8. *Drabble J. R., Wolfe K.* Anisotropy Galvanomagnetic Effects in Semiconductors // Proc. Phys. Soc. 1956. V. 69B. N 11. P. 1101–1110.

9. *Groth R., Schnabel P.* Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in *n*-Bi_2Te_3 durch reflexionsmessungen im ultraroten // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. N 25. P. 1261–1267.

10. *Sehr R., Testardi L. R.* Plasma Edge in Bi_2Te_3 // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N 9. P. 2754–2756.

11. *Sehr R., Testardi L. R.* The optical properties of *p*-type Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 alloys between 2–15 microns // Journal Physics and Chemistry of Solids. 1962. N 23. P. 1219–1224.

12. *Stordeur M., Stolzer M., Sobotta H., Riede V.* Investigation of the valence band structure of thermoelectric $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. N 150. P. 165–176.

REFERENCES

1. *Gol'cman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A.* Poluprovodnikovye termojelektricheskie materialy na osnove Vi_2Te_3. M.: Nauka, 1972. 321 s.

2. *Moss T., Barrell G., Jellis B.* Poluprovodnikovaja jelektronika. M.: Mir, 1965. 382 s.

3. *Stepanov N. P., Grabov V. M.* Opticheskie jeffekty, obuslovlennye sovpadeniem jenergii plazmennyh kolebanij i mezhzonnogo perehoda v legirovannyh akceptornoj primes'ju kristallah vismuta // Optika i spektroskopija. 2002. T. 92. № 5. S. 794–798.

4. *Stepanov N. P., Grabov V. M.* Temperaturnaja zavisimost' spektrov plazmennogo otrazhenija kristallov vismut-sur'ma // FTP. 2001. T. 3. № 6. S. 734–738.

5. *Uhanov Ju. I.* Opticheskie svojstva poluprovodnikov. M/: Nauka, 1977. 366 s.

6. *Austin I. G.* The Optical Properties of Bismuth Telluride // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. N 4. P. 545–552.

7. *Dennis J. H.* Anisotropy of thermoelectric power in bismuth telluride. Laboratory of electronics. Massachusetts Institute of Technology, 1961. 52 p.

8. *Drabble J. R., Wolfe K.* Anisotropy Galvanomagnetic Effects in Semiconductors // Proc. Phys. Soc. 1956. V. 69B. N 11. P. 1101–1110.

9. *Groth R., Schnabel P.* Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in *n*-Bi_2Te_3 durch reflexionsmessungen im ultraroten // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. N 25. P. 1261–1267.

10. *Sehr R., Testardi L. R.* Plasma Edge in Bi_2Te_3 // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 9. P. 2754–2756.

11. *Sehr R., Testardi L. R.* The optical properties of *p*-type Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 alloys between 2–15 microns // Journal Physics and Chemistry of Solids. 1962. N 23. P. 1219–1224.

12. *Stordeur M., Stolzer M., Sobotta H., Riede V.* Investigation of the valence band structure of thermoelectric $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. N 150. P. 165–176.

В. В. Зубков, А. В. Зубкова, Н. А. Васильев

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АССОЦИИРОВАННОГО ФЛЮИДА НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОГО МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ*

В рамках классического метода функционала плотности (МФП) были изучены профили плотности тонких адсорбционных слоев ассоциированного флюида с четырьмя центрами ассоциации на плоской твердой поверхности. Получены пространственные распределения долей молекул в адсорбционных слоях, образовавших заданное количество водородных связей.

Ключевые слова: адсорбция, ассоциированный флюид, классический метод функционала плотности.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах».

V. Zubkov, A. Zubkova, N. Vasiliev

INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES OF ASSOCIATED FLUID ON A SOLID SUBSTRATE IN THE FRAMEWORK OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY

The structural properties of associated fluids with four bonding sites per particle at a solid substrate are studied using the classical density functional theory (DFT). The spatial distributions of the fractions of differently bonded particles have been found.

Keywords: adsorption, associating fluid, classical density functional method.

Введение. Изучение структурных характеристик жидкостей вблизи границы раздела «жидкость — пар» и вблизи твердой поверхности является важной задачей как с теоретической, так и с технологической точки зрения. В отличие от простых жидкостей, понимание основ межфазных явлений у которых в значительной степени уже сложилось, сложные флюиды (например, полимеры, ассоциированные флюиды, электролиты) изучены относительно мало. Ассоциированная (или водородная) связь является одной из наименее изученных. Величина энергии, обусловленной водородной связью, приводящей к относительно долго живущим молекулярным кластерам, как правило, соответствует энергиям физических взаимодействий, таких как дисперсионная и электростатическая. Поэтому водородная связь в значительной степени влияет на физические свойства флюидов.

Подходы, позволяющие моделировать межфазные характеристики ассоциированных флюидов, стали появляться относительно недавно [1]. Некоторые из них являются скорее полуфеноменологическими, требующими множество подгоночных параметров, что умаляет их прогнозирующие возможности. Другие, основанные на атомно-молекулярном моделировании, требуют больших временных затрат для определения структурных свойств флюидов, а процесс расчета термодинамических характеристик на их основе сильно затруднен.

