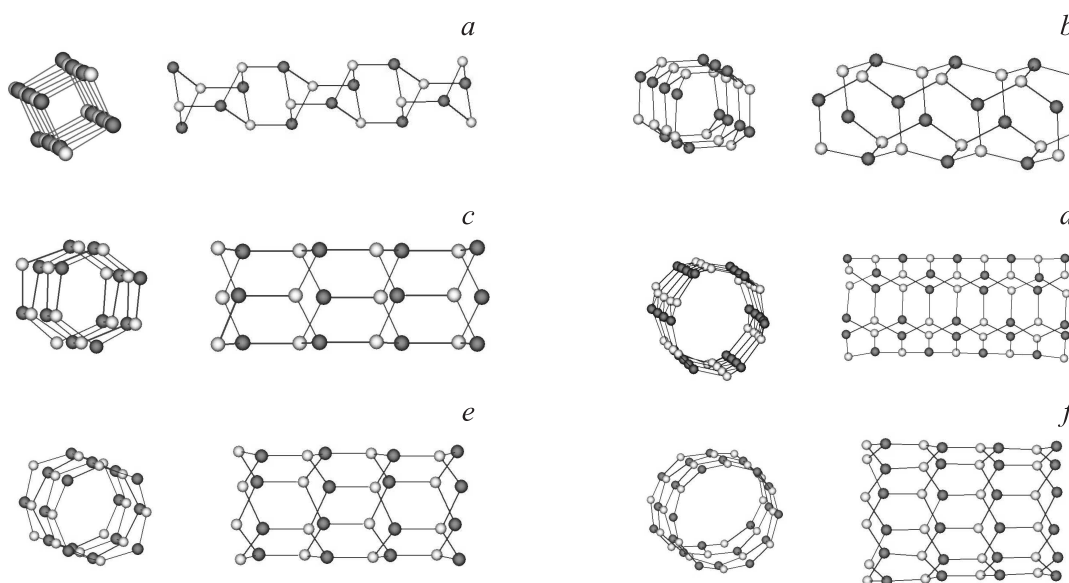


Рис. 2. SiC-нанотрубки: a — (2,0); b — (2,2); c — (3,0); d — (3,3); e — (4,0); f — (6,0).

строение, а также какова конечная структура новых карбидкремниевых фаз. В данной работе выполнен теоретический анализ возможной структуры карбидкремниевых фаз, в которых атомы углерода и атомы кремния находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях, а также выполнен расчет их структуры и некоторых свойств.

2. Структурная модель и методика расчета карбидкремниевых фаз

SiC-фазы относятся к соединениям с преимущественно ковалентным типом химических связей и должны образовывать структуры, аналогичные структурам алмазоподобных фаз. В работе [11] ранее была разработана схема классификации структурных разновидностей алмазоподобных фаз и модельный механизм их получения. Для карбидкремниевых фаз можно предложить анало-

гичную схему классификации и модельный механизм генерации их структуры.

Исходными структурными элементами для модельного получения новых карбидкремниевых фаз могут быть наноструктуры-предшественники, в качестве которых были использованы слои, состоящие из атомов кремния и углерода (рис. 1), каркасные карбидкремниевые наноструктуры — фуллереноподобные кластеры SiC (рис. 2) и однослойные SiC-нанотрубки (рис. 3).

В качестве механизмов получения полиморфных разновидностей SiC использовались сшивка наноструктур-предшественников или совмещение атомов наноструктур-предшественников. Причем все атомы в этих предшественниках должны находиться в эквивалентных кристаллографических состояниях. Экспериментально модельный способ получения карбидкремниевых фаз из модельных наноструктур-предшественников, по-видимому, не может быть реализован, однако позволяет получить и описать все возможные структуры полиморфных разновидностей SiC.

