

# 物理学中的全量子化效应与新的探索<sup>\*</sup>

陈基<sup>1</sup> 孙兆茹<sup>1</sup> 张千帆<sup>2</sup> 王恩哥<sup>1,2,†</sup>

(1 北京大学量子材料科学中心 北京大学物理学院 北京 100871)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100190)

**摘要** 在一般的第一性原理计算中,原子核总是被近似成经典粒子.然而,在一些特殊的体系中,原子核的量子效应对体系的物理性质和物理过程有着至关重要的影响.在相关问题的模拟中,考虑了原子核量子效应的全量子化计算,展示了其独有的准确性.目前,路径积分分子动力学是被广泛采用的全量子化计算方法,而第一性原理的路径积分分子动力学不仅保留了第一性原理计算中电子结构和电子基态能量计算的方法,同时还应用费恩曼(Feynman)路径积分原理,得到了包含原子核量子信息的运动方程.张千帆等人应用第一性原理路径积分分子动力学,计算了BaZrO<sub>3</sub>中氢核的输运情况.结果表明,原子核的量子化对输运中两个不同的子过程有不同程度的影响,它使得有氢氧键断裂的T过程的势垒下降更多,使T过程成为快过程,从而验证了红外光谱实验的结果,同时否定了传统计算给出的T过程是慢过程的结论.

**关键词** 全量子化,路径积分分子动力学,第一性原理计算

## Full quantum effects in physics

CHEN Ji<sup>1</sup> SUN Zhao-Ru<sup>1</sup> ZHANG Qian-Fan<sup>2</sup> WANG En-Ge<sup>1,2,†</sup>

(1 *International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

(2 *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

**Abstract** Ions are commonly approximated to classical point-like particles in traditional ab initio studies. However, in certain systems, their quantum effects are crucial to the physical properties and physical processes. A full quantum calculation, which includes this quantum effect, shows unique advantages in such systems. Path Integral Molecular Dynamics (PIMD) has become the most widely used full quantum simulation method. Ab initio PIMD keeps the electron structure and ground state energy of ab initio calculations, while the ions move according to a set of equations which contain the nuclear quantum effect. Proton transfer in BaZrO<sub>3</sub> has been studied by PIMD. The results show that the nuclear quantum effect has different influences on the two different subprocesses, reducing the barrier of the transfer process more significantly than the reorientation process, which makes the transfer process faster. This agrees with the experimental observations but differs from the results of early ab initio simulations without the full quantum effect, which indicate that the transfer process is rate-limiting.

**Keywords** full quantization, path integral molecular dynamics, first principles calculation

## 1 引言

物理学中的全量子化效应是指将体系中所有粒子(包括原子核和电子)当作量子粒子处理后而获得的物理效应.已经有许多成熟的第一性原理计算方法能很好地解决电子的量子化问题,所以全量子化

效应就主要体现在原子核的量子效应上.物理中常用的第一性原理计算就是求解原子核和电子组成的多粒子体系的薛定谔方程.要求解这样的方程,人

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10974238; 91021007)资助项目  
2010-09-05 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: egwang@pku.edu.cn

们一般采用玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似,将原子核与电子的自由度分开.电子部分的处理是求解电子体系的量子力学方程,而原子核体系往往被当作经典粒子体系来处理.考虑单粒子在一维简谐势场下,粒子波函数的展宽  $\alpha = (\sqrt{m\omega/\hbar})^{-1}$  ( $m$  为粒子的质量,  $\omega$  为振动频率),反比于质量和振动频率的二分之一次方,所以粒子的质量越大,其量子效应越小.又因为原子核的质量远远大于电子的质量,从而使原子核的经典近似在大部分体系中都是合理的.但是对于某些特殊体系,尤其是对于由轻元素决定物理过程的体系,原子核的量子效应可能对真实的物理过程起着决定性的作用.对于氢、锂等轻元素,当处于振动频率较小的模式时(比如氢键),其波函数展宽会比较宽,原子核的量子效应就会显得不可忽略.另外,当体系温度较低时,体系的零点振动  $E_0 = \hbar\omega/2$  的影响会比较大.而当体系动力学过程的势垒较低时,量子隧穿对体系的动力学过程就会产生重要的作用.为了研究全量子化效应,人们发展了路径积分蒙特卡罗方法<sup>[1]</sup>、路径积分分子动力学方法<sup>[2,3]</sup>和通过单原子势能面计算原子核波函数的方法<sup>[4,5]</sup>等,其中路径积分分子动力学方法已经成为全量子化效应研究中应用最广泛的方法.

