

13,18

Компьютерное моделирование тонких пленок никеля на однослойном графене

© А.Е. Галашев¹, В.А. Полухин²

¹ Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт материаловедения и металлургии Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: galashev@esko.uran.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2013 г.)

Методом молекулярной динамики исследованы энергетические, механические и кинетические свойства пленок никеля на листе графена в области температур $300 \leq T \leq 3300$ К. Напряжения в плоскости металлической пленки значительно усиливаются при нанесении на обратную сторону листа графена еще одной пленки никеля. При этом коэффициент самодиффузии в плоскости пленки выше 1800 К, напротив, уменьшается. Ощутимое относительное температурное удлинение пленки происходит также выше 1800 К, доминируя в „зигзаг“ направлении графенового листа. Колебательные спектры для горизонтальных и вертикальных перемещений атомов Ni имеют совершенно разную форму.

1. Введение

Поверхность раздела между графеном и металлической подложкой имеет большое значение для использования графена в интегрированной электронике, в качестве теплоизоляционных материалов, а также в электромеханических устройствах, в том числе для защиты их микроскопических узлов от агрессивных факторов внешней среды. Перспективным методом создания больших площадей графена [1–3] является каталитическое разложение углеводородов на горячей поверхности металла. Возможность химического растворения металлической подложки после того, как рост графена завершен, позволяет получать свободные графеновые пластины, которые впоследствии могут быть перенесены на любую другую подложку. Никель является типичным катализатором для роста нанотрубок и материалов, которые используются для формирования графена [4]. Атомы углерода легко растворяются в Ni, образуя на поверхности метастабильную упорядоченную фазу карбида никеля [5,6]. Образование этой поверхности (Ni_2C) толщиной в один атомный слой конкурирует с ростом графена. Для создания электронных схем большое значение имеет возможность получать графен сразу на рабочей поверхности. Поверхность Ni_2C образуется путем термического разложения углеводородов при низких температурах, в то время как графен, в основном, формируется при более высоких температурах: между 750 и 980 К. При еще более высоких температурах углерод уходит вглубь поверхности.

Известно, что переходный металл никель используется для получения графена методом испарения и последующего осаждения атомов углерода. Предложен метод получения графена, не требующий нагрева компонентов материала до температур ~ 1300 К [7]. Ввиду этого синтез графена может быть осуществлен на подложке,

материал которой не способен выдерживать сильного нагревания. Суть этой технологии заключается в том, что после высушивания никель-графитовой пленки часть атомов углерода проходит через естественные каналы под никелевую составляющую пленки, формируя моноатомный слой, т.е. графен. Верхние слои после этого удаляются химическим способом. Таким образом, изучение физических свойств контакта тонкой пленки никеля с графеном при высоких температурах имеет не только научное, но и прикладное значение.

Цель настоящей работы — исследовать энергетические, механические и кинетические свойства приведенных в контакт с монослойным графеном тонких пленок никеля, а также изучить влияние этих пленок на температурную зависимость энергии графена.

2. Компьютерная модель

Расчеты выполнены методом классической молекулярной динамики (МД). В настоящей работе используются три типа эмпирических потенциалов, описывающие взаимодействия: углерод–углерод (в графене), никель–никель и никель–углерод. За основу представления взаимодействий в графене взят потенциал Терсоффа [8,9]. Этот потенциал успешно испытан на многих одно- и многокомпонентных системах с ковалентной химической связью [10,11]. Однако переход к моделированию двухмерных систем (например, к графену) с ковалентной связью выявил определенные сложности в использовании этого потенциала. Основные недостатки состояли в том, что взаимодействие представлялось исключительно короткодействующими ковалентными силами, а вклады от взаимодействия с соседями второго и более высоких порядков не учитывались. Моделирование с таким потенциалом приводило к растрескиванию гра-

фенового листа уже при низких температурах. Другой серьезный недостаток заключался в существовании результирующего вращательного момента, появляющегося из-за отсутствия взаимной компенсации вращательных моментов, определяемых связями вокруг каждого атома. Результатом этого было вращение листа графена (чаще против часовой стрелки). Этот эффект мешал моделированию наноконструкций, затруднял структурный анализ. В настоящей модели указанные недостатки были устранены следующим образом. Масштаб ковалентного взаимодействия в модели был увеличен с 0.21 nm до 0.23 nm. За пределами ковалентного взаимодействия действовало очень слабое лондон-джонсовское взаимодействие с параметрами работы [12], имеющее характер притяжения. Чтобы избежать вращения листа графена, применялось „торможение“ в каждом атомном узле графена силой $-dV_{ij}(\Omega_{kijl})/dr_{ij}$, где крутящий потенциал $V_{ij}(\Omega_{kijl})$ представлялся выражением [13]

$$V_{ij}^{\text{tors}}(\Omega_{kijl}) = \varepsilon_{kijl} \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\Omega_{kijl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \right], \quad (1)$$