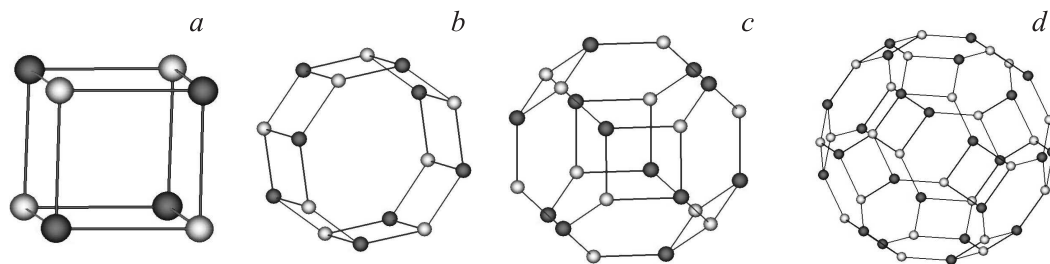


Рис. 3. Фуллереноподобные SiC-кластеры: *a* — Si_4C_4 ; *b* — Si_8C_8 ; *c* — $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$; *d* — $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$.

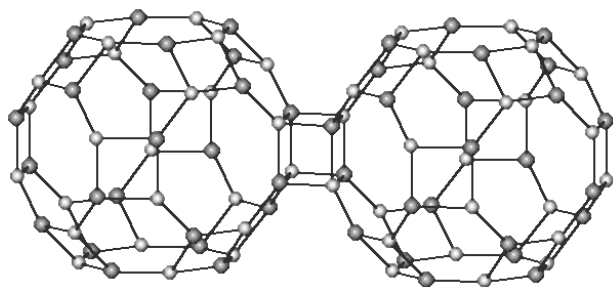


Рис. 4. Модельное получение структуры CA4 путем сшивки квадратных граней фуллереноподобных кластеров $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$.

В случае, когда наноструктурой-предшественником является SiC-слой, в качестве таких предшественников были рассмотрены 3 типа модельных SiC-слоев, состоящих из: 6-угольников; 4- и 8-угольников; 4-, 6- и 12-угольников.

В том случае, когда наноструктурной-предшественником является однослойная SiC-нанотрубка, карбид-кремниевые фазы, в которых атомы находятся в кристаллографически-эквивалентных состояниях, могут быть получены только из следующих шести нанотрубок: (2,2), (3,3), (2,0), (3,0), (4,0) и (6,0) (рис. 2). Ограниченность ряда нанотрубок связана с тем, что при сшивке или совмещении нанотрубок с большими индексами или любыми хиральными нанотрубками часть атомов в них остаются связанными только с тремя соседними, и получают структуры, в которых атомы находятся в различных кристаллографически неэквивалентных состояниях, которые в данной работе не рассматриваются.

В качестве третьего из возможных вариантов наноструктур-предшественников карбидкремниевых фаз был рассмотрен ряд фуллереноподобных кластеров, а именно SiC-кластеры Si_4C_4 , Si_8C_8 , $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ (рис. 3). Существование модельных кластеров-предшественников с количеством атомов менее восьми (Si_2C_2 , Si_3C_3) оказывается невозможным, поскольку в этом случае нарушается порядок расположения атомов кремния и углерода в решетке (необходимо наличие соединений между атомами одного сорта). Вместе с тем малое количество кластеров в этом ряду связано с наличием ряда ограничивающих факторов. Во-первых,

как и в случае нанотрубок больших диаметров, сшивкой или совмещением фуллереноподобных кластеров, содержащих большее число атомов, можно получить только фазы, в которых атомы находятся в разных кристаллографически неэквивалентных позициях. Вторым фактором, отсеивающим некоторые фуллереноподобные кластеры с числом атомов меньше 48, является требование нахождения атомов углерода и атомов кремния в одинаковых состояниях, поэтому каркасные молекулы, для которых это требование не выполняется, в этот ряд не попадают. Наконец, третьим ограничивающим фактором является необходимость построения из кластеров-предшественников периодических кристаллических структур; периодические структуры можно построить из кластеров, имеющих оси симметрии только 2, 3, 4, 6 или 8 порядков. Среди перечисленных выше фуллереноподобных наноструктур-предшественников отсутствует только один кластер Si_6C_6 , не отсеивающийся по перечисленным выше трем критериям. Данный фул-

