

Аномальная термическая устойчивость метастабильного фуллерена C_{20}

© И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет),
115409 Москва, Россия

E-mail: oprn@supercon.mephi.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2004 г.)

Представлены результаты численного моделирования динамики фуллерена C_{20} при различных температурах. Показано, что, хотя этот изомер и является метастабильным, он тем не менее очень устойчив относительно перехода в конфигурацию с более низкой энергией и сохраняет свою химическую структуру при нагреве до очень высоких температур $T \approx 3000$ К. Найдена энергия активации его распада, $E_a \approx 7$ eV. Изучены возможные пути распада и определена высота минимального потенциального барьера, препятствующего распаду, $U = 5.0$ eV. Полученные результаты позволяют понять причины аномальной устойчивости фуллерена C_{20} при нормальных условиях.

Работа поддержана фондом CRDF, проект „НОЦ фундаментальных исследований материи в экстремальных состояниях“.

1. Введение

После открытия фуллерена C_{60} [1] резко возрос интерес к кластерам углерода, что обусловлено как их необычными физико-химическими свойствами, так и перспективой практического использования [2]. Несмотря на обилие экспериментальных и теоретических исследований, механизмы формирования кластеров углерода и некоторые их свойства до сих пор остаются не совсем понятными.

Самым маленьким из экспериментально наблюдавшихся „трехмерных“ кластеров углерода является кластер C_{20} [3]. Он представляет собой наименьший из фуллеренов — сферообразных структур, на „поверхности“ которых атомы углерода расположены в вершинах пятиугольников или шестиугольников. В фуллерене C_{20} присутствуют только пятиугольники. Кластер C_{20} может существовать как в форме фуллерена, или, по-другому, „клетки“ (cage), так и в форме „чаши“ (bowl), кольца, цепочки и др. (рис. 1). Вопрос о сравнительной устойчивости этих изомеров еще окончательно не решен. Экспериментальные данные пока остаются неполными и противоречивыми, а теоретические расчеты, выполненные разными методами, приводят к заметно различающимся результатам [4–11]. Отчасти это связано со сложностью определения корреляционной составляющей полной энергии кластера, а также с тем, что различия энергий изомеров сравнимы с погрешностями используемых методов расчета.

Тем не менее большинство авторов, использующих наиболее точные современные вычислительные алгоритмы, сходятся во мнении, что из всех изомеров C_{20} минимальной энергией обладает „чаша“, тогда как „клетка“ представляет собой метастабильную конфигурацию [8,11]. В то же время можно считать доказанным, что экспериментально [3] наряду с „чашами“ C_{20} были

синтезированы и „клетки“ C_{20} [12,13]. Таким образом, возникает вопрос, почему в условиях реального эксперимента фуллерен C_{20} сохраняет „энергетически невыгодную“ химическую структуру и не переходит в конфигурацию с более низкой энергией.

В настоящей работе энергетические и структурные характеристики некоторых изомеров C_{20} рассчитаны методом сильной связи с «transferable» потенциалом межатомного взаимодействия. Детально исследована динамика фуллерена C_{20} при различных температурах. Показано, что, хотя этот „трехмерный“ изомер и является метастабильным, его время жизни в нормальных условиях очень велико из-за большой величины потенциального барьера, отделяющего метастабильное состояние от атомной конфигурации с более низкой энергией.

2. Методы расчета

Для расчета энергий различных конфигураций C_{20} использован метод сильной связи с „transferable“ межатомным потенциалом, предложенным для соединений углерода в работе [14]. Этот метод выгодно отличается от большинства эмпирических подходов тем, что позволяет более точно определить вклад электронной подсистемы в полную энергию. При этом учитываются четыре валентных электрона каждого атома углерода, а межатомный потенциал фактически является N -частичным, где N — число атомов в системе. Хотя метод сильной связи и не является таким строгим, как первопринципные методы, он, с одной стороны, достаточно хорошо описывает как малые углеродные кластеры, так и макроскопические формы углерода [7,14], а с другой — сильно упрощает расчеты даже для сравнительно больших кластеров, позволяя, в частности методом Монте-Карло, набрать статистику, достаточ-

