

# Термическая устойчивость поликубанов $C_{4+4n}H_8$

© М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2011 г.)

Методом молекулярной динамики непосредственно рассчитаны температурные зависимости времени жизни поликубанов  $C_{4+4n}H_8$  с  $n = 2-5$  до момента их распада. Показано, что энергия активации распада этих метастабильных кластеров, в которых связи С–С образуют между собой нехарактерный для углеродных систем угол  $90^\circ$ , быстро уменьшается с ростом  $n$  вследствие понижения препятствующего распаду энергетического барьера. Это ставит под сомнение высказанное недавно предположение о существовании нанотрубок ( $n \gg 1$ ) с квадратным поперечным сечением. Тем не менее устойчивость бикубана ( $n = 2$ ) и трикубана ( $n = 3$ ) оказывается достаточной для их существования при температуре жидкого азота.

Работа выполнена в рамках реализации проектов РФФИ (№ 09-02-00701-а), АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ (№ 2.1.1/10026), ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“ (государственный контракт № П416) и ФЦП „Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в РФ на 2008–2011 гг.“ (государственный контракт № 16.647.11.2008).

## 1. Введение

В наиболее известных соединениях углерода (алмаз, графен, карбин) углы между ковалентными связями составляют  $109.5$ ,  $120$  или  $180^\circ$ , что отвечает  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации атомных орбиталей соответственно (в фуллеренах и углеродных нанотрубках эти углы не сильно отличаются от  $120^\circ$ ). Поэтому повышенный интерес привлекает к себе впервые синтезированный в 1964 г. [1] кубан  $C_8H_8$  (рис. 1), в котором углы между всеми соседними связями С–С равны  $90^\circ$ , а также суперкубан (рис. 2), состоящий из „кубиков“  $C_8$ , ковалентно связанных между собой в направлениях их главных диагоналей (заметим, что, несмотря на имеющиеся в литературе сообщения о синтезе суперкубана, факт его существования, насколько нам известно, пока остается недоказанным [2,3]). Поскольку столь сильный

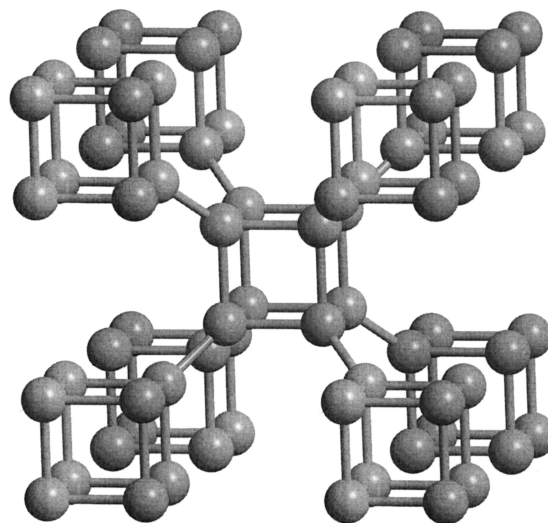


Рис. 2. Фрагмент суперкубана.

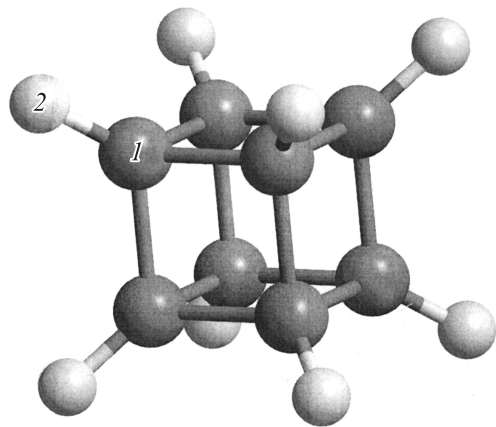


Рис. 1. Кубан  $C_8H_8$ . 1 — атомы углерода, 2 — атомы водорода.

„изгиб“ связей С–С–С невыгоден с энергетической точки зрения, кубан и суперкубан представляют собой существенно „напряженные“ структуры. При этом структура кубана стабилизируется атомами водорода (рис. 1), а устойчивость суперкубана обеспечивается взаимодействием соседних элементов  $C_8$  (рис. 2): в обоих случаях имеет место насыщение „болтающихся“ связей у атомов углерода в вершинах куба (изолированный кластер  $C_8$  кубической формы неустойчив [4]).