## 2 路径积分分子动力学

路径积分分子动力学在第一性原理分子动力学的基础上,依据 Feynman 路径积分原理<sup>[6]</sup>,在动力学演化过程中加入了原子核量子效应的修正.根据 Feynman 路径积分原理,量子体系配分函数可写为

$$Z = \oint \mathbf{DR} \oint \mathbf{Dr} \exp \left[ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau L_E(\{\dot{\mathbf{R}}_I(\tau), \{\mathbf{R}_I(\tau)\}; \{\dot{\mathbf{r}}_i(\tau), \{\mathbf{r}_i(\tau)\}) \right] \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} L_E &= T(\dot{\mathbf{R}}) + V(\mathbf{R}) + T(\dot{\mathbf{r}}) + V(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ &= \sum_I \frac{1}{2} M_I \left( \frac{d\mathbf{R}}{d\tau} \right)^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ &+ \sum_i \frac{1}{2} m_e \left( \frac{d\mathbf{r}_i}{d\tau} \right)^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &- \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \quad (2)$$

将与电子坐标相关的项写为

$$Z_e[\mathbf{R}] = \oint \mathbf{Dr} \exp \left[ -\int_0^{\beta} d\tau (T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r})) \right] \quad (3)$$

则总配分函数

$$Z = \oint \mathbf{DR} \exp \left[ -\int_0^{\beta} d\tau (T(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R})) \right] \cdot Z_e[\mathbf{R}] \quad (4)$$

采用 Born-Oppenheimer 近似<sup>[7]</sup>,可以认为原子核的动能远小于电子的动能,电子的快运动对原子核的慢运动有绝热的响应,于是电子自由度与原子核自由度相互退耦合.进一步假设电子始终处于基态,并忽略电子的激发<sup>[8]</sup>,可以将电子部分的配分函数写为

$$Z_e[\mathbf{R}]_{\text{BO}} = \exp \left[ -\int_0^{\beta} d\tau E_0(\mathbf{R}(\tau)) \right] \quad (5)$$

于是, Born-Oppenheimer 近似下的配分函数

$$Z_{\text{BO}} = \oint \mathbf{DR} \exp \left[ -\int_0^{\beta} d\tau (T(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) + E_0(\mathbf{R})) \right] \quad (6)$$

利用 Trotter 分解方法将此配分函数作离散化<sup>[9]</sup>,将虚时间的积分转换为  $P$  段路径的求和,得到

$$\begin{aligned} Z_{\text{BO}} &= \lim_{P \rightarrow \infty} \prod_{S=1}^P \prod_{I=1}^N \left[ \left( \frac{M_I P}{2\pi\beta} \right)^{3/2} \int d\mathbf{R}_I^{(S)} \right] \\ &\times \exp \left[ -\beta \sum_{S=1}^P \left\{ \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \omega_p^2 (\mathbf{R}_I^{(S)} - \mathbf{R}_I^{(S+1)})^2 + \frac{1}{P} E_0(\{\mathbf{R}_I^{(S)}\}) \right\} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $\omega_p^2 = P/\beta^2$ .由此,量子体系的配分函数被等价于类似经典体系的配分函数,等价的经典体系的有效势为

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}} &= \sum_{S=1}^P \left\{ \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \omega_p^2 (\mathbf{R}_I^{(S)} - \mathbf{R}_I^{(S+1)})^2 \right. \\ &\left. + \frac{1}{P} E_0(\{\mathbf{R}_I^{(S)}\}) \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

利用  $V_{\text{eff}}$  进行动力学抽样,等价于对量子体系平衡态的抽样.结合 Car-Parrinello 第一性原理分子动力学方法<sup>[2,3]</sup>,体系的拉格朗日量(Lagrangian)可以写为

$$\begin{aligned} L_{\text{AIP1}} &= \frac{1}{P} \sum_{S=1}^P \left\{ \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i^{(S)} | \dot{\phi}_i^{(S)} \rangle \right. \\ &- E^{\text{KS}}[\{\phi_i\}^{(S)}, \{\mathbf{R}_I\}^{(S)}] \\ &+ \sum_{ij} \Lambda_{ij}^{(S)} (\langle \phi_i^{(S)} | \phi_j^{(S)} \rangle - \delta_{ij}) \left. \right\} \\ &+ \sum_{S=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I^{(S)} (\dot{\mathbf{R}}_I^{(S)})^2 \right. \\ &\left. - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \omega_p^2 (\mathbf{R}_I^{(S)} - \mathbf{R}_I^{(S+1)})^2 \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