а угол кручения Ω_{kijl} определялся как угол между плоскостями, одна из которых задается векторами \mathbf{r}_{ik} и \mathbf{r}_{ij} , а другая — векторами \mathbf{r}_{ij} и \mathbf{r}_{jl}

$$\cos \Omega_{kijl} = \frac{|\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{ik}| |\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jl}|}{|\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{ik}| |\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jl}|}. \quad (2)$$

Значение высоты барьера ε_{kijl} для кручения взято из работы [12].

Взаимодействие между атомами Ni задавалось многочастичным потенциалом Саттена–Чена [13], а взаимодействие атомов C и Ni описывалось потенциалом Морзе с параметрами, подобранными методом теории функционала плотности [14].

Напряжение в местоположении атома i металлической пленки определяется как [13]

$$\sigma_{\alpha\beta}(i) = \frac{\varepsilon}{2a^2\Omega_i} \sum_{i \neq j}^k \left[-n(a/r_{ij})^{n+2} + mc \left(1/\sqrt{\rho_i} + 1/\sqrt{\rho_j} \right) (a/r_{ij})^{m+2} \right] r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}, \quad (3)$$

где ε — параметр с размерностью энергии, c — безразмерный параметр, $\rho_i = \sum_{j \neq i} (a/r_{ij})^m$, a — параметр с размерностью длины, который выбирается обычно равным постоянной решетки, m и n — положительные целые, причем $n > m$; объем, относящийся к индивидуальному атому Ω_i , может быть ассоциирован с объемом многогранника Вороного, связанного с атомом i .

Первоначальная укладка атомов Ni представляла собой монослой в виде рыхлой (111) плоскости ГЦК-решетки (параллельной плоскости графена) с расстоянием между ближайшими атомами $r_{\text{Ni-Ni}} = 0.6336$ nm. При этом атомы Ni находились строго напротив центров

гексагональных ячеек, образованных атомами углерода, а ближайшее расстояние между атомами C и Ni $R_{\text{C-Ni}} = 0.2018$ nm соответствовало $r_{\text{C-Ni}}$, вычисленному в рамках теории функционала плотности [15]. В объемном кристалле никеля $R_{\text{Ni-Ni}} = 0.2489$ nm. Следовательно, пленка Ni изначально находилась в растянутом состоянии, созданном в силу несовместимости периода решеток графена и никеля. Ближайшее расстояние между атомами C в графене $r_{\text{C-C}} = 0.142$ nm. Кроме системы I, где над листом графена располагалась пленка никеля, в работе рассматривается также система II с двумя идентичными, расположенными симметрично относительно листа графена, пленками никеля. Интегрирование уравнений движения выполнялось методом Рунге–Кутты 4-го порядка с временным шагом $\Delta t = 0.2$ fs. Длительность расчета при каждом значении температуры составляла $10^6 \Delta t$ или 200 ps. Расчеты начаты при температуре 300 K. После каждого миллиона временных шагов температура системы поднималась на 500 K и проводился следующий расчет такой же длительности. Последний расчет соответствовал температуре 3300 K. Температура в модели поддерживалась с помощью термостата Берендсена [16].

3. Результаты расчета

Конфигурация графена при температуре 1300 K, сверху и снизу покрытого никелем, показана на рис. 1. Атомы Ni в верхнем слое собираются в плотную каплю, в то время как атомы металла, находящиеся снизу графенового листа, разбросаны так, что часть из них прилипает к листу графена, а другая часть заметно отдалена от него. Некоторые нижние атомы Ni находятся