Возникает вопрос о возможности существования чисто углеродных, не содержащих атомов водорода (за исключением, быть может, пассивации по краям) структур, в которых все связи С–С либо перпендикулярны, либо параллельны друг другу (в суперкубане это справедливо только для связей С–С в пределах каждого отдельно

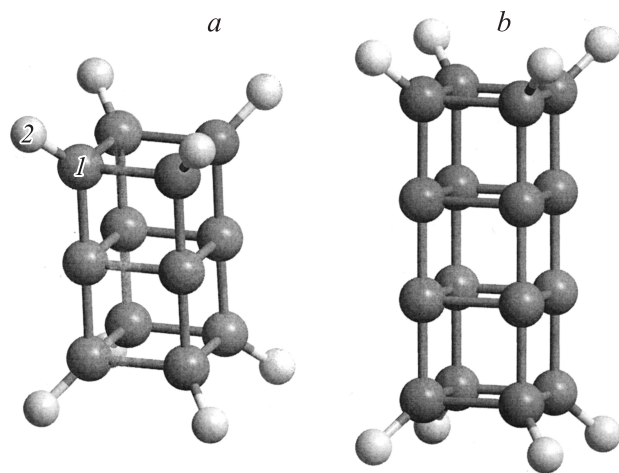


Рис. 3. Бикубан  $C_{12}H_8$  (a) и трикубан  $C_{16}H_8$  (b). Обозначение атомов то же, что на рис. 1.

взятого кубического элемента). В работе [5] методом функционала плотности теоретически исследованы поликубаны  $C_{4+4n}H_8$  с  $n = 2-6$ <sup>1</sup> (рис. 3). Показано, что все их частоты колебаний являются действительными, т.е. эти углеводородные кластеры представляют собой метастабильные (отвечающие локальным минимумам потенциальной энергии) атомные конфигурации. Позже было замечено [6], что, поскольку с ростом  $n$  относительное количество атомов водорода в поликубане уменьшается, при  $n \gg 1$  мы имеем фактически самую тонкую углеродную нанотрубку, причем с квадратным поперечным сечением (поэтому здесь более уместен термин „нанобрусок“). Согласно [6], такая нанотрубка может быть получена путем соответствующей деформации обычной нанотрубки (2,2).

Заметим, однако, что, хотя действительные значения частот собственных колебаний системы и являются необходимым условием ее метастабильности, количественной характеристикой степени устойчивости метастабильного состояния служит энергия активации его распада  $E_a$ , которая входит в формулу Аррениуса для температурной зависимости времени жизни системы  $\tau$  в этом состоянии

$$\tau^{-1}(T) = A \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (1)$$

где  $A$  — частотный фактор с размерностью  $s^{-1}$ ,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Как правило (хотя и не всегда), величина  $E_a$  близка к высоте  $U$  минимального энергетического барьера, отделяющего данное метастабильное состояние от конфигураций с

<sup>1</sup> Авторы [5] используют для поликубанов структурную формулу  $C_{8+4n}H_8$  ( $n \geq 1$ ). Мы полагаем, что формула  $C_{4+4n}H_8$  ( $n \geq 2$ ) более удобна, поскольку при этом  $n$  есть не что иное, как число кубов  $C_8$  в углеродном каркасе, имеющих (при  $n > 1$ ) общие грани, так что  $n = 1$  отвечает кубану, а  $n = 2, 3, 4, \dots$  — бикубану, трикубану, тетракубану и т.д.

более низкой энергией. Ранее [7], используя метод молекулярной динамики („компьютерный эксперимент“), мы непосредственно рассчитали зависимость  $\tau$  от  $T$  для кубана  $C_8H_8$  и показали, что для него  $E_a = 1.9 \pm 0.1$  eV. Такая большая величина  $E_a$  свидетельствует о высокой термической устойчивости кубана и позволяет понять, почему молекулы кубана не только сохраняют свою структуру при температуре значительно больше комнатной [8], но и могут образовывать молекулярный кристалл — так называемый твердый кубан  $s-C_8H_8$  с температурой плавления около 400 К [9] (при плавлении разрываются лишь слабые ван-дер-ваальсовские связи между кластерами  $C_8H_8$ , но сами кластеры сохраняют свою структуру).