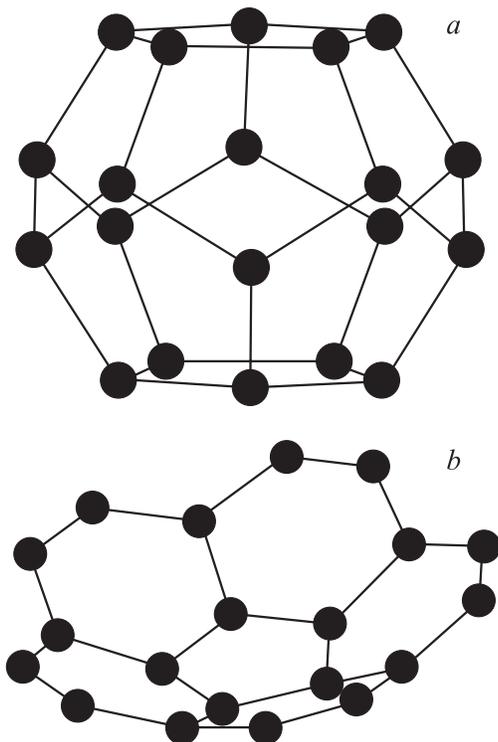


Рис. 1. Изомеры кластера C_{20} . *a* — фуллерен („клетка“), *b* — „чаша“.

ную для оценки энергии активации распада и время жизни метастабильного состояния. Ранее этот метод был использован для моделирования метастабильного кластера C_8 [15–18].

Для поиска равновесных и метастабильных конфигураций кластера C_{20} использовали метод структурной релаксации. При этом сначала выбиралась соответствующая начальная конфигурация атомов, которая затем релаксировала в состояние с глобальным или локальным минимумом энергии под действием только внутрискластерных взаимодействий. На каждом временном шаге релаксации скорости всех атомов уменьшались на 1–10%, что физически соответствует отводу тепла от системы. Время одного шага $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$ с составляло около одного процента периода колебаний димера C_2 .

Для определения энергии активации распада метастабильной конфигурации использовали метод молекулярной динамики с „transferable“ потенциалом сильной связи (tight-binding molecular dynamics, TBMD [7]) и шагом по времени t_0 . Расчеты проводились при фиксированной полной энергии, что соответствует случаю теплоизолированной системы. Температура T кластера определялась [15] по формуле

$$\frac{3}{2} k_B T = \langle E_{\text{kin}} \rangle, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ — кинетическая энергия ионов в расчете на один атом, усредненная по нескольким периодам колебаний.

При расчете сил F_i , действующих на атомы (i — номер атома), мы полагали, что электронная температура T_{el} равна T , и использовали формулу

$$F_i = -2 \sum_n \langle \psi_n | \nabla_i \hat{H} | \psi_n \rangle f(\varepsilon_n) - \nabla_i U, \quad (2)$$

которая представляет собой обобщение формулы Гельмана–Фейнмана на случай конечных температур [19,20]. Здесь U — классическая составляющая полной энергии, учитывающая отталкивание атомов на близких расстояниях; \hat{H} — электронный гамильтониан в приближении сильной связи [14]; $|\psi_n\rangle$ и ε_n — собственные состояния и собственные энергии \hat{H} соответственно ($n = 1-80$); $f(\varepsilon_n)$ — функция распределения Ферми–Дирака. Химический потенциал определялся на каждом шаге молекулярной динамики из условия постоянства полного числа валентных электронов $N_{\text{el}} = 80$. С целью выяснения влияния эффекта нагрева электронной подсистемы на динамику кластера мы также провели вычисления при $T_{\text{el}} = 0$.

Высота потенциального барьера, препятствующего переходу системы из метастабильной конфигурации в состояние с более низкой энергией, рассчитывалась методом, использованным нами ранее в [16]. Он сводится к поиску седловых точек потенциальной энергии системы как функции координат всех атомов. Эти седловые точки соответствуют положениям неустойчивого равновесия атомов в кластере, бесконечно малые отклонения от которых приводят к тому, что после релаксации система либо возвращается к исходному состоянию, либо переходит в новую конфигурацию. Алгоритм поиска седловых точек основан на непрерывной деформации кластера в $3N$ -мерном пространстве координат атомов вдоль направления моды колебаний с минимальной частотой, так чтобы энергия кластера при деформации монотонно возрастала, имея при этом локальные минимумы по всем другим (ортогональным данному) направлениям [16].