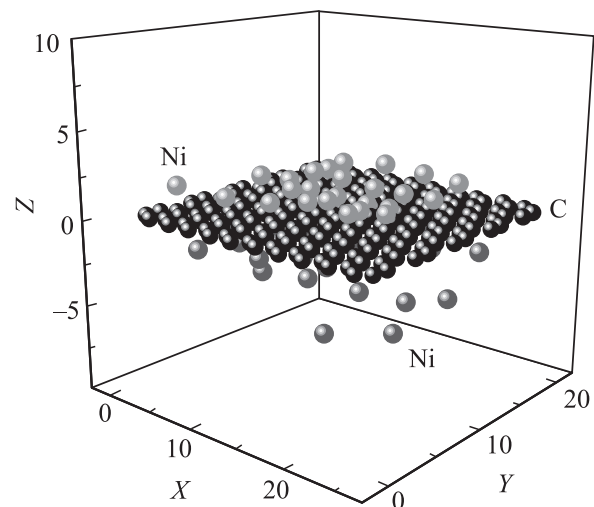


Рис. 1. Конфигурация системы графен–никель при двухстороннем размещении Ni на листе графена, соответствующая моменту времени 200 ps при температуре 1300 K; значения координат атомов представлены в ангстремах.

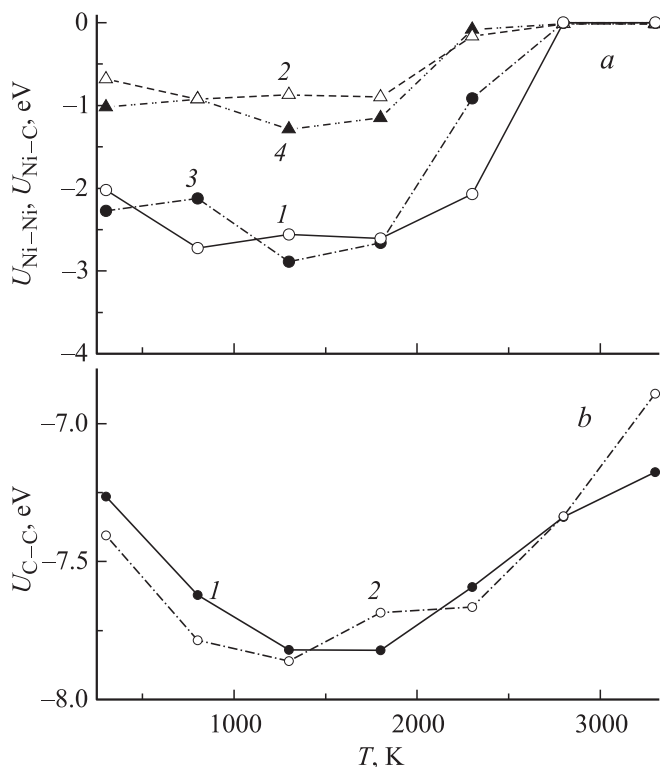


Рис. 2. (а) парциальные потенциальные энергии: 1, 3 — U_{Ni-Ni} ; 2, 4 — U_{Ni-C} для систем: 1, 2 — пленка Ni на одной стороне листа графена; 3, 4 — пленки Ni на обеих сторонах листа графена; (б) потенциальная энергия U_{C-C} : 1 — свободный лист графена, 2 — лист графена, покрытый пленкой Ni с одной или двух сторон.

за ху-границами, определяемыми листом графена. Часть из них движется вверх мимо листа.

Потенциальные энергии взаимодействия никель–никель U_{Ni-Ni} , никель–углерод U_{Ni-C} и углерод–углерод U_{C-C} для систем I и II отражает рис. 2. Начальное размещение атомов металла на графене не отвечает устойчивому кристаллическому состоянию, т.к. атомы Ni находятся на значительном удалении друг от друга. Увеличение температуры и связанное с этим усиление подвижности атомов Ni приводит к релаксации структуры металлической пленки. Вследствие этого следовало ожидать снижения потенциальной энергии для Ni–Ni взаимодействий при первоначальном повышении температуры, что и наблюдалось в обоих случаях. Величина U_{Ni-Ni} уменьшилась уже при температуре 800 K в присутствии одной металлической пленки на графене, а при наличии двух металлических пленок снижение U_{Ni-Ni} произошло позднее, при $T = 1300$ K, что вызвано большим сцеплением металла с подложкой. Объемная энергия металла соответствует энергии связи рассматриваемого элемента, экспериментальное значение которой при $T = 300$ K для никеля определяется как -4.44 eV/atom [17]. Близкое значение U_{Ni-Ni} (-4.39 eV/atom) для ГЦК-кристалла никеля дает МД

расчет в NPT ансамбле [18]. Энергия U_{Ni-Ni} для кластера Ni_{23} , рассчитанная методом МД с использованием потенциала Саттена–Чена, равна -3.70 eV/atom [19]. Величина U_{Ni-Ni} для сильно растянутой пленки никеля при рассматриваемых температурах имеет еще более высокие значения.