В настоящее время одним из немногих теоретических подходов, позволяющих по заданному потенциалу взаимодействия найти структурные и термодинамические характеристики изучаемых систем, в том числе ассоциированных флюидов, является классический метод функционала плотности (МФП) [2]. Ряд модификаций данного метода в случае объемных фаз сводится к зарекомендовавшей себя статистической теории ассоциированных флюидов (SAFT) [3]. Имеется ряд работ по применению МФП для описания границы раздела «жидкость — пар» [4, 5], которая является слабонеоднородной областью изменения плотности флюида. Успешное применение МФП в предсказании поверхностного натяжения сложных флюидов позволяет сделать вывод о резонности его использования к описанию сильнонеоднородных областей ассоциированных флюидов. Так, в работах [6, 7] проводились попытки описания адсорбционных характеристик ассоциированного флюида на поверхности твердого тела.

В настоящей работе мы предприняли попытку описать влияние параметров потенциала плоской подложки, температуры, степени недосыщения, а также интенсивности водородной связи на структурные характеристики ассоциированного флюида, молекулы которого способны образовывать водородные связи в четырех направлениях. В связи с повсеместным использованием таких флюидов (особенно воды) понимание их физических свойств имеет огромное практическое значение.

Описание метода. Суть МФП сводится к положению, что возможно полное и точное описание основного состояния системы в терминах ее локальной плотности $\rho(\mathbf{r})$, отвечающей числу молекул в расчете на единицу объема ($\mathbf{r}$ — радиус-вектор рассматриваемой точки) [2]. Это означает, что большой термодинамический потенциал исследуемой системы может быть представлен в следующем виде:

$$\Omega\left[\rho(\mathbf{r})\right] = F\left[\rho(\mathbf{r})\right] + \int \rho(\mathbf{r})\left[u(\mathbf{r}) - \mu\right] d^3\mathbf{r}\,. \tag{1}$$

Здесь $F\left[\rho(\mathbf{r})\right]$ — энергия Гельмгольца как функционал от плотности, μ — химический потенциал, $u(\mathbf{r})$ — потенциал подложки. В условиях термодинамического равновесия большой потенциал принимает минимальное значение:

$$\frac{\delta\Omega\left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F\left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu = 0\,. \tag{2}$$

Основная задача в рамках МФП — построить адекватное выражение для функционала $F\left[\rho(\mathbf{r})\right]$ и решить интегральное уравнение (2).

В настоящей статье мы используем модификацию МФП, предложенную в работе [8]. Данная модификация, во-первых, с высокой степенью точности описывает структуру системы жестких сфер, которая является системой сравнения в теории жидкого состояния. Во-вторых, как показано в [8], она позволяет, основываясь на теории Вертхейма [9–11], с высокой степенью точности учесть эффекты ассоциации.

Энергия Гельмгольца в выражении (1) определяется силами отталкивания, дисперсионными силами притяжения и водородными связями, ответственными за ассоциацию молекул:

$$F\left[\rho(\mathbf{r})\right] = F_{hs}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + F_{disp}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + F_{ass}\left[\rho(\mathbf{r})\right]. \tag{3}$$

Выражение для функционала $F_{hs}\left[\rho(\mathbf{r})\right]$, отвечающего силам отталкивания, было выбрано согласно модифицированной теории Розенфельда [2, 12]. Притяжение между атомами описывается слагаемым

$$F_{disp}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = \frac{1}{2}\iint u_{disp}^{(WCA)}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right)\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')\,d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{r}', \tag{4}$$

в котором в качестве парного потенциала $u_{disp}^{(WCA)}$ использован потенциал, предложенный Виксом, Чендлером и Андерсоном [13].

В настоящей работе в качестве модели молекулы ассоциированного флюида выбрана молекула, подобная молекуле воды. Согласно работе [14], молекула представляет собой жесткую сферу с четырьмя центрами ассоциации, образующими тетрагональную симметрию. Причем электроны образуют два центра типа *A*, а два водорода $\left(H^+\right)$ — два центра типа *B*. Полагается, что водородная связь может образовываться при соответствующей ориентации молекул и при определенном расстоянии между их центрами. Согласно [4, 8], часть свободной энергии, отвечающей за ассоциацию молекул, имеет вид:

$$F_{ass}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = 4k_Б T\int n_0\left(1 - \mathbf{n}_{V2}\mathbf{n}_{V2}/n_2^2\right)\left[\ln\chi_A(\mathbf{r}) - \frac{\chi_A(\mathbf{r})}{2} + \frac{1}{2}\right] d^3\mathbf{r}\,. \tag{5}$$

Здесь $\chi_A(\mathbf{r})$ — доля молекул, не связанных центром ассоциации A, определяемая энергией ассоциации ε_{HB}; n_α — усредненные значения локальной плотности [4].