3. Результаты

Рассчитаны структурные и энергетические характеристики четырех изомеров C_{20} : „клетки“, „чаши“ (рис. 1), кольца и цепочки. Для каждого изомера определена энергия связи E_b , которая вычислялась по формуле

$$E_b = 20E(C_1) - E(C_{20}), \quad (3)$$

где $E(C_{20})$ — энергия кластера C_{20} , а $E(C_1)$ — энергия одиночного атома углерода. Конфигурация с максимальной величиной E_b является устойчивой (равновесной), так как ее полная энергия минимальна. Конфигурации с меньшей (но положительной) величиной E_b — метастабильные; они соответствуют локальным минимумам полной энергии в пространстве координат атомов.

Таблица 1. Энергии связи E_b (eV/atom) некоторых изомеров кластера C₂₀, рассчитанные различными методами: ТВ (метод сильной связи), HF (метод Хартри–Фока), LDA (метод функционала плотности в приближении локальной плотности), GCA (метод функционала плотности с учетом градиентных поправок), Tersoff (эмпирический метод Терзофа–Бреннера).

Изомер C ₂₀	Метод расчета					Настоящая работа
	ТВ [6]	HF [8]	LDA [8]	GCA [9]	Tersoff [21]	
Клетка	6.08	4.01	7.95	6.36	6.36	6.08
Чаша	–	4.15	7.87	–	6.19	6.14
Кольцо	6.01	4.23	7.77	6.45	6.11	5.95
Цепочка	6.05	–	–	6.35	–	5.90

Получены следующие значения энергий связи E_b в расчете на один атом: 6.08 eV/atom для „клетки“, 6.14 eV/atom для „чашки“, 5.95 eV/atom для кольца и 5.90 eV/atom для цепочки (табл. 1). Наши результаты свидетельствуют о метастабильности „клетки“ C₂₀, что согласуется с расчетами методом Монте-Карло [8,11]. Значения длин связей между ближайшими соседями в фуллерене C₂₀ представлены в табл. 2, из которой видно хорошее соответствие с результатами, полученными другими авторами.

Метастабильный изомер при нагревании может перейти в другую конфигурацию. Характерное время такого перехода (время жизни τ) зависит от температуры и высоты энергетического барьера, разделяющего эти конфигурации. Исходя из общих соображений [15], вероятность W распада кластера в единицу времени определяется статистической формулой

$$W = W_0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (4)$$

где множитель W_0 имеет размерность с⁻¹, а E_a — энергия активации распада кластера, величина которой близка к высоте минимального энергетического барьера, отделяющего метастабильное состояние от равновесного или другого метастабильного состояния, хотя может и отличаться от нее из-за наличия нескольких различных путей распада. Время жизни кластера можно определить как [15]

$$\tau = 1/W = \tau_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (5)$$

где величина $\tau_0 = 1/W_0$ имеет порядок характерного периода колебаний кластера ($\sim 10^{-13}$ s). Удобно перейти

Таблица 2. Длины связей в фуллерене C₂₀, рассчитанные различными методами: HF (метод Хартри–Фока), MNDO (метод модифицированного пренебрежения дифференциальным перекрытием), Tersoff (эмпирический метод Терзофа–Бреннера).

Метод расчета	Длина связи, Å	
	минимальная	максимальная
HF [4]	1.42	1.47
MNDO [5]	1.41	1.52
Tersoff [21]	1.44	1.53
Настоящая работа	1.44	1.52

от времени жизни кластера к критическому числу шагов молекулярной динамики N_c , при котором происходит его распад

$$N_c = N_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (6)$$

где $N_0 = \tau_0/t_0$.

Выполнено моделирование „жизни“ фуллерена C₂₀ при различных начальных температурах T ионной подсистемы методом молекулярной динамики, тем самым непосредственно была определена величина N_c как функция T . При этом разные значения T соответствуют разным наборам начальных скоростей атомов кластера V_{i0} , которые каждый раз выбирались случайным образом (но так, чтобы выполнялось условие $\sum_i V_{i0} = 0$).

Полученные результаты представлены на рис. 2. Поскольку процесс распада метастабильного состояния является вероятностным по своей природе, при заданной температуре T величина N_c определяется неоднозначно. Тем не менее из рис. 2 видно, что результаты „численного эксперимента“ в первом приближении описываются выражением (6), согласно которому зависимость $\ln(N_c)$ от $1/T$ является прямой линией. Наклон этой линии определяет энергию активации распада кластера, которая составляет $E_a = (8 \pm 1)$ eV при температуре электронной подсистемы $T_{el} = T$ и $E_a = (7 \pm 1)$ eV при $T_{el} = 0$.