При дальнейшем нагреве величина U_{Ni-Ni} для обеих систем увеличивается, особенно сильно после температуры 2300 K для системы I и температуры 1800 K для системы II. Похожим образом ведет себя зависимость $U_{Ni-C}(T)$ для той и другой системы, за исключением того, что не наблюдается снижения величины U_{Ni-C} при начальном нагреве системы I, и происходит быстрый рост энергии U_{Ni-C} для обеих систем после достижения температуры 1800 K. Потенциальная энергия для чистого листа графена (в отсутствии металлической пленки) имеет минимум при температуре 1800 K (кривая 1, рис. 2, б). Температурные зависимости $U_{C-C}(T)$ для графена в присутствии одной и двух пленок из атомов Ni полностью идентичны (кривая 2 на рис. 2, б). В области более низких температур ($T \leq 1300$ K) присутствие переходного металла стабилизирует графеновый лист, так что его энергия U_{C-C} становится ниже энергии свободного листа графена. Этот результат согласуется с данными работы [20], где показано уменьшение напряжений в графене, после его покрытия пленкой никеля. Уменьшение энергий U_{Ni-Ni} и U_{C-C} после приведения в контакт листа графена и поверхности Ni (в том числе кластера никеля) связывают [21] со значительным притягивающим взаимодействием между ними. Повышение температуры, в конце концов, приводит к росту потенциальной энергии. Увеличение энергии графена с ростом температуры при наличии атомов металла происходит быстрее (после 1300 K), чем при их отсутствии. Значение энергии U_{C-C} при $T = 3300$ K для систем I и II на 4% выше, чем для свободного листа графена.

Температурную релаксацию напряжений в пленках никеля отражает рис. 3. Видно, что каждое из σ_{zx} , σ_{zy} и σ_{zz} напряжений уменьшается по мере роста температуры. В случае когда на листе графена находится одна пленка металла, в ней присутствуют очень слабые напряжения, наибольшее из которых — σ_{zz} . Сильное взаимодействие пленок никеля с графеном в системе II приводит к развитию в плоскости пленок значительных напряжений. Абсолютные значения напряжений, действующих в плоскости ху, в нижней пленке всегда выше, чем в верхней. Это обусловлено меньшей термической стабильностью нижней пленки, появляющейся из-за подъема атомов верхней пленки. В силу дальнего действия в металле поднимающиеся при росте температуры атомы верхней пленки „ташат“ за собой атомы Ni нижней пленки, которые, встречая непроницаемый графен, изменяют направление движения, приобретая большие скорости. Дальнейшее их взаимодействие с нижележащими атомами разрушает пленку. Исходное минимальное расстояние между атомами Ni в разных слоях почти в 2.7 раза превышало расстояние между