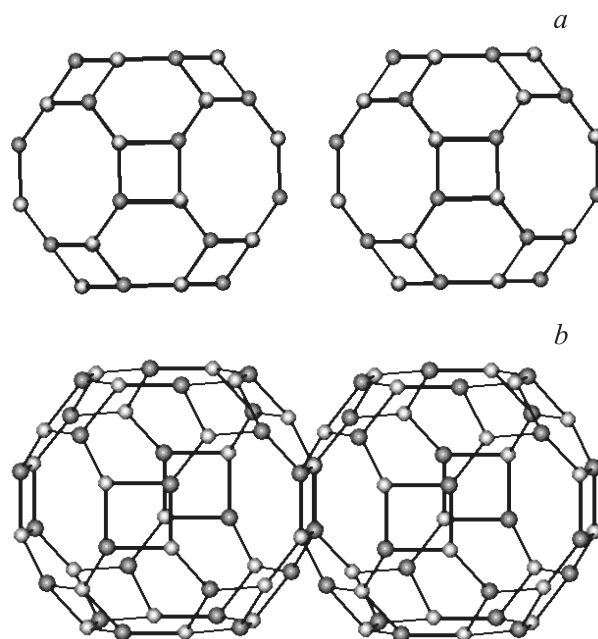


Рис. 5. Механизм получения структуры на основе совмещения SiC-кластеров $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$: *a* — сближение кластеров квадратными гранями; *b* — совмещение стенок кластеров.

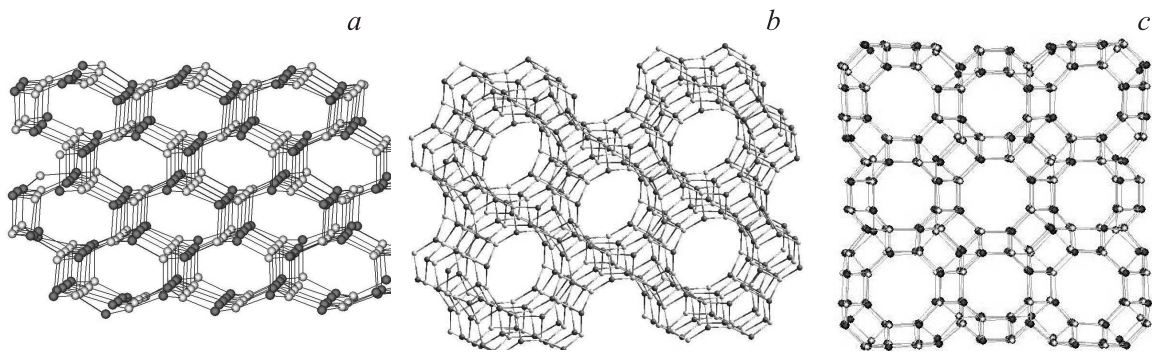


Рис. 6. Фрагменты структур фаз, получаемых из наноструктур-предшественников: *a* — *LA6*; *b* — *TA7*; *c* — *CA8*.

лереноподобный кластер не вошел в ряд из-за того, что SiC-фаза, получающаяся в результате сшивки таких кластеров, также может быть получена в результате сшивки каркасной молекулы $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$.

Первый механизм модельного получения карбидкремниевых фаз — сшивка наноструктур-предшественников. В результате данной операции происходит образование связей Si–C между атомами структур-предшественников. На рис. 4 представлен наглядный пример процесса получения структуры карбидкремниевой фазы путем сшивки фуллереноподобных кластеров SiC.

Второй механизм модельного получения карбидкремниевых фаз заключается в совмещении атомов их структур-предшественников. При этом происходит совмещение одинаковых граней наночастиц-предшественников с последующим удалением атомов у одной из совпавших граней и сшивкой оборванных связей. Наглядный пример образования структуры карбидкремниевой фазы из фуллереноподобных SiC-кластеров представлен на рис. 5.

3. Результаты исследования

В результате моделирования новых полиморфных разновидностей карбида кремния было выделено три структурных семейства, к которым могут принадлежать все карбидкремниевые фазы: 1) *L*-фазы, получаемые из SiC-слоев; 2) *T*-фазы, построенные на основе однослойных SiC-нанотрубок; 3) *C*-фазы, получаемые из фуллереноподобных кластеров SiC.