Основной целью настоящей работы является численное моделирование динамики поликубанов  $C_{4+4n}H_8$  с  $n \geq 2$  в широком интервале температур, а также определение зависимости энергий активации их распада  $E_a$  и частотных факторов  $A$  от  $n$ . Мы ограничиваемся первыми четырьмя следующими за кубаном представителями семейства: бикубаном, трикубаном, тетракубаном и пентакубаном ( $n = 2, 3, 4$  и  $5$  соответственно). Этого оказывается достаточно, чтобы убедиться в резком уменьшении термической устойчивости поликубанов с ростом  $n$ . Мы также изучаем пути распада всех перечисленных углеводородных кластеров, определяем высоты  $U$  препятствующих распаду энергетических барьеров и показываем, что в пределах погрешности они совпадают с соответствующими значениями  $E_a$ . Работа организована следующим образом. В разделе 2 описаны методы расчета. В разделе 3 приведены полученные результаты (включая данные как молекулярной динамики, так и статического моделирования) и их обсуждение. Раздел 4 содержит краткое заключение и выводы.

## 2. Методы расчета

Расчет энергий произвольных атомных конфигураций проводился в рамках неортогональной модели сильной связи [10], которая представляет собой разумный компромисс между более строгими *ab initio* подходами и чрезмерно упрощенными классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Эта модель хорошо описывает структурные и энергетические характеристики различных углеводородных систем, включая как малые кластеры (кубан [7], метилкубан [11] и пр.), так и макроскопические системы (графан [12], графон [13], междуузлия водорода в алмазе [10] и пр.). Уступая по точности *ab initio* методам, она требует гораздо меньших затрат компьютерных ресурсов и поэтому позволяет изучать эволюцию системы из 10–100 атомов в течение достаточного для набора необходимой статистики времени 1 ns–1  $\mu$ s [14]. Ранее мы, в частности, успешно использовали ее для моделирования спонтанной регенерации границы раздела графен/графан при термическом разупорядочении [15], для определения зависимости ди-

электрической щели графеновых нанолент от их ширины [16] и др.

При моделировании динамики поликубанов каждому атому в начальный момент времени сообщались случайные скорости и смещения (но так, чтобы импульс и момент импульса всего кластера были равны нулю). Затем действующие на атомы силы вычислялись с использованием модели сильной связи и теоремы Хелманна–Фейнмана [10]. Классические уравнения движения Ньютона интегрировались численно методом скоростей Верле (Velocity Verlet method) с шагом по времени  $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$  s [14]. Полная энергия кластера (сумма потенциальной и кинетической энергии) в процессе моделирования оставалась неизменной, что отвечает микроканоническому ансамблю (система не находится в состоянии теплового равновесия с окружением [7,11–15]). При этом „динамическая температура“  $T$  является мерой энергии относительного движения атомов и вычисляется по формуле [17,18]  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = (1/2)k_B T(3N - 6)$ , где  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  — усредненная по времени кинетическая энергия кластера,  $N$  — число атомов в нем (здесь учтено, что кластер как целое не движется и не вращается, поэтому число степеней свободы уменьшено на шесть).

Для определения высот  $U$  препятствующих распаду энергетических барьеров мы при каждом  $n$  исследовали гиперповерхность потенциальной энергии  $E_{\text{пот}}$  как функцию координат атомов в окрестности исходной метастабильной конфигурации и использовали метод поиска ближайшей к локальному минимуму  $E_{\text{пот}}$  седловой точки в нормальных координатах (подробнее см. [19,20]). Отметим, что задача нахождения седловой точки в нашем случае существенно упрощается, если воспользоваться данными молекулярной динамики, которые дают информацию как об изомере, в который тот или иной поликубан переходит при распаде, так и об атомных конфигурациях, возникающих на пути этого перехода.