其中  $|\dot{\phi}_i^{(S)}\rangle$  是第  $s$  段虚时间时的电子波函数,  $M_I^{(S)}$  是

第  $s$  段虚时间时的虚质量. 从有效势和 Lagrangian 的形式可以看出, 每个量子原子核被等价为一个弹性连接的闭合多聚体, 增加的自由度正是原子核的量子效应造成的, 这种量子效应又被离散化, 量子效应增加的额外抽样频率为  $\omega_p \sim \sqrt{P}$ . 理论上,  $P$  应该趋于无穷大, 而  $P=1$  对应于没有考虑原子核振动效应的 Car-Parrinello 第一性原理分子动力学方法, 实际计算中总是将  $P$  取为足够大的有限数. 由 Lagrangian 得到运动方程如下:

$$\frac{1}{P} \mu \ddot{\phi}_i^{(s)} = -\frac{1}{P} \frac{\delta E[\{\phi_i\}^{(s)}, \{\mathbf{R}_I\}^{(s)}]}{\delta \phi_i^{(s)}} + \frac{1}{P} \sum_j \Lambda_{ij}^{(s)} \phi_j^{(s)}, \quad (10)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I^s = -\frac{1}{P} \frac{\delta E[\{\phi_i\}^{(s)}, \{\mathbf{R}_I\}^{(s)}]}{\delta \mathbf{R}_I^{(s)}} - M_I \omega_p^2 (2\mathbf{R}_I^{(s)} - \mathbf{R}_I^{(s+1)} - \mathbf{R}_I^{(s-1)}). \quad (11)$$

这样的路径积分分子动力学是一种在相空间中抽样的统计方法, 它不是真实时间的动力学过程, 所以只能计算某些平衡态物理量的平均值. 为了模拟具有真实时间意义的量子动力学过程, 人们发展了质心路径积分分子动力学方法<sup>[10,11]</sup>. Voth 等人证明质心的运动遵循准经典的牛顿方程, 质心的动力学演化代表了原子核的真实动力学演化, 而且质心运动的受力来源于非质心模式运动产生的平均有效势<sup>[12,13]</sup>. 要得到质心坐标, 需要对坐标进行正则变换:

$$\mathbf{u}_I^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{s'=1}^P \mathbf{U}_{ss'} \mathbf{R}_I^{s'}, \quad (12)$$

其中矩阵  $\mathbf{U}$  是矩阵  $\mathbf{A}$  ( $A_{ss'} = 2\delta_{ss'} - \delta_{s,s'-1} - \delta_{s,s'+1}$ ) 经过对角化的么正矩阵.  $s=1$  对应于质心模式

$\mathbf{u}_I^{(1)} = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \mathbf{R}_I^s$ ,  $s>1$  为非质心模式. 经过上述正则变换后, 体系的 Lagrangian 变为

$$L_{\text{MPI}} = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i^{(s)} | \dot{\phi}_i^{(s)} \rangle - E[\{\phi_i\}^{(s)}, \{\mathbf{R}_I(\mathbf{u}_I^{(s)})\}^{(s)}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij}^{(s)} (\langle \phi_i^{(s)} | \phi_j^{(s)} \rangle - \delta_{ij}) \right\} + \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I^{(s)} (\dot{\mathbf{u}}_I^{(s)})^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I^{(s)} \omega_p^2 (\mathbf{u}_I^{(s)})^2 \right\}, \quad (13)$$

其中  $M_I^{(s)} = \lambda^{(s)} M_I$ . 坐标变换实现了质心模式和非质心模式的分离, 同时使得笛卡尔坐标下由于简谐

作用造成的模式之间的强耦合在正则坐标系下被消除. 为了实现质心的准经典运动, 各模式的运动虚质量被设为

$$M_I^{(1)} = M_I \quad (14)$$

$$M_I^{(s)} = \gamma M_I^{(s)}, (s=2, \dots, P).$$

只要选取  $0 < \gamma \ll 1$ , 就可以使非质心模式快速运动, 将质心模式同非质心模式绝热分离, 这样质心模式在真实时间运动中感受到的就是非质心模式的平均作用. 于是质心路径积分分子动力学能模拟真实时间下的运动过程, 经典分子动力学中的很多计算方法也能很容易应用到质心路径积分分子动力学中.