На рис. 3 представлены результаты расчета „потенциального рельефа“ кластера C₂₀ в окрестности метастабильной конфигурации „клетка“ (1 на рис. 3). Ближайшая к „клетке“ седловая точка 2 соответствует конфигурации, в которой начинается разрыв двух связей C–C, и образуются два примыкающих друг к другу „восьмиугольника“ (рис. 4). Энергия этой конфигурации на 4 eV выше, чем у „клетки“. Анализ данных молекулярной динамики показал, что, хотя такая конфигурация действительно время от времени возникает в процессе тепловых колебаний, распада кластера при этом не происходит. Причина состоит в том, что энергия ближайшего к седловой точке 2 метастабильного состояния 3 (рис. 3) ниже энергии седловой точки всего лишь на 0.1 eV (атомные конфигурации 2 и 3 визуально практически не различаются; в каждом есть два „восьмиугольника“). Поэтому, попав в новое метастабильное

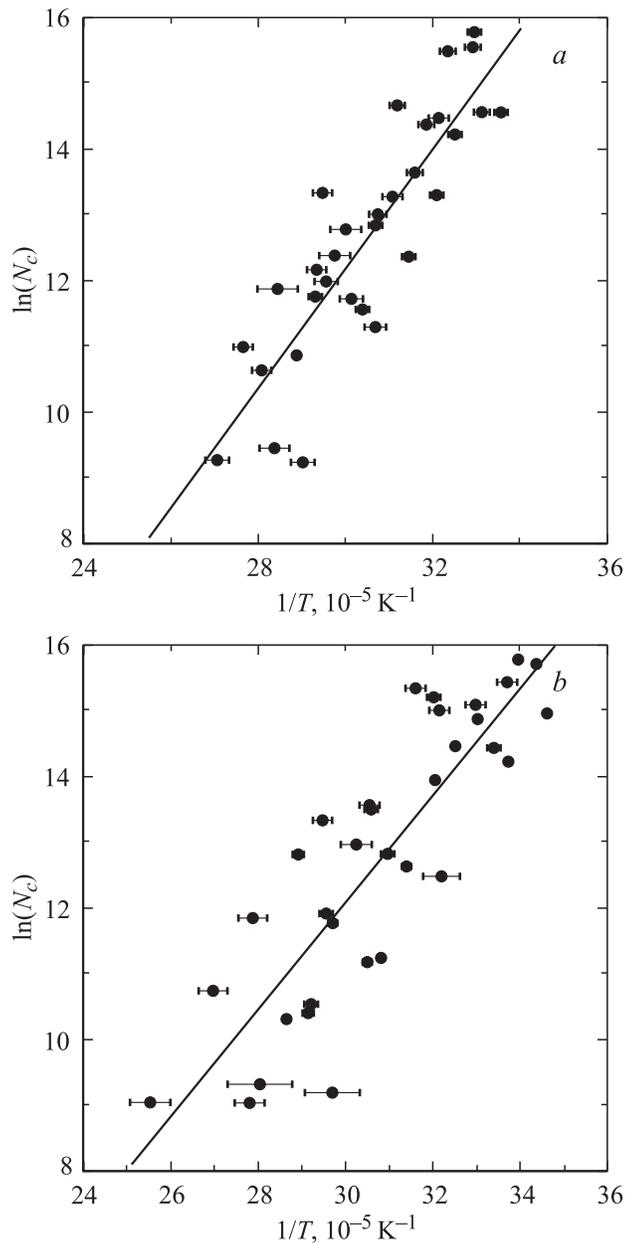


Рис. 2. Логарифм критического числа шагов молекулярной динамики N_c , при котором происходит распад фуллера C_{20} , для различных температур T ионной подсистемы. Электронная температура (а) $T_{el} = T$ и (б) $T_{el} = 0$. Кружки — результаты расчета. Сплошная линия — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.

состояние, система не остается в нем, а вследствие теплового движения атомов возвращается обратно (через ту же самую седловую точку 2) в окрестность исходного метастабильного состояния 1.