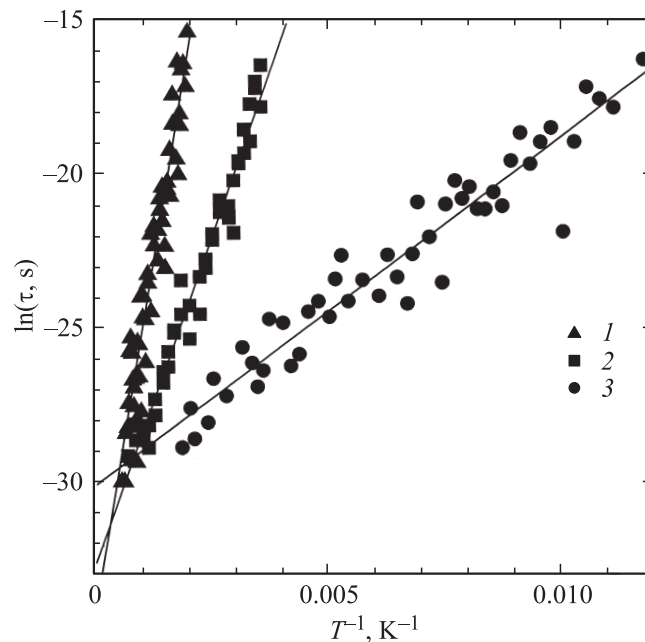
### 3. Результаты и их обсуждение

Энергии связи атомов в поликубанах  $C_{4+4n}H_8$ , рассчитанные по формуле [10]

$$E_b = \frac{(4 + 4n)E(C) + 8E(H) - E(C_{4+4n}H_8)}{12 + 4n}, \quad (2)$$

составили 4.51, 4.59, 4.65 и 4.69 eV/atom при  $n = 2, 3, 4$  и 5 соответственно. Для сравнения  $E_b = 4.42$  eV/atom в кубане  $C_8H_8$  [7]. Таким образом, величина  $E_b$  увеличивается с ростом  $n$ , что свидетельствует об увеличении термодинамической устойчивости. Как показано далее, это не сопровождается увеличением устойчивости кинетической.

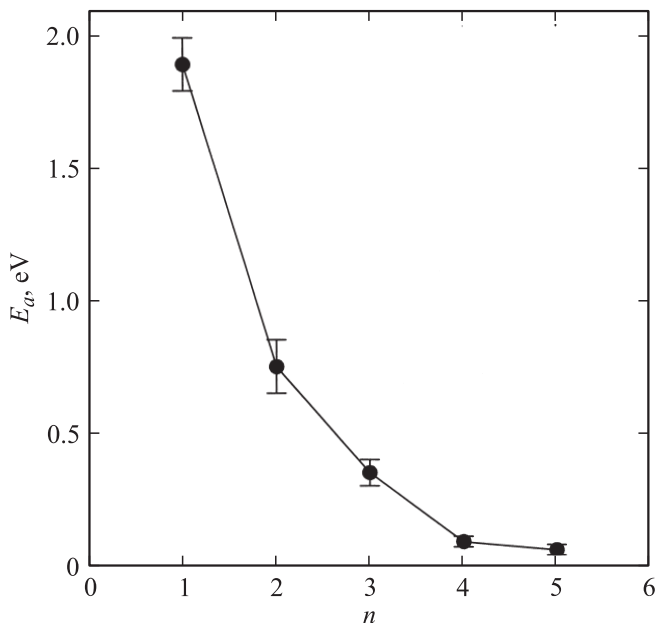
Для каждого  $n = 2-5$  мы исследовали эволюцию кластера  $C_{4+4n}H_8$  при 30–60 различных наборах начальных скоростей и смещений атомов, соответствующих температурам  $T = 500-1700$  K ( $n = 2$ ), 300–1400 K ( $n = 3$ ),



**Рис. 4.** Зависимости логарифма времени жизни  $\tau$  бикубана  $C_{12}H_8$  (1), трикубана  $C_{16}H_8$  (2) и тетракубана  $C_{20}H_8$  (3) от обратной начальной температуры  $T$ . Сплошные линии — соответствующие линейные аппроксимации методом наименьших квадратов.