### 3 全量子化效应的路径积分分子动力学研究

路径积分分子动力学方法合理地引入了原子核的量子效应, 因而能够更真实地反映物理过程. 第一性原理路径积分分子动力学由 Parrinello 等人于 1994 年在 CPMD 软件包中首先实现<sup>[14]</sup>, 并且首先将它应用于模拟氢核在团簇中的量子振动或量子隧穿. 他们起初研究了氢核在两种简单带电小分子  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  和  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  中的分布<sup>[15]</sup>, 如图 1 所示. 当考虑原子核的量子振动以后,  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  中氢核的稳定位置处于两个氧原子的中心(见图 1(a)中的状态 D), 而经典动力学模拟得到的结果是偏离中心两侧的两个平衡位置(见图 1(a)中的状态 C). 图 1(b)给出了氢核在  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  中的自由能曲线, 可以看出, 原子核量子效应使得氢核的自由能曲线从双势阱型变成了单势阱型. 类似的现象还可以在水单层覆盖的金属表面上看到<sup>[16]</sup>.

随后, Parrinello 等人又模拟了  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  在水中的扩散<sup>[17,18]</sup>, 解决了理论和实验关于这两种缺陷扩散机理的分歧. 此外, 包括 Parrinello 在内的很多研究团队分别研究了在不同体系中氢、氘、氚之间以及氢核与  $\mu$  子之间的不同量子效应<sup>[19-25]</sup>. 还有不少工作则研究了锂、碳等原子的原子核量子效应<sup>[26-28]</sup>.

张千帆等人用质心路径积分分子动力学方法研究了氢核在  $\text{BaZrO}_3$  中的转移过程(R 过程)和转动过程(T 过程)这两个基本输运过程<sup>[29]</sup>, 发现量子效应使转移过程的势垒下降更加明显, 从而得到了转动过程决定长程传输速率的结论, 解决了实验与理论之间长期存在的分歧. 氢导电是普遍存在于从简

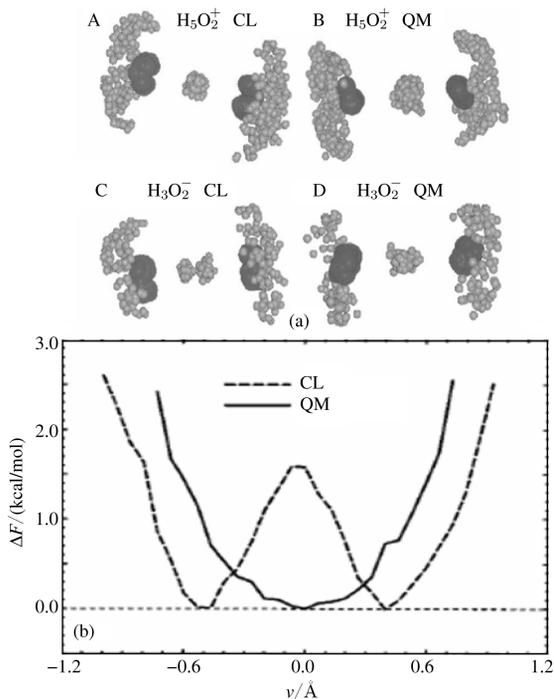


图1 (a) 经典动力学和路径积分分子动力学模拟得到的  $H_3O_2^+$  和  $H_3O_2$  中原子的几率分布图(红球代表氧原子, 蓝球代表氢原子(见《物理》网刊彩色图), CL 代表经典动力学, QM 代表路径积分分子动力学); (b)  $H_3O_2^+$  分子中中心氢核的自由能曲线(其中纵坐标  $\Delta F$  为自由能, 横坐标  $v$  代表氢核到两个氧原子距离之差. 虚线代表经典动力学, 实线代表路径积分分子动力学)

单功能材料到复杂生物体系的各种系统中的物理现象. 一些具有  $ABO_3$  结构的钙钛矿氧化物有着良好的氢导电性, 具有广阔的电化学应用前景. 同时这些氧化物还可以作为固体中快速氢运输的简单模型. 氢核在这类氧化物中的长程传输过程可分解为两个基本过程: 在近邻氧原子之间的转移过程(T 过程)和围绕一个氧原子的转动过程(R 过程). 之前的各种理论模拟都表明, 这类氧化物中的 T 过程比 R 过程慢, 是限制氢长程传输速率的慢过程. 然而, 红外光谱实验则倾向于 T 过程是快过程的结论<sup>[30]</sup>.