Условие существования равновесного термодинамического состояния (2) приводит к следующему интегральному уравнению:

$$\mu = u_{ext}(\mathbf{r}) + \theta \ln\left(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})\right) + \left(\frac{\delta F_{hs}}{\delta\rho} + \frac{\delta F_{ass}}{\delta\rho}\right) + \int u_{disp}^{(WCA)}\left(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\right)\rho(\mathbf{r}')\,d^3\mathbf{r}', \qquad (6)$$

решением которого и является локальная плотность $\rho(\mathbf{r})$.

Результаты расчетов. В качестве модели потенциала подложки был выбран потенциал

$$u_{ext}(z^*) = \frac{\pi}{3\cdot 2^5} n_s^* \varepsilon \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon}} \frac{\sigma^3}{\sigma_s^3}\left(\frac{\sigma_s}{\sigma}+1\right)^6 \left[\frac{1}{15\cdot 2^5}\left(\frac{\sigma_s}{\sigma}+1\right)^6 \frac{1}{z^{*9}} - \frac{1}{z^{*3}}\right], \qquad (7)$$

в котором ε, σ ε, σ, ε_s и σ_s — энергетические и линейные параметры, характеризующие взаимодействие атомов флюида и подложки соответственно, $z^* = z/d$ — приведенное расстояние, отсчитываемое перпендикулярно от поверхности подложки, d — диаметр атома, $n_s^* = n_s\sigma_s^3$ — приведенная плотность подложки. В данном исследовании основными управляющими параметрами, определяющими формирование адсорбционного слоя, являются приведенная температура T^* и степень пересыщения пара s, определяемая величиной химического потенциала μ, а также относительные параметры потенциала подложки: приведенный энергетический параметр $\varepsilon_s^* = \varepsilon_s/\varepsilon$ и приведенный размерный параметр $\sigma_s^* = \sigma_s/\sigma$.

На рисунке 1 представлены профили приведенной локальной плотности в зависимости от степени пересыщения. Рисунок 1 *а* соответствует приведенной температуре $T^* = 0.9$, а рисунок 1 *б* — приведенной температуре $T^* = 1.18$. Как и в случае простых флюидов [4, 15], рост степени пересыщения приводит к постепенному увеличению количества адсорбированных монослоев. Чем выше температура, тем более тонкая пленка.

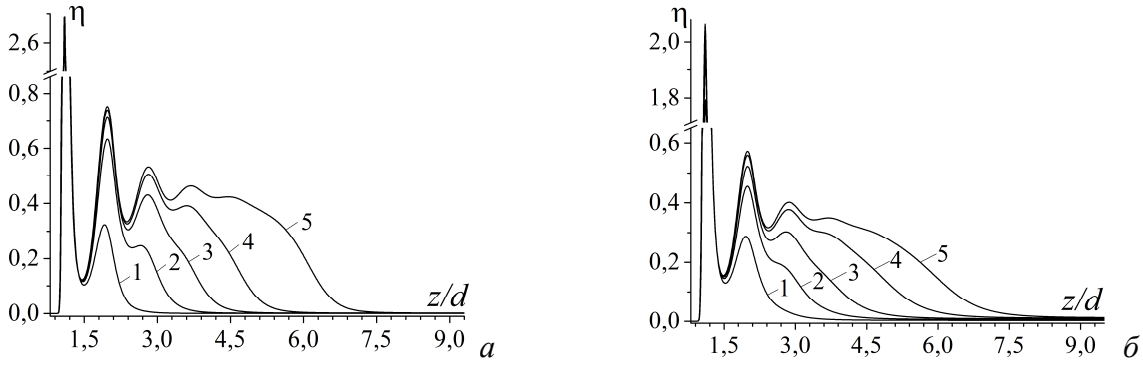


Рис. 1. Распределение приведенной локальной плотности η по приведенной координате z/d в зависимости от степени пересыщения s:
а) 1 — s = 0.18; 2 — s = 0.48; 3 — s = 0.68; 4 — s = 0. 81; 5 — s = 0.92. T^* = 0.9;
б) 1 — s = 0.28; 2 — s = 0.52; 3 — s = 0.70; 4 — s = 0.84; 5 — s = 0.93. T^* = 1.18;
$\varepsilon/\varepsilon_{HB}$ = 0.4; σ_s/σ = 1.2; $\varepsilon_s/\varepsilon$ = 0.5; $n_s^* = 4.41$

Переход от тонкой к толстой пленке, то есть к пленке, у которой существует область с плотностью, равной плотности объемной фазы, начинается со значения степени недосыщения, равного $s \approx 0.95$. На рисунке 2 представлены зависимости долей молекул в тонкой пленке χ_i, образовавших *i*-е количество связей, от приведенной координаты *z/d*. Видно, что в переходном слое «жидкость — пар» начинается быстрый рост доли мономеров, которая практически равна единице в области, занимаемой паром.