Следующая за метастабильным состоянием 3 седловая точка 4 (рис. 3) соответствует конфигурации, в которой разорваны две связи С–С и начинается разрыв третьей связи, что приводит к образованию на „боковой поверхности“ кластера трех примыкающих друг к другу „восьмиугольников“ (рис. 5). Энергия этой configura-

ции на 4.8 eV выше, чем у „клетки“. В ближайшем к седловой точке 4 метастабильном состоянии 5 также имеются три „восьмиугольника“ (при этом разорваны три связи С–С). По данным молекулярной динамики, попав в метастабильное состояние 5, система может как вернуться обратно в окрестность метастабильного состояния 1 (через седловые точки 4 и 2), так и перейти в метастабильное состояние 7 через седловую точку 6 (рис. 3). В атомной конфигурации 6 разорваны три связи С–С и начинается разрыв четвертой связи, вследствие чего на „боковой поверхности“ кластера образуются четыре „восьмиугольника“ (рис. 6). В метастабильной конфигурации 7 также имеются четыре „восьмиугольника“. Возврата из этой конфигурации в исходное состояние 1, как правило, уже не происходит (мы наблюдали такой возврат только один раз). Таким образом, разность энергий конфигураций 6 и 1 определяет высоту $U = 5.0$ eV минимального потенциального барьера, препятствующего распаду „клетки“.

Перейдя через этот барьер и оказавшись в метастабильном состоянии 7, система в подавляющем большинстве случаев очень быстро переходит через седловую

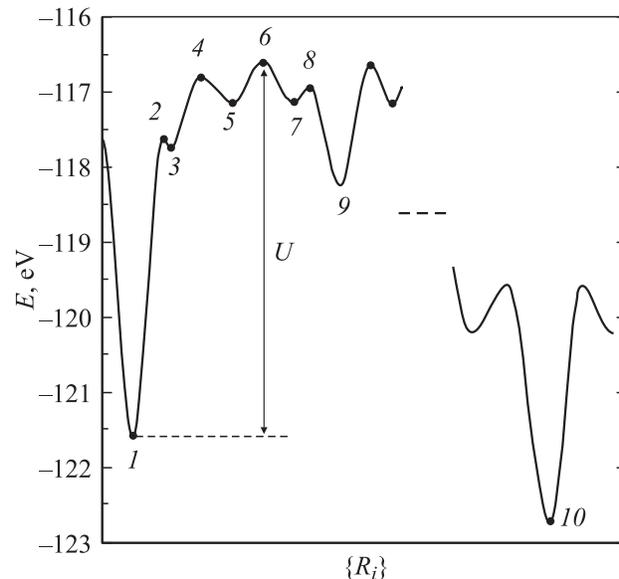


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости полной энергии E кластера C_{20} от „обобщенной координаты“ в $3N$ -мерном пространстве координат атомов $\{R_i\}$ в окрестности метастабильной конфигурации „клетка“. За начало отсчета принята энергия одного изолированного атома углерода. Цифры соответствуют следующим конфигурациям: 1 — фуллерен („клетка“), $E = -121.56$ eV (рис. 1, а); 2 — седловая точка, $E = -117.62$ eV (рис. 4); 3 — метастабильное состояние, $E = -117.73$ eV; 4 — седловая точка, $E = -116.79$ eV (рис. 5); 5 — метастабильное состояние, $E = -117.13$ eV; 6 — седловая точка, определяющая высоту минимального потенциального барьера $U = 5.0$ eV, препятствующего распаду „клетки“, $E = -116.61$ eV (рис. 6); 7 — метастабильное состояние, $E = -117.12$ eV; 8 — седловая точка, $E = -116.94$ eV; 9 — метастабильное состояние „звезда“, $E = -118.23$ eV (рис. 7); 10 — равновесная конфигурация „чаша“, $E = -122.71$ eV (рис. 1, б).

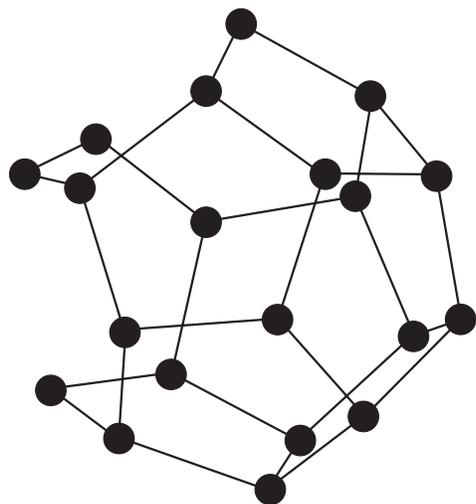


Рис. 4. Атомная конфигурация, соответствующая седловой точке 2 на рис. 3.