张千帆等人分别用普通的第一性原理分子动力学方法和考虑了全量子效应的质心路径积分分子动力学方法模拟了不同温度下 T 过程和 R 过程的势垒曲线(见图 2). 可以看出, 考虑了原子核量子效应以后的路径积分分子动力学模拟, 使得 T 过程和 R 过程的势垒有不同程度的降低. 温度越低, 原子核的量子效应越明显, 路径积分分子动力学模拟得到的势垒也越低. 温度很高时, 原子核的经典热运动远比量子振动重要, 所以量子势垒和经典势垒很接近. 对于 T 过程和 R 过程来说, 原子核的量子效应对 T 过程势垒的影响要大于对 R 过程势垒的影响. T 过程

的经典势垒大于 R 过程的经典势垒, 而 T 过程的量子势垒要低于 R 过程的量子势垒. 这也正好解释了红外光谱实验得到的 T 过程更快的结论. 另一方面, 这也告诉我们, 量子效应对有氢氧键打断的 T 过程的影响要大于对没有氢氧键打断的 R 过程的影响.

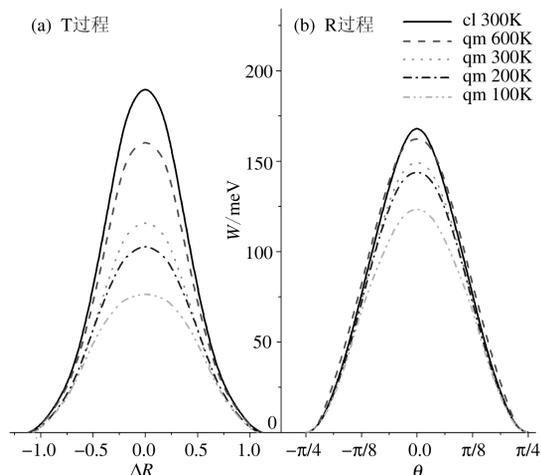


图2  $T=100K, 200K, 300K, 600K$  时, (a) T 过程和 (b) R 过程的势垒变化曲线 (cl 代表普通的第一性原理分子动力学模拟, qm 代表质心路径积分分子动力学模拟)

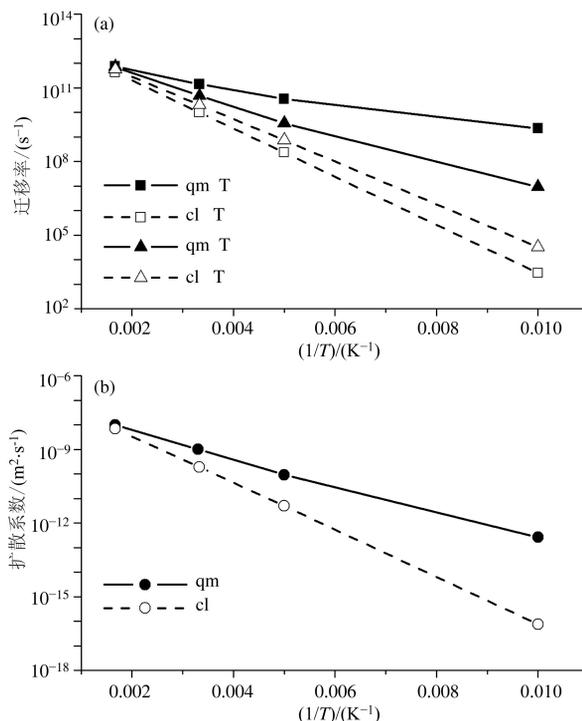


图3 (a) T 过程和 R 过程的迁移率随温度的变化曲线(实线代表量子迁移率, 虚线代表经典迁移率, 方块代表 T 过程, 三角代表 R 过程); (b) 氢核的长程扩散系数随温度的变化曲线(实线代表量子传输速率, 虚线代表经典传输速率)

图3 是通过势垒计算得到的 T 过程和 R 过程

的量子迁移率和经典迁移率以及长程扩散系数随温度的变化曲线. 从图 3(a)可以看出, 温度很高时, 量子迁移率与经典迁移率几乎一致, 这是因为高温时的量子势垒和经典势垒差别不大的缘故. 随着温度越低, 量子势垒比经典势垒低得也越多, 于是量子迁移率比经典迁移率就越大. 而对于 T 过程和 R 过程来说, 量子效应对 T 过程的影响更大, T 过程的量子势垒与经典势垒的差值更大, 所以 T 过程的量子迁移率和经典迁移率的差别也更大. 另一方面, T 过程的经典迁移率要低于 R 过程的经典迁移率, 它是决定总的长程传输速率的慢过程, 与此之前的各种理论计算结论一致. 对于量子迁移率, R 过程更低, 所以 R 过程是慢过程, 这又与红外光谱实验的结论相符. 图 3(b)给出了两种情况下的长程扩散系数随温度的变化曲线, 考虑原子核量子化以后, 氢核的长程扩散系数变大, 温度越低, 原子核的量子效应使得长程扩散系数增加的幅度也越大.