При обозначении SiC-фаз в названиях были введены символы, обозначающие способ их получения из наноструктур-предшественников („*A*“ — сшивка, „*B*“ — совмещение), а также структуру-предшественника (например, нанотрубка (3,0)). Кроме того, различным фазам одного семейства, полученным одинаковым способом, присваивались разные условные порядковые номера (например, *TA1* и *TA2*).

Теоретический анализ полученных в результате модельного расчета SiC-фаз установил возможность существования двадцати одной карбидкремниевой фазы

(табл. 1), восемь из которых принадлежат семейству *L*-фаз (рис. 6, *a*), семь — семейству *T*-фаз (рис. 6, *b*), шесть — семейству *C*-фаз (рис. 6, *c*). Количество всех возможных способов получения карбидкремниевых фаз варьируется от одного до четырех (табл. 1). В качестве основного способа получения фазы были выбраны наиболее вероятные из возможных. Из наноструктур-предшественников ряд наиболее вероятного получения (по убыванию вероятности) был следующим: слоинанотрубки–фуллереноподобные кластеры. Этот ряд соответствует экспериментально наблюдаемой степени устойчивости соответствующих наноструктур. Из различных вариантов структур карбидкремниевых слоев ряд (по убыванию вероятности) был следующим: 6, 4–8, 4–6–12. Из механизмов получения фаз наиболее вероятным является сшивка, поскольку совмещение экспериментально не реализуемо. Так, например, если фаза *CA3* может быть получена четырьмя разными способами (из кластера $\text{C}_{\text{Si}_4\text{C}_4}^A$ — путем сшивки; из нанотрубки T_{4-8}^A , образованной сворачиванием карбидкремниевоего слоя 4–8, — путем сшивки; из нанотрубки T_{4-8}^B — путем совмещения; из слоя L_{4-8}^A — путем сшивки), то наиболее устойчивым предшественником для получения данной фазы является кластер Si_4C_4 . Поэтому фаза получила соответствующее обозначение. Обозначение кластерных фаз начинается с фазы *CA3*, так как такие карбидкремниевые фазы имеют алмазоподобные структурные аналоги, описанные ранее в работе [11]. Для карбида кремния существование фаз со структурой *CA1* и *CA2* невозможно.

Структура модельно построенных SiC-фаз была сопоставлена с ранее известными и экспериментально синтезированными модификациями карбида кремния. Структура фазы *LA1* соответствует структуре кубической модификации карбида кремния $\beta\text{-SiC}$ (3*C*), структура фазы *LA2* — структуре гексагональной модификации (2*H*), структуры фаз *CA4* и *CA7*, полученные на основе фуллереноподобных кластеров-предшественников, соответствуют экспериментально наблюдаемым в работе [16] фазам фулсиденитов $\text{KCФ-Si}_{12}\text{C}_{12}$ и $\text{ГЦКФ-Si}_{24}\text{C}_{24}$. Шестнадцать из построенных в работе фаз имеют структуру, аналогичную структуре алмазоподобных фаз, описанных