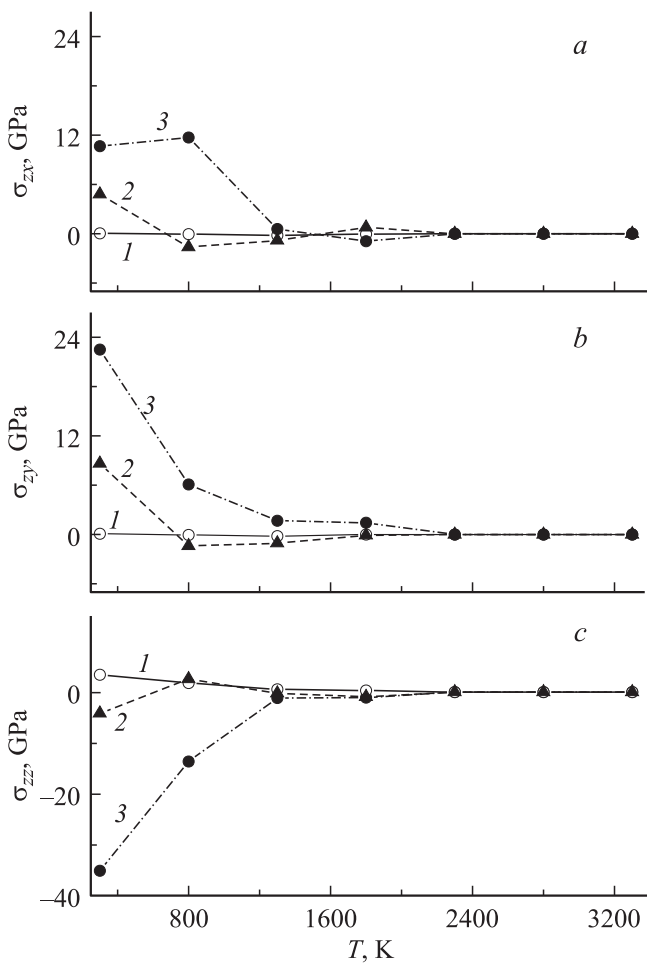


Рис. 3. Температурная релаксация напряжений: (a) — σ_{zx} , (b) — σ_{zy} и (c) — σ_{zz} в плоскости пленок никеля: 1 — пленка Ni на одной стороне листа графена; 2 (верхняя пленка), 3 (нижняя пленка) — пленки Ni на обеих сторонах листа графена.

ближайшими соседями в объемном металле. Уже при начальной температуре (300 К) напряжения σ_{zz} как в верхней, так и нижней металлической пленке имеют отрицательные значения, что связано со значительным сближением атомов металла с графеном, разделяющим две пленки никеля. Положительное значение σ_{zz} при $T = 300$ К для системы I в присутствии одной пленки Ni на графене показывает, что в этом случае нет сильного притягивания атомов Ni к графеновому листу, т.е. атомы Ni становятся более свободными.

Степень разбегания атомов Ni в горизонтальном направлении можно оценить по температурной зависимости относительного удлинения пленки в направлениях осей ox и oy (рис. 4). До температуры 1800 К наблюдается небольшое эффективное сокращение размеров пленок (как в случае одной, так и двух пленок на графене) в обоих направлениях. Это вызвано неустойчивостью растянутых металлических структур. Вследствие чего атомы Ni при подогреве стягиваются в более компактные

плоские образования. При более высоких температурах происходит рост горизонтальных длин пленок, причем величина $\Delta l/l$ для одиночной пленки увеличивается более медленно, чем для каждой из пленок, присутствующих при двухстороннем покрытии графена. Рост удлинения $\Delta l/l$ происходит не только из-за термического расширения, но и из-за плавления пленок. Напомним, что температура плавления объемного твердого никеля равна 1726 К. Определенная в МД-расчете с использованием потенциала Саттена–Чена температура плавления ГЦК-кластера Ni₃₃₆ равна 980 К, в то время как кластер Ni₈₀₀₇ уже плавится при температуре 1380 К [22]. Во всех рассмотренных случаях пленки Ni наиболее сильно расширяются вдоль оси ox , совпадающей с направлением „зигзаг“ в графене. Так, в случае одностороннего покрытия графена характеризующая Ni-пленку величина $\Delta l/l$ увеличивается вдоль направления почти в 4 раза сильнее соответствующей характеристики в направлении oy при увеличении температуры от 1800 К до 3300 К. В этом же температурном интервале величина $\Delta l/l$ нижней пленки Ni двухсторонне покрытого графена в направлении oy растет в среднем вдвое быст-