#### 4 结束语

从以上两个例子不难看出原子核量子效应在某些特殊体系中的重要性, 在这些特殊体系中, 是否考虑原子核的量子效应所得到的结果有本质的区别. 尤其是在低温下, 原子核的量子振动效应更加明显, 只有全量子化的模拟才能反映真实的物理过程. 从简单的  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  中氢核的分布到相对复杂的钙钛矿结构氧化物中氢核的长程输运, 全量子化的模拟得到了被实验所支持的更真实的结论. 正因为全量子化的重要性越来越多地被接受, 所以相关的研究领域已经吸引了更多人的关注. 一方面是各个科研团队根据自身的研究条件和研究兴趣将全量子化方法应用于相关的体系, 比如表面体系; 另一方面, 针对路径积分分子动力学计算量大的缺点, 在原有方法的基础上发展出了一些新的算法, 从而可以处理更复杂的实际物理问题.

#### 参考文献

- [1] Ceperley D M. Rev. Mod. Phys., 1995, 67: 279  
 [2] Marx D, Parrinello M Z. Phys. B, 1994, 95: 143  
 [3] Marx D, Parrinello M. J. Chem. Phys., 1996, 104: 4077  
 [4] Sundell P G, Wahnström G. Phys. Rev. Lett., 2004, 92: 155901  
 [5] Sundell P G, Wahnström G. Phys. Rev. B, 2004, 70: 224301  
 [6] Feynman R P, Hibbs A R. Quantum mechanics and path integrals. New York: McGraw-Hill, 1965  
 [7] Born M, Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford: Oxford University press, 1954  
 [8] Cao J, Berne B J. J. Chem. Phys., 1993, 99: 2902  
 [9] Kleinert H. Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics. Singapore: World Scientific Publishing Company, 1990  
 [10] Tuckerman M E, Marx D, Klein M L *et al.* J. Chem. Phys., 1996, 104: 5579  
 [11] Marx D, Tuckerman M E, Martyna G J. Comput. Phys. Commun., 1999, 118: 166  
 [12] Cao J, Voth G A. J. Chem. Phys., 1994, 100: 5093; Cao J, Voth G A. J. Chem. Phys., 1994, 100: 5106; Cao J, Voth G A. J. Chem. Phys., 1994, 101: 6157; Cao J, Voth G A. J. Chem. Phys., 1994, 101: 6168  
 [13] Jang S, Voth G A. J. Chem. Phys., 1999, 111: 2357  
 [14] CPMD, Copyright IBM Corp. (1990–2006), Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart (1997–2001)  
 [15] Tuckerman M E, Marx D, Klein M L *et al.* Science, 1997, 275: 817  
 [16] Li X Z, Probert M I J, Alavi A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 066102  
 [17] Marx D, Tuckerman M E, Hutter J *et al.* Nature, 1999, 397: 601  
 [18] Tuckerman M E, Marx D, Parrinello M. Nature, 2002, 417: 925  
 [19] Benoit M, Marx D, Parrinello M. Nature, 1998, 392: 258  
 [20] Shiga M, Shinoda W. J. Chem. Phys., 2005, 123: 134502.  
 [21] Wang M L, Lu Z Y, Yang W T. J. Chem. Phys., 2006, 124: 124516  
 [22] Herrero C P, Ramírez R, Hernández E R. Phys. Rev. B, 2006, 73: 245211  
 [23] Tuckerman M E, Marx D. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 4946  
 [24] Miyake T, Ogitsu T, Tsuneyuki S. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 1873  
 [25] Herrero C P, Ramírez R. Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 205504  
 [26] Rousseau R, Marx D. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 2574  
 [27] Ramírez R, Herrero C P. Phys. Rev. B, 2006, 73: 245202  
 [28] Jang S, Pak Y, Voth G A. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 10289  
 [29] Zhang Q F, Wahnström G, Björketun M E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 215902  
 [30] Kreuer K D. Chem. Mater., 1996, 8: 610; Norby T, Larring Y. Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci., 1997, 2: 593