Таблица 1. Полиморфные разновидности карбида кремния

Фаза	Rng	Def, °	n	Предшественники	Другое обозначение
LA1	6 ⁶	0.419	3	$L_6, T_{(3,0)}^A, T_{(3,0)}^B$	β -SiC, 3C-SiC [1–4]
LA2	6 ⁶	2.135	1	L_6^A	2H-SiC [1–4]
LA3	4 ¹ 6 ⁵	51.65	4	$L_6^A, T_{(2,2)}^A, T_{(2,2)}^B, L_{4-8}^A$	*
LA4	6 ⁶	60.75	1	L_6^A	*
LA5	4 ¹ 6 ⁵	50.40	1	L_6^A	*
LA6	4 ² 6 ³ 8 ¹	41.32	1	L_6^A	*
LA7	4 ² 6 ³ 8 ¹	38.45	1	L_6^A	*
LA8	4 ³ 8 ³	64.89	1	L_{4-8}^A	*
TA1	4 ² 6 ³ 8 ¹	75.33	2	$T_{(2,2)}^A, L_{4-8}^A$	*
TA2	4 ² 6 ⁴	70.85	2	$T_{(3,3)}^A, L_{4-6-12}^A$	*
TA3	4 ² 6 ² 8 ²	89.63	3	$T_{(2,0)}^A, T_{4-8}^B, L_{4-8}^A$	*
TA4	4 ² 6 ³ 8 ¹	52.82	3	$T_{(3,0)}^A, T_{4-8}^A, L_{4-6-12}^A$	*
TA5	4 ² 6 ³ 8 ¹	57.61	3	$T_{(4,0)}^A, T_{4-8}^A, L_{4-8}^A$	*
TA6	4 ¹ 6 ⁵	48.10	4	$T_{(4,0)}^A, T_{(2,0)}^A, T_{(4,0)}^B, L_{4-8}^A$	*
TA7	4 ¹ 6 ⁵	48.50	4	$T_{(6,0)}^A, T_{(3,0)}^A, T_{(2,0)}^A, L_{4-6-12}^A$	*
CA3	4 ³ 8 ³	105.6	4	$C_{Si_4C_4}^A, T_{4-8}^A, T_{4-8}^B, L_{4-8}^A$	*
CA4	4 ³ 6 ² 8 ¹	104.2	4	$C_{Si_4C_4}^A, C_{Si_{12}C_{12}}^A, C_{Si_{24}C_{24}}^A, C_{Si_{24}C_{24}}^B$	Фуллиценит КСФ-Si ₁₂ C ₁₂ [15]
CA5	4 ³ 8 ³	107.1	3	$C_{Si_8C_8}^A, T_{4-8}^A, L_{4-8}^A$	*
CA6	4 ² 6 ⁴	88.61	2	$C_{Si_{12}C_{12}}^A, C_{Si_{12}C_{12}}^B$	*
CA7	4 ³ 6 ¹ 8 ²	118.7	4	$C_{Si_{24}C_{24}}^A, C_{Si_{24}C_{24}}^B, C_{Si_8C_8}^A, C_{Si_8C_8}^B$	Фуллиценит ГЦКФ-Si ₂₄ C ₂₄ [15]
CA8	4 ³ 6 ¹ 8 ²	112.9	2	$C_{Si_{24}C_{24}}^A, C_{Si_6C_6}^A$	*

Примечание. n — число способов получения фазы; обозначения наноструктур-предшественников: L — слоистая структура, T — трубчатая структура, C — фуллереноподобный кластер, нижний индекс — символ, обозначающий вид наноструктуры-предшественника, верхний индекс — способ получения фазы из предшественников: „A“ — сшивка, „B“ — совмещение; * — фаза, описанная и исследованная впервые в данной работе.

Таблица 2. Параметры структуры и свойства карбидкремниевых фаз

Фаза	Параметры структуры				Свойства фаз	
	Параметры элементарной ячейки					
	Сингония	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$N, \text{at.}$	$\rho, \text{g/cm}^3$	$E_{\text{sub}}, \text{kJ/mol}$
LA1	K	4.354	—	8	3.227	153.972
LA2	Γ	3.091	5.021	4	3.206	153.439
LA3	T	5.261	3.151	8	3.055	150.854
TA1	T	7.579	3.150	16	2.944	142.965
TA2	Γ	7.274	3.219	12	2.708	146.681
TA3	T	4.385	5.112	8	2.711	128.733
TA4	Γ	8.572	4.971	24	2.527	146.415
TA5	T	8.400	5.519	32	2.737	139.856
TA6	T	8.544	5.182	32	2.817	147.455
TA7	Γ	8.457	5.192	24	2.486	146.495
CA3	K	5.955	—	16	2.523	139.824
CA4	K	7.219	—	24	2.124	143.091
CA5	T	8.728	5.573	32	2.510	136.639
CA6	K	5.423	—	12	2.506	138.657
CA7	K	8.988	—	48	2.202	126.520
CA8	K	11.388	—	96	2.165	140.341

Примечание. Результаты расчетов методом молекулярной механики $MM+$ и полуэмпирическим квантовомеханическим методом PM3; сингонии: K — кубическая, T — тетрагональная, Γ — гексагональная; N — количество атомов в элементарной ячейке, ρ — плотность, E_{sub} — энергия сублимации.

ранее в работе [11]. Пять слоевых фаз LA4–LA8 построены и исследованы в данной работе впервые, структура данных фаз должна иметь алмазоподобные аналоги, не изученные ранее.