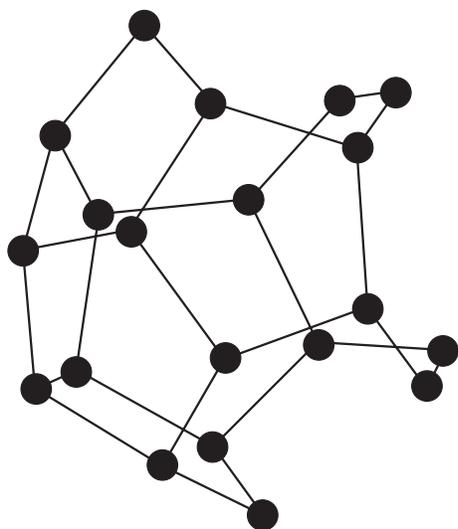


Рис. 5. Атомная конфигурация, соответствующая седловой точке 4 на рис. 3.

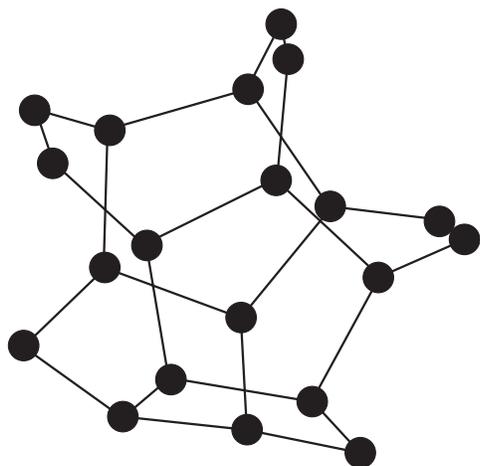


Рис. 6. Атомная конфигурация, соответствующая седловой точке 6 на рис. 3. Эта конфигурация определяет высоту минимального потенциального барьера $U = 5.0$ eV, препятствующего распаду „клетки“.

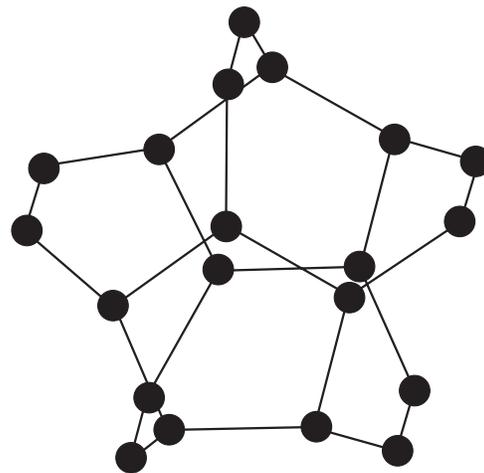


Рис. 7. Атомная конфигурация „звезда“, соответствующая метастабильному состоянию 9 на рис. 3.

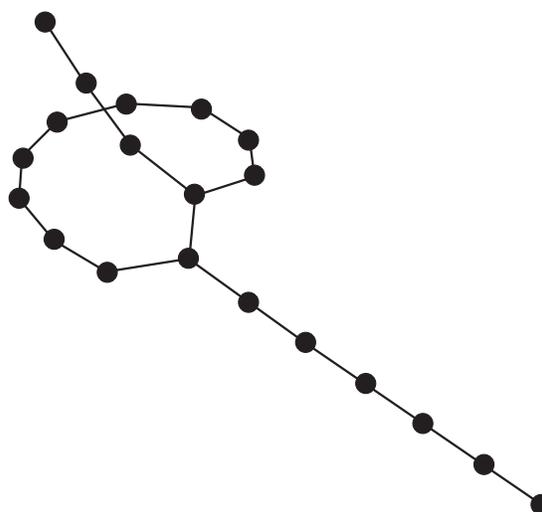


Рис. 8. Одна из атомных конфигураций, образующаяся после распада „звезды“.

точку 8 в метастабильное состояние 9 (рис. 3), в котором она „живет“ в течение времени, соответствующего $10^3 - 10^4$ шагам молекулярной динамики. Конфигурация 9, имеющая форму „звезды“, изображена на рис. 7. В этой симметричной конфигурации на „боковой поверхности“ кластера имеется пять „восьмиугольников“. При распаде „звезды“ образуются различные квазидвумерные или квазиодномерные конфигурации (рис. 8), формирующиеся при переходах через различные седловые точки (на рис. 3 показана лишь одна из них). Перехода в равновесную конфигурацию „чаша“ не происходит.