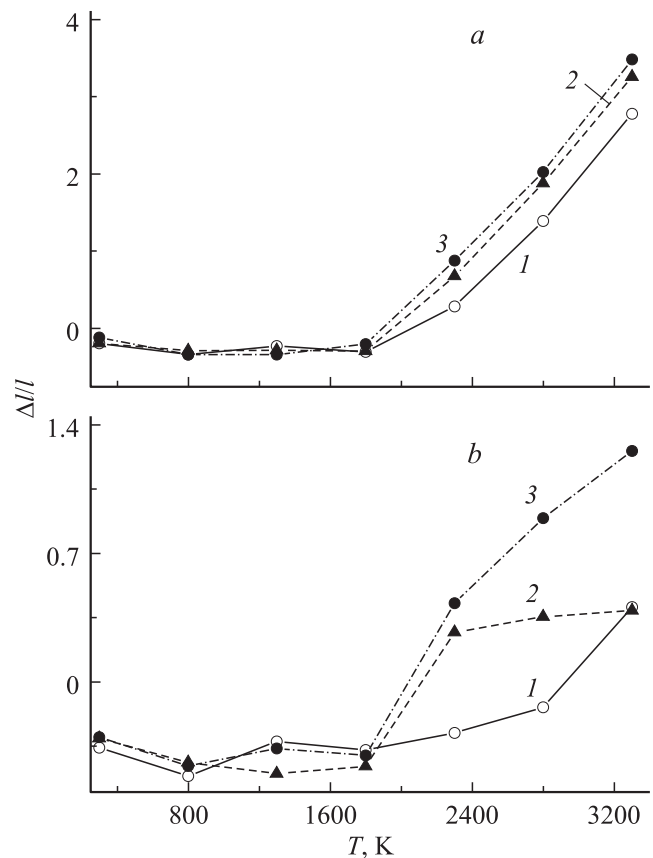


Рис. 4. Относительное удлинение пленок никеля с температурой на поверхности графена: (a) — в направлении „зигзаг“, (b) — в направлении „кресло“; 1 — пленка Ni на одной стороне листа графена; 2 (вверху), 3 (внизу) — пленки Ni на обеих сторонах листа графена.

рее, чем соответствующая характеристика для верхней пленки или пленки Ni при одностороннем покрытии.

Коэффициент самодиффузии пленок Ni как в горизонтальных (D_{xy}), так и в вертикальном (D_z) направлениях очень незначительно изменяется вплоть до температуры 1800 К. Это связано с сохранением связности атомов в пленках и уплотнением их структуры при недостаточно высоких температурах. Однако коэффициенты подвижности атомов разных направлений проявляют существенный рост после температуры 1800 К (рис. 5). Причем наиболее значимое увеличение коэффициента D_{xy} наблюдается для пленки Ni, покрывающей лист графена с одной стороны. Это связано со слабым влиянием графена на атомы Ni пленки одностороннего покрытия при высоких температурах. Атомы же металла, взаимодействующие через графеновый лист, взаимно тормозят свои горизонтальные перемещения. В среднем увеличение коэффициента D_{xy} атомов Ni для системы I превосходит соответствующую характеристику для верхней и нижней металлических пленок системы II в 5.7 раза. Более близким оказывается поведение коэффициента самодиффузии вертикальных направлений D_z

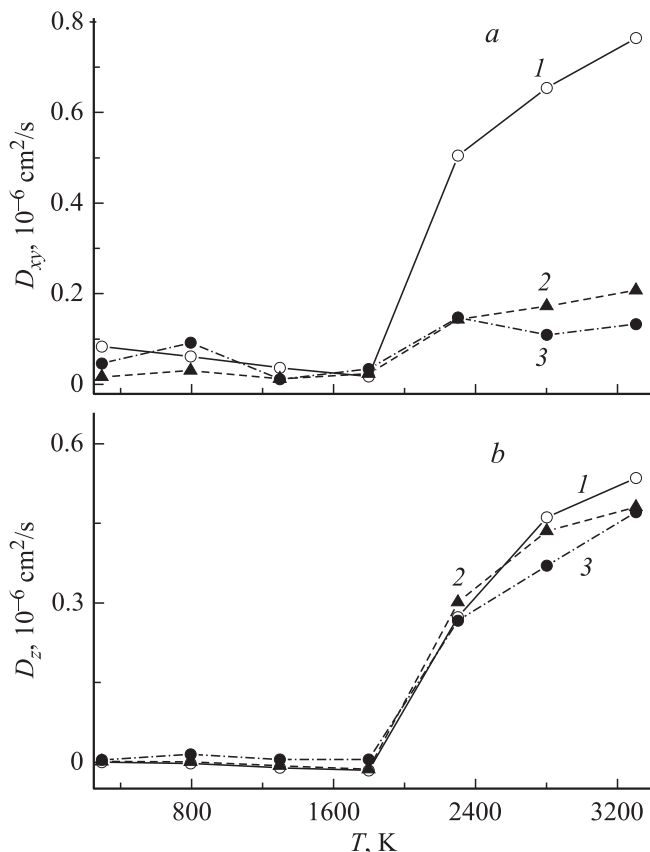


Рис. 5. Температурное поведение коэффициента самодиффузии пленок никеля на поверхности графена, описывающее перемещения атомов в: (a) — горизонтальных направлениях, (b) — вертикальном направлении; 1 — пленка Ni на одной стороне листа графена; 2 (вверху), 3 (внизу) — пленки Ni на обеих сторонах листа графена.