Таким образом, из двадцати одной модельно рассчитанной структуры полиморфных разновидностей SiC в данной работе были впервые описаны и исследованы 17 новых карбидкремниевых фаз.

В результате сравнительного анализа всех полученных SiC-фаз, состоящих из sp^3 -гибридизированных атомов, установлено, что они отличаются структурными состояниями атомов, которые можно характеризовать относительной ориентацией углерод-кремниевых σ -связей, образуемых каждым атомом. Структурное состояние атомов в SiC-фазах (взаимная ориентация образуемых ими связей) можно описать шестью углами β_{ij} ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3, 4$, где i и j — номера связей) между каждой парой из четырех связей, а также длинами четырех связей L_i , образуемых каждым атомом.

Во фрагментах структур полиморфных разновидностей карбида кремния, геометрически оптимизированных методами молекулярной механики MM+ [17], были измерены углы между связями β_{ij} и длины связей L_i . Сравнительный анализ углов β_{ij} фаз показал, что их значения изменяются в диапазоне от 82.079 до 136.371°. При этом в рассчитанных SiC-фазах значения углов между связями меньше или больше 109.5°. Длины связей находятся в пределах от 1.820 до 2.023 Å. Практически равные длины связей наблюдаются для фазы LA1 (кубическая модификация карбида кремния) и фазы CA6. В остальных фазах σ -связи различны.

Для полученных карбидкремниевых фаз были также определены параметр Rng , описывающий в символической форме структуру колец из минимального числа ковалентных связей, включающих один атом (аналогично алмазоподобным структурам [11] число таких колец, проходящих через один атом, равно шести), а также параметр Def, который представляет собой сумму модулей разности углов β_{ij} и кубического поли типа SiC (табл. 1),

$$\text{Def} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 |\beta_{ij} - \beta_{3C}|, \quad \beta_{3C} = 109.5^\circ.$$

Параметр Def позволяет охарактеризовать деформацию структур полиморфных разновидностей карбида кремния.

Расчеты параметра Def показали, что его значения заключены в интервале от 0.419 до 118.662°. Для L-фаз величины параметра деформации изменяются в диапазоне от 0.419° до 64.887°, для T-фаз они заключены в пределах от 48.062 до 89.629°, для структур, построенных на основе фуллереноподобных кластеров, значения параметра Def максимальны и варьируются от 88.607 до 118.662°.

Элементарные ячейки карбидкремниевых фаз относятся к различным сингониям — кубической, тетрагональ-

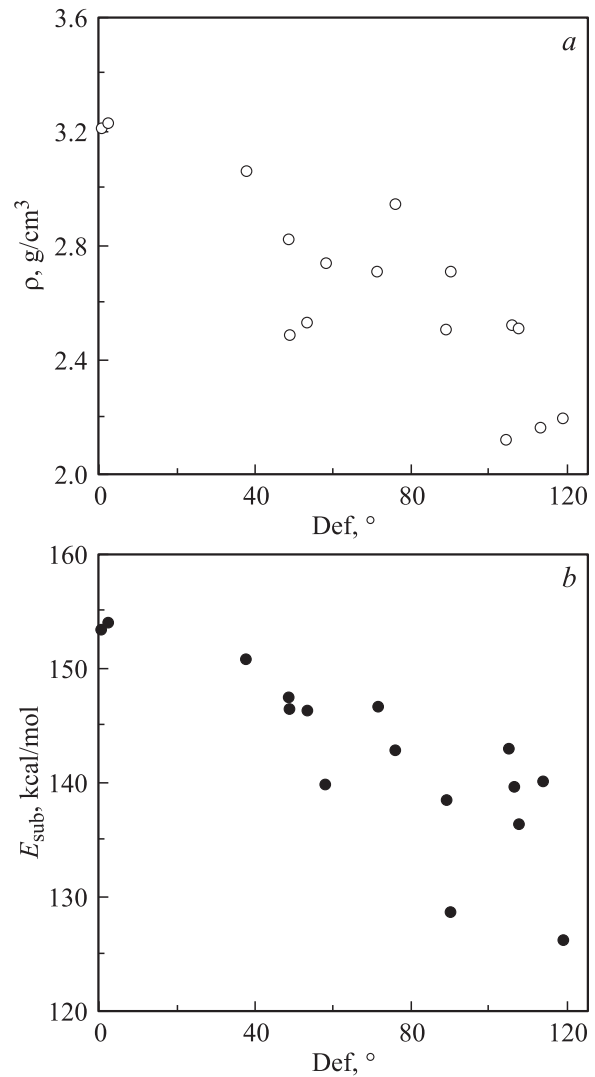


Рис. 7. Зависимости плотности и энергии сублимации карбидкремниевой фазы от параметра деформации, полученные методом PM3.