80–500 K ( $n = 4$ ) и 50–200 K ( $n = 5$ ). Температурный диапазон всякий раз подбирался таким образом, чтобы время жизни  $\tau$  соответствующего поликубана до его распада изменялось от  $\sim 1$  ps до  $\sim 0.1$   $\mu$ s, что отвечает  $\sim 3 \cdot 10^3$  и  $\sim 3 \cdot 10^8$  шагам молекулярной динамики соответственно. Выбор  $\tau \sim 1$  ps в качестве нижней границы этого диапазона обусловлен требованием  $\tau \gg \tau_0$ , где  $\tau_0 \sim 30$  fs — период самых высококачественных колебаний кластеров  $C_{4+4n}H_8$ . Верхняя граница  $\tau \sim 0.1$   $\mu$ s выбрана достаточно произвольно и связана с ограниченным быстродействием компьютеров (для кубана  $C_8H_8$  она может быть увеличена до  $\sim 1$   $\mu$ s [7]). Как показано далее, существенное различие температурных интервалов (и средних значений температур в этих интервалах) при разных  $n$  обусловлено различной термической устойчивостью изученных нами поликубанов  $C_{4+4n}H_8$ .

На рис. 4 представлены результаты непосредственно численного расчета  $\tau$  при различных  $T$  для бикубана ( $n = 2$ ), трикубана ( $n = 3$ ) и тетракубана ( $n = 4$ ). Данные по пентакубану ( $n = 5$ ) на этом рисунке не приведены с целью упрощения его восприятия. Видно, что при всех  $n$  зависимости  $\ln \tau$  от  $1/T$  хорошо аппроксимируются прямыми линиями — в соответствии с формулой Аррениуса (1) без поправки на конечные размеры теплового резервуара [21–23]. Углы наклона этих линий определяют соответствующие энергии активации  $E_a$ , а точки их пересечения с осью ординат — частотные факторы  $A$  (1). Статистический анализ данных „компьютерного эксперимента“ дает



**Рис. 5.** Зависимость энергии активации распада кластера  $C_{4+4n}H_8$  от числа  $n$  кубов  $C_8$  в углеродном каркасе (данные для  $n = 1$  взяты из работы [7]).

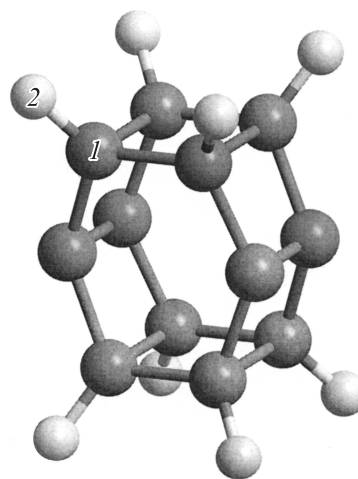
$E_a = 0.76 \pm 0.1, 0.36 \pm 0.05, 0.10 \pm 0.02, 0.07 \pm 0.02$  eV и  $A = 10^{14.79 \pm 0.22}, 10^{14.16 \pm 0.12}, 10^{13.05 \pm 0.14}, 10^{13.72 \pm 0.72} s^{-1}$  для  $n = 2, 3, 4, 5$  соответственно. С учетом того, что  $E_a = 1.9 \pm 0.1$  eV для кубана  $C_8H_8$  [7], можно сделать вывод о монотонном падении  $E_a$  в семействе  $C_{4+4n}H_8$  с ростом  $n$  (рис. 5). Уменьшение устойчивости связано, очевидно, с тем, что, начиная с  $n = 2$ , в кластере  $C_{4+4n}H_8$  появляются изогнутые под прямым углом чисто углеродные связи C—C—C, не содержащие (в отличие от случая кубана  $C_8H_8$ ) атомов водорода. Из рис. 4 видно, что при каждом  $n$  время жизни  $\tau$  экспоненциально уменьшается с ростом  $T$ , а при фиксированной величине  $T < 1000$  K оно (также экспоненциально) падает при увеличении числа  $n$  кубов  $C_8$  в углеродном каркасе поликубана.

Частотный фактор  $A$  с ростом  $n$  также имеет тенденцию к уменьшению (согласно данным работы [7], для кубана  $C_8H_8$  он составляет  $10^{16.03 \pm 0.36} s^{-1}$ ). Вследствие этого при достаточно высокой температуре  $T > 1000$  K время жизни поликубанов увеличивается по мере увеличения их длины, поскольку из-за малости отношения  $E_a/k_B T$  экспоненциальный множитель в формуле Аррениуса (1) уже не играет определяющей роли. Заметим, впрочем, что интерес к области таких температур достаточно ограничен, поскольку абсолютная величина  $\tau$  в этом случае остается очень малой ( $\sim 1$  ps, рис. 4).