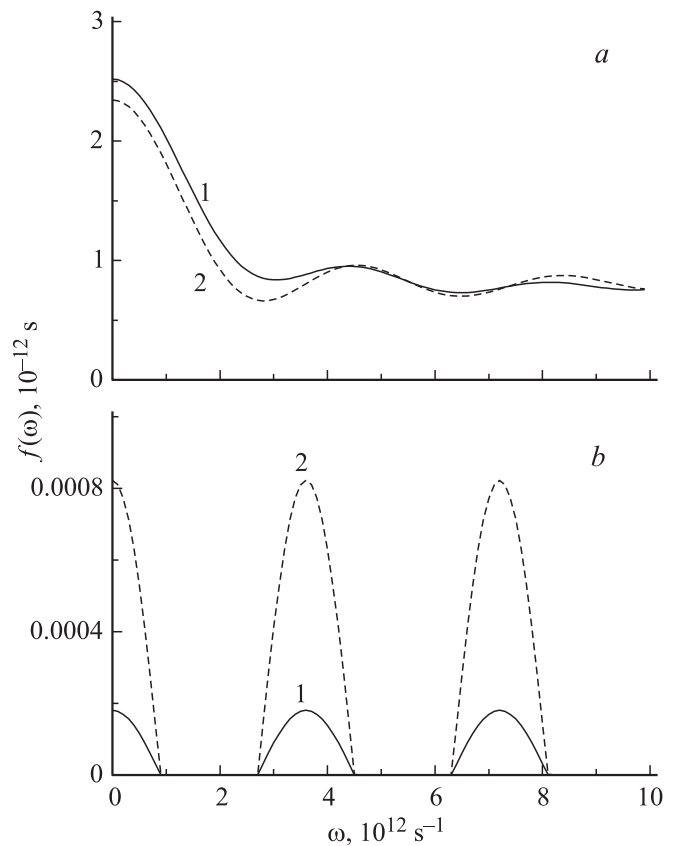


Рис. 6. Спектры индивидуальных колебаний атомов Ni в тонких пленках на поверхности графена, описывающие перемещения атомов в: (a) — горизонтальных направлениях, (b) — вертикальном направлении; 1 — пленка Ni на одной стороне листа графена; 2 — пленки Ni на обеих сторонах листа графена.

для пленок Ni при одно- и двухсторонних покрытиях листа графена. При самой высокой температуре (3300 К) перемещения атомов в вертикальном направлении все же более предпочтительны в случае одностороннего покрытия. В каждом из случаев графен оказывает сопротивление движению атомов Ni только с одной стороны, а атомы металла, взаимодействующие через лист графена, слабо удерживают друг друга от удаления от листа в вертикальном направлении.

Температура 1800 К является критической при разрушении никелевых покрытий на графене. Спектры индивидуальных колебаний атомов $f(\omega)$ для пленок Ni при этой температуре даны на рис. 6. Колебания атомов в горизонтальном направлении представляются непрерывным спектром $f_{xy}(\omega)$, в то время как спектры вибраций атомов Ni в вертикальном направлении $f_z(\omega)$ состоят из отдельных полос. Спектры $f_{xy}(\omega)$ для одно- и двухсторонних никелевых покрытий достаточно близки как по форме, так и по амплитуде. Спектры же $f_z(\omega)$ для этих пленочных покрытий имеют существенно разные интенсивности, отличающиеся в ~ 3.5 – 4.5 раза. Характерные частоты для спектров $f_z(\omega)$ разных никелевых

покрытий остаются теми же самыми. Колебание с нулевой частотой доминирует в спектрах $f_{xy}(\omega)$ над двумя другими наиболее вероятными колебаниями. Подобные колебания также сильно выражены в спектрах $f_z(\omega)$. Присутствие колебаний трансляционного типа в колебательном спектре свидетельствует о жидкоподобном характере движения атомов. Характерные колебания с ненулевой частотой, определяемые в спектрах $f_z(\omega)$, имеют красный сдвиг ($\sim 1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$) относительно соответствующих вибраций в спектрах $f_{xy}(\omega)$. Известно, что форма колебательных спектров зависит от агрегатного состояния вещества, что позволяет получать информацию о структуре различных конденсированных фаз. Спектры $f_z(\omega)$ имеют тип спектров поглощения свободных молекул, а спектры $f_{xy}(\omega)$ определяются как спектры конденсированных разупорядоченных фаз. Вибрационные свойства пленок никеля на графене сочетают соответствующие свойства разупорядоченной конденсированной фазы и газа, что раскрывается при рассмотрении колебательных спектров в разных направлениях.