4. Обсуждение

Необходимо отметить, что вопрос о выборе температуры электронной подсистемы T_{el} при моделировании динамики электрон-ионных систем является далеко не

тривиальным. Как показано в [19], использование выражения (2) при интегрировании классических уравнений движения ионов соответствует сохранению так называемой свободной энергии Мермина [22] $\Omega = E - T_{el}S$, где E — полная внутренняя энергия системы, а S — электронная энтропия. При этом величина T_{el} , вообще говоря, не обязательно совпадает со средней ионной температурой T [19]. Расчеты динамики различных фуллеренов при высокой температуре, выполненные в работе [20], показали, в частности, что устойчивость кластера при $T_{el} = T$ оказывается несколько ниже, чем при $T_{el} = 0$, но принципиальных качественных различий между этими двумя случаями не наблюдается: температура фрагментации T_{fr} фуллерена C_{20} , определяемая как температура, выше которой происходит распад метастабильной конфигурации, составила, согласно [20], $T_{fr} \approx 3600$ и 4000 К при $T_{el} = T$ и 0 соответственно.

Согласно нашим данным, при $T_{el} = T$ и 0 энергии активации E_a распада фуллерена C_{20} совпадают в пределах погрешности их определения (см. разд. 3), хотя средняя величина E_a при $T_{el} = T$ несколько больше, чем при $T_{el} = 0$. Таким образом, динамика кластера слабо зависит от температуры электронной подсистемы. Отчасти это объясняется достаточно большой величиной щели НОМО–LUMO (0.4 eV) между энергиями нижней незаполненной и верхней заполненной молекулярных орбиталей. Здесь следует подчеркнуть, что „физическое время“, в течение которого мы следили за динамикой кластера C_{20} при каждом наборе начальных скоростей (т.е. при каждой начальной температуре), превышало 1.5 ns, что на два порядка больше, чем в известных нам работах [20,23] по моделированию термической устойчивости фуллеренов (около 10 ps). Именно это позволило найти зависимость N_c (т.е. времени жизни кластеров) от T в достаточно широком диапазоне температур и оценить таким образом величину энергии активации E_a . Представляется очевидным тот факт, что время жизни метастабильного состояния зависит от температуры, поэтому не имеет смысла говорить, как это делается в [20], о „температуре фрагментации кластера“ безотносительно к времени, за которое эта фрагментация происходит.

Если использовать рассчитанную величину E_a для оценки времени жизни „клетки“ C_{20} при комнатной температуре, то из (5) для τ (300 К) получается макроскопическая величина (практически бесконечная). Это позволяет понять причину успеха экспериментов [3] по синтезу метастабильных фуллеренов C_{20} . Заметим, что высота $U = 5.0$ eV минимального потенциального барьера, препятствующего распаду „клетки“ C_{20} , несколько меньше величины энергии активации распада $E_a = (6-9)$ eV, определенной непосредственно из данных молекулярной динамики. Отчасти это связано с тем, что распад кластера может происходить различными способами, т.е. путем перехода через потенциальные барьеры различной высоты, в том числе и превышающей минимальную.

В работе [24] на основании расчета температурной зависимости относительной среднеквадратичной флуктуации длины связи δ сделан вывод о „плавлении“ кластера C_{20} при температуре $T_m \approx 1900$ К. Согласно нашим расчетам, величина δ монотонно увеличивается с ростом температуры без признаков каких бы то ни было особенностей при $T < 3000$ К. Более того, резкое охлаждение кластера в произвольный момент времени, предшествующий его распаду, приводит либо к его переходу в одно из „промежуточных“ метастабильных состояний (состояния 3 и 5 на рис. 3), либо к возврату в исходное метастабильное состояние 1. Таким образом, вопрос о „плавлении“ фуллерена C_{20} при некоторой температуре T_m требует дальнейших исследований.

Обсудим более подробно характер перехода фуллерена C_{20} в другие состояния. Заметим, прежде всего, что мы ни разу не наблюдали перехода в равновесную конфигурацию „чаша“ с более низкой величиной полной энергии (более высокой энергией связи). Как правило, распад фуллерена C_{20} начинается с перехода в метастабильную конфигурацию „звезда“ через последовательность нескольких седловых точек и промежуточных короткоживущих метастабильных состояний (рис. 3). У „звезды“ (рис. 7) энергия связи $E_b = 5.91$ eV/atom меньше, чем у „клетки“. Переход „клетки“ в „звезду“ сопровождается уменьшением температуры кластера на $500-800$ К. С течением времени „звезда“ переходит в различные (как правило, квазидвумерные или квазиодномерные) конфигурации с более низкой энергией связи, а температура кластера понижается от $3000-4000$ К до $1000-1500$ К. Эти конфигурации очень далеки по своей структуре как от „клетки“, так и от „чаши“ (одна из таких конфигураций изображена на рис. 8). Таким образом, способность углеродных структур формировать большое количество „промежуточных“ метастабильных (но достаточно устойчивых) состояний препятствует переходу метастабильной „клетки“ в устойчивую конфигурацию „чаша“.