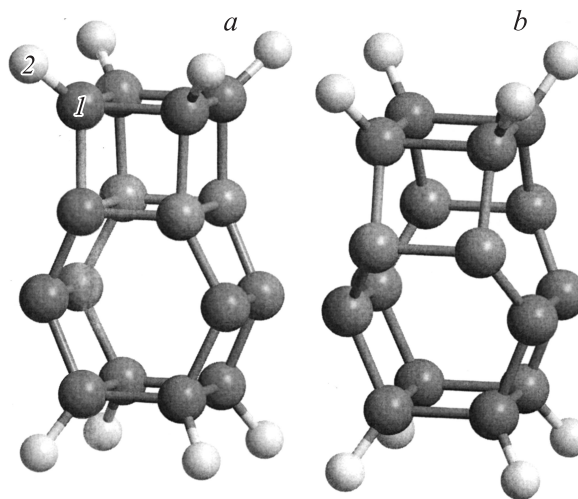
Проанализируем структуру и энергетику изомеров, образующихся при распаде поликубанов. Как свидетельствуют данные молекулярной динамики, распад бикубана  $C_{12}H_8$  почти всегда происходит вследствие синхронного разрыва двух перпендикулярных оси бикубана (и параллельных друг другу) связей C—C, расположенных

в центре кластера. В результате образуется изомер, изображенный на рис. 6. В нем две противоположные боковые грани представляют собой шестиугольники из связей C—C, как в нанотрубках. Энергия связи при этом повышается до  $E_b = 4.68$  eV/atom, т.е. такой изомер энергетически выгоднее бикубана (см. (2)). При дальнейшей эволюции этот изомер переходит в различные квазидвумерные кластеры, и возврата в исходную конфигурацию бикубана уже не происходит.

Распад трикубана  $C_{16}H_8$  начинается с последовательного образования изомеров, изображенных на рис. 7. Сначала разрывается одна пара перпендикулярных оси трикубана (и параллельных друг другу) связей C—C, а затем — другая пара, перпендикулярная первой и смещенная относительно нее вдоль оси трикубана на длину связи C—C. В результате образуется кластер, содержа-



**Рис. 6.** Изомер  $C_{12}H_8$ , в который переходит бикубан при распаде. Обозначение атомов то же, что на рис. 1.



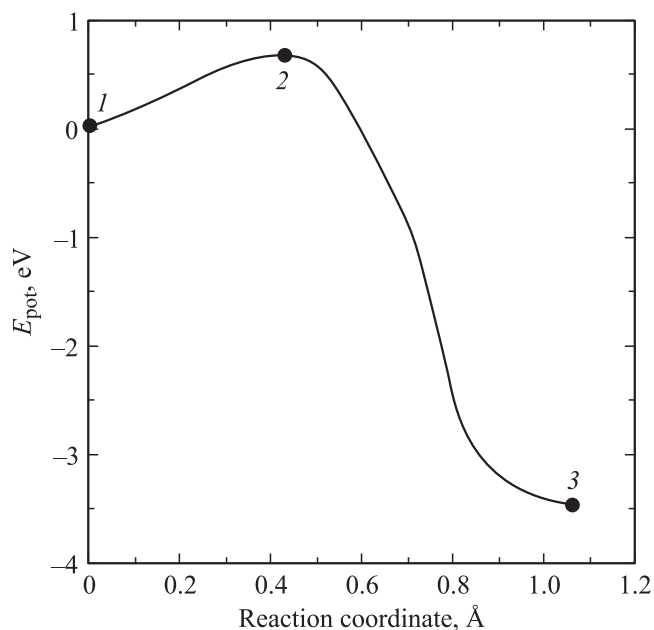
**Рис. 7.** Изомеры  $C_{16}H_8$ , в которые последовательно переходит трикубан при распаде. *a* — метастабильный изомер, *b* — низкоэнергетический изомер. Обозначение атомов то же, что на рис. 1.