4. Заключение

Методом молекулярной динамики изучен нагрев никелевых пленок на однолистном графене при одно- и двухстороннем покрытии листа атомами Ni. Парциальные потенциальные энергии как $U_{\text{Ni-Ni}}$, так и $U_{\text{Ni-C}}$ для этих систем оказываются достаточно близкими. Присутствие одной и двух металлических пленок оказывает одинаковое влияние на энергетическое состояние графенового листа. При этом изменение энергии графена с металлическим покрытием относительно энергии свободного листа графена имеет знакопеременный характер. Наибольшее различие между этими энергиями появляется при температуре 3300 К. Напряжения в пленках Ni для системы с двухсторонним покрытием листа графена существенно выше, чем для односторонней пленки. Эти напряжения уменьшаются с ростом температуры, достигая небольшой величины уже при температуре 1800 К. Именно выше этой температуры начинается существенный рост относительного удлинения пленок в направлениях графенового листа „зигзаг“ и „кресло“ с заметно большим эффектом при наличии пленок металла с обеих сторон листа. Коэффициент самодиффузии, характеризующий перемещения атомов Ni в горизонтальных и вертикальном направлениях, испытывает подъем также при температурах выше 1800 К. Причем в горизонтальных направлениях наиболее резкий подъем коэффициента подвижности атомов Ni наблюдается для односторонней пленки металла. Колебательные спектры плоских никель-графеновых систем имеют непрерывный характер для горизонтальных перемещений атомов Ni и являются полосатыми для вертикальных движений. Интенсивность полос в спектре значительно усиливается при наличии второй пленки Ni на обратной стороне листа графена.

Список литературы

- [1] X.S. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff. *Science* **324**, 1312 (2009).
- [2] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong. *Nature* **457**, 706 (2009).
- [3] J. Wintterlin, M.L. Bocquet. *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).
- [4] M. Moors, H. Amara, T.V. de Bocarme, C. Bichara, F. Ducastelle. *ACS Nano* **3**, 511 (2009).
- [5] M. Eizenberg, J.M. Blakely. *Surf. Sci.* **82**, 228 (1979).
- [6] V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov. *Phys. Met. Metallography* **109**, 153 (2010).
- [7] J. Kwak, J.H. Chu, J.-K. Choi, S.-D. Park, H. Go, S.Y. Kim, K. Park, S.-D. Kim, Y.-W. Kim, E. Yoon, S. Kodambaka, S.-Y. Kwon. *Nature Commun.* **3**, 645 (2012).
- [8] J. Tersoff. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **37**, 6991 (1988).
- [9] J. Tersoff. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **39**, 5566 (1989).
- [10] А.Е. Галашев. *Хим. физика* **31**, 65 (2012).
- [11] А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова. *TBT* **51**, 105 (2013).
- [12] S.J. Stuart, A.V. Tutein, J.A. Harrison. *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
- [13] H. Rafii-Tabar. *Phys. Rep.* **325**, 239 (2000).
- [14] M. Moseler, F. Cervantes, S. Hofmann, G. Csanyi, A.C. Ferrari. *ACS Nano* **4**, 7587 (2010).
- [15] Z. Xu, M.J. Buehler. *J. Phys.: Cond. Matter.* **22**, 485 301 (2010).
- [16] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [17] S. Erkoc. *Int. J. Mod. Phys. C* **11**, 1013 (2000).
- [18] T. Cagin. *Phys. Rev. B* **59**, 3468 (1999).
- [19] S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena. *J. Phys. Chem. A* **101**, 1072 (1997).
- [20] H.-Y. Song, X.-W. Zha. *Commun Theor. Phys. (Beijing, China)* **54**, 143 (2010).
- [21] Y. Shibuta, J.A. Elliott. *Chem. Phys. Lett.* **472**, 200 (2009).
- [22] Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard III. *J. Chem. Phys.* **115**, 385 (2001).