5. Заключение

Главным результатом настоящей работы является демонстрация очень высокой термической устойчивости метастабильного фуллерена C_{20} („клетки“) относительно перехода в равновесное состояние с более низкой полной энергией. Причина этого заключается в большой величине потенциального барьера, препятствующего распаду „клетки“ C_{20} и соответственно большой величине энергии активации ее распада. Как следствие, время жизни „клетки“ C_{20} даже при комнатной температуре макроскопически велико. Поэтому, если на определенном этапе синтеза „клетка“ C_{20} формируется, в дальнейшем она сохраняет свою химическую структуру.

Хотя все это относится к изолированной „клетке“ C_{20} , по аналогии с кластером C_{60} можно надеяться на существование кластерного вещества (фуллерита) на основе фуллеренов C_{20} . Предварительные данные, во

всяком случае, являются достаточно обнадеживающими [21,25,26]. Окончательный ответ на этот вопрос требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, одним из стимулов для которых является то, что фуллерит C₂₀, если он будет синтезирован, может оказаться высокотемпературным сверхпроводником [27].

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 6042, 162 (1985).
- [2] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 9, 977 (1995).
- [3] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff. *Nature* **407**, 6800, 60 (2000).
- [4] V. Parasuk, A. Almlöf. *Chem. Phys. Lett.* **184**, 1–3, 187 (1991).
- [5] D. Bakowies, W. Thiel. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 10, 3704 (1991).
- [6] D. Tománek, M.A. Schluter. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 17, 2331 (1991).
- [7] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *Phys. Rev. B* **47**, 15, 9878 (1993).
- [8] J.C. Grossman, L. Mitas, K. Raghavachari. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 21, 3870 (1995).
- [9] R.O. Jones, G. Seifert. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3, 443 (1997).
- [10] R.O. Jones. *J. Chem. Phys.* **110**, 11, 5189 (1999).
- [11] S. Sokolova, A. Lüchow, J.B. Anderson. *Chem. Phys. Lett.* **323**, 3–4, 229 (2000).
- [12] M. Saito, Y. Miyamoto. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 3, 035 503 (2001).
- [13] J. Lu, S. Re. Y. Choe, S. Nagase, Y. Zhou, R. Han, L. Peng, X. Zhang, X. Zhao. *Phys. Rev. B* **67**, 12, 125 415 (2003).
- [14] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 28, 6047 (1992).
- [15] L.A. Openov, V.F. Elesin. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 9, 695 (1998).
- [16] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 91 (2000).
- [17] L.A. Openov, V.F. Elesin. *Mol. Materials* **13**, 1–4, 391 (2000).
- [18] Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **45**, 5, 954 (2003).
- [19] R.M. Wentzcovitch, J.L. Martins, P.B. Allen. *Phys. Rev. B* **45**, 19, 11 372 (1992).
- [20] B.L. Zhang, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *Phys. Rev. B* **48**, 15, 11 381 (1993).
- [21] A.J. Du, Z.Y. Pan, Y.K. Ho, Z. Huang, Z.X. Zhang. *Phys. Rev. B* **66**, 3, 035 405 (2002).
- [22] N.D. Mermin. *Phys. Rev.* **137**, 5A, 1441 (1965).
- [23] S.G. Kim, D. Tománek. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 15, 2418 (1994).
- [24] X.Z. Ke, Z.Y. Zhu, F.S. Zhang, F. Wang, Z.X. Wang. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 1–2, 40 (1999).
- [25] V. Paillard, P. Mélinon, V. Dupuis, A. Perez, J.P. Perez, G. Guiraud, J. Fornazero, G. Panczer. *Phys. Rev. B* **49**, 16, 11 433 (1994).
- [26] S. Okada, Y. Miyamoto, M. Saito. *Phys. Rev. B* **64**, 24, 245 405 (2001).
- [27] I. Spagnolatti, M. Bernasconi, G. Benedek. *Europhys. Lett.* **59**, 4, 572 (2002).