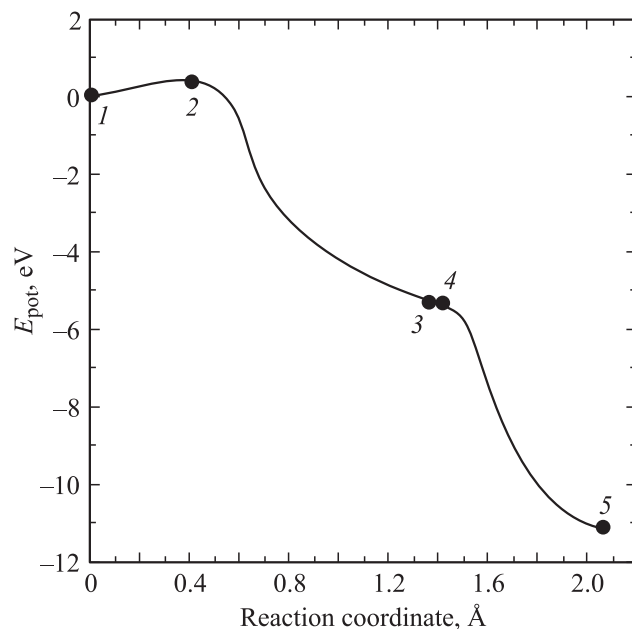
ший четыре шестиугольника из связей С–С. Его энергия связи  $E_b = 5.06$  eV/atom выше, чем у трикубана. Затем этот изомер переходит в различные низкоразмерные углеводородные комплексы. Восстановления исходного трикубана мы ни разу не наблюдали.

Аналогичным образом происходит распад поликубанов  $C_{4+4n}H_8$  при  $n > 3$ . Всякий раз в результате синхронного разрыва пар поперечных связей С–С четырехугольники из связей С–С последовательно преобразуются в шестиугольники таким образом, что при  $n \gg 1$  в конечном итоге формируется нанотрубка (2,2), пассивированная по краям атомами водорода (см. также [6]).

Поскольку при разрыве первой пары связей С–С распад каждого поликубана становится необратимым, высота  $U$  препятствующего этому разрыву энергетического барьера и представляет собой величину барьера для распада данного поликубана. На рис. 8 представлены результаты расчета потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  бикубана  $C_{12}H_8$  вдоль координаты реакции, соединяющей исходную метастабильную конфигурацию с конфигурацией изомера, изображенного на рис. 6. Определенная таким образом величина  $U = 0.69$  eV совпадает в пределах статистической погрешности с энергией активации при термоактивированном распаде бикубана  $E_a = 0.76 \pm 0.1$  eV. Аналогичным образом мы определили величину  $U = 0.39$  eV для распада трикубана  $C_{16}H_8$  (рис. 9). Она также согласуется с соответствующей энергией активации  $E_a = 0.36 \pm 0.05$  eV. Необходимо отметить, что первому образуемому из трикубана



**Рис. 8.** Потенциальная энергия  $E_{\text{pot}}$  кластера  $C_{12}H_8$  в окрестности конфигурации бикубана. 1 — бикубан (рис. 3, а); 2 — седловая точка, определяющая барьер  $U = 0.69$  eV для распада бикубана; 3 — низкоэнергетический изомер (рис. 6). В качестве координаты реакции выбрана полусумма приращений длин двух связей С–С, разрывающихся при распаде бикубана.



**Рис. 9.** Потенциальная энергия  $E_{\text{pot}}$  кластера  $C_{16}H_8$  в окрестности конфигурации трикубана. 1 — трикубан (рис. 3, б); 2 — седловая точка, определяющая барьер  $U = 0.39$  eV для распада трикубана; 3 — метастабильный изомер (рис. 7, а); 4 — седловая точка, определяющая барьер  $U = 0.008$  eV для распада этого изомера; 5 — низкоэнергетический изомер (рис. 7, б). В качестве координаты реакции выбрана полусумма приращений длин четырех связей С–С, последовательно разрывающихся при распаде трикубана (см. текст).

изомеру отвечает очень мелкий локальный минимум  $E_{\text{pot}}$  с глубиной  $\sim 0.01$  eV (рис. 9), вследствие чего при моделировании эволюции трикубана методом молекулярной динамики мы наблюдали близкие к этому изомеру конфигурации в течение очень непродолжительного времени ( $\sim 1$  ps), по прошествии которого формировался второй изомер  $C_{16}H_8$  (рис. 7, б). Для тетракубана и пентакубана мы нашли  $U = 0.11$  и  $0.06$  eV, что также согласуется с энергиями активации  $E_a = 0.10 \pm 0.02$  и  $0.07 \pm 0.02$  eV соответственно.