ной или гексагональной, параметры которых приведены в табл. 2. Расчетное значение плотностей SiC-фаз варьируется в пределах от 2.124 g/cm³ для фазы CA4 до 3.227 g/cm³ для LA1. Малое расхождение между экспериментальным значением плотности кубической модификации карбида кремния (3.217 g/cm³) [4] и вычисленным значением для фазы LA1 свидетельствует о корректности расчетов структурных параметров SiC-фаз. Анализ данных позволил установить зависимость плотности SiC-фаз от параметра деформации Def: с увеличением параметра деформации плотность фаз уменьшается (рис. 7, a).

Квантовомеханическим полуэмпирическим методом PM3 [18,19] была рассчитана энергия сублимации карбидкремниевых фаз (табл. 2). Вычисленные значения энергий находятся в интервале от 126.520 kkal/mol для фазы CA7 до 153.972 kkal/mol для фазы LA1. Фазы

с высокой плотностью характеризуются наибольшими значениями энергий. Кроме того, прослеживается зависимость между энергией и параметром деформации так, что с увеличением параметра Def энергия сублимации фазы уменьшается (рис. 7, *b*).

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований была предложена схема классификации карбидкремниевых фаз, состоящих из атомов углерода и кремния, которые находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. В ходе модельных расчетов было установлено, что существует двадцать одна карбидкремниевая фаза, структура семнадцати из которых описана для карбида кремния впервые. Методами молекулярной механики *ММ+* и квантовомеханическим полуэмпирическим методом РМЗ были рассчитаны геометрически оптимизированные структуры кластеров SiC-фаз, определены структурные параметры, плотности фаз и сублимационные энергии. Классифицированные и изученные фазы существенно отличаются структурой кристаллических решеток, поэтому их свойства должны варьироваться значительно сильнее, чем свойства поли-типов карбида кремния.

Список литературы

- [1] Г.Г. Гнесин. Карбидкремниевые материалы. Металлургия, М. (1977). С. 7.
- [2] Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко. Успехи химии **66**, 615 (1997).
- [3] А. Верма, П. Кришна. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. Мир, М. (1969) С. 66.
- [4] В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия. ТГУ, М. (1987). 272 с.
- [5] А.А. Лебедев, С.Б. Сбруев, Электроника: Наука, Технология, Бизнес **9** (5), 28 (2006).
- [6] R.V. Aust. Science **140**, 817 (1963).
- [7] J.K. Burdett. J. Am. Chem. Soc. **107**, 3063 (1985).
- [8] R.H. Baughman. Chem. Phys. Lett. **211**, 110 (1993).
- [9] P.A. Schultz. Phys. Rev. B. **59**, 733 (1999).
- [10] H.S. Domingos. J. Phys.: Cond. Matter. **16**, 9083 (2004).
- [11] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ **140**, 99 (2011).
- [12] M. Matsubara, C. Mossobrio. J. Chem. Phys. **112**, 084 304 (2005).
- [13] M. Matsubara, C. Mossobrio. J. Phys. Chem. A. **109**, 4415 (2005).
- [14] G. Shen, K. Tang, Y. Qian. Int. J. Nanotechnol. **1**, 366 (2004).
- [15] В.В. Покропивный, Л.И. Овсянникова. ФТТ **49**, 3, 535 (2007).
- [16] В.В. Покропивный, Л.И. Овсянникова. ФТТ **51**, 10, 2070 (2009).
- [17] N.L. Allinger. J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- [18] J.J.P. Stewart. J. Comput. Chem. **10**, 209 (1989).
- [19] J.J.P. Stewart. J. Comput. Chem. **10**, 221 (1989).