#### 4. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты численного моделирования динамики поликубанов  $C_{4+4n}H_8$  с различными  $n$  свидетельствуют о быстром уменьшении их термической устойчивости при увеличении числа  $n$  кубических фрагментов  $C_8$  в углеродном остове. Найденные нами для каждого члена семейства поликубанов с  $n = 2-5$  значения энергии активации его распада  $E_a$  и частотного фактора  $A$  позволяют найти времена жизни  $\tau$  при произвольной температуре. Так, при  $T = 300$  К имеем  $\tau \sim 10$  ms, 10 ns, 10 ps и 0.1 ps для бикубана, трикубана, тетракубана и пентакубана соответственно, т.е. увеличение длины поликубана приводит к быстрому падению  $\tau$ . Поэтому вряд ли можно делать вывод о

существовании при нормальных условиях „нанотрубок“ с квадратным поперечным сечением (даже если их края пассивированы водородом).

Между тем для времени жизни бикубана и трикубана при 77 К мы имеем оценки  $\tau \sim 10^{35}$  и  $10^9$  s соответственно, что свидетельствует о возможности наблюдения этих уникальных углеводородных кластеров при криогенных температурах (здесь мы не затрагиваем вопрос об их синтезе, который представляет собой отдельную и очень сложную задачу). Особый интерес (по аналогии с твердым кубаном  $s\text{-C}_8\text{H}_8$ ) представляет изготовление анизотропных твердого бикубана  $s\text{-C}_{12}\text{H}_8$  и твердого трикубана  $s\text{-C}_{16}\text{H}_8$ , в которых ориентированные в одном направлении поликубаны связаны друг с другом ван-дер-ваальсовскими связями. Интересно также рассмотреть вопрос о существовании супербикубана и супертрикубана, структурными элементами которых являются прямоугольные параллелепипеды  $C_{12}$  и  $C_{16}$  соответственно.

## Список литературы

- [1] P.E. Eaton, T.W. Cole, jr. J. Am. Chem. Soc. **86**, 962 (1964).
- [2] Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев. Письма в ЖЭТФ **30**, 218 (1979).
- [3] P. Liu, H. Cui, G.W. Yang. Cryst. Growth Des. **8**, 581 (2008).
- [4] L.A. Openov, V.F. Elesin. Письма в ЖЭТФ **68**, 695 (1998).
- [5] F.-L. Liu, L. Peng. J. Mol. Struct. (Theochem) **710**, 163 (2004).
- [6] P.A.S. Autreto, S.B. Legoas, M.Z.S. Flores, D.S. Galvao. J. Chem. Phys. **133**, 124 513 (2010).
- [7] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТТ **51**, 609 (2009).
- [8] Z. Li, S.L. Anderson. J. Phys. Chem. A **107**, 1162 (2003).
- [9] M.A. White, R.E. Wasylshen, P.E. Eaton, Y. Xiong, K. Pramod, N. Nodari. J. Phys. Chem. **96**, 421 (1992).
- [10] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. Phys. Lett. A **373**, 1653 (2009).
- [11] М.М. Маслов. Хим. физика **28**, 43 (2009).
- [12] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Письма в ЖТФ **36**, 1, 69 (2010).
- [13] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТП **45**, 988 (2011).
- [14] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. ФТТ **50**, 1146 (2008).
- [15] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **90**, 505 (2009).
- [16] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТП **45**, 644 (2011).
- [17] C. Xu, G.E. Scuseria. Phys. Rev. Lett. **72**, 669 (1994).
- [18] J. Jellinek, A. Goldberg. J. Chem. Phys. **113**, 2570. (2000).
- [19] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. Phys. Low-Dim. Struct. **11/12**, 91 (2000).
- [20] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТТ **48**, 2104 (2006).
- [21] C.E. Klotz. Z. Phys. D **20**, 105 (1991).
- [22] J.U. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen. J. Chem. Phys. **114**, 6518 (2001).
- [23] Л.А. Опенов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев. ФТТ **52**, 187 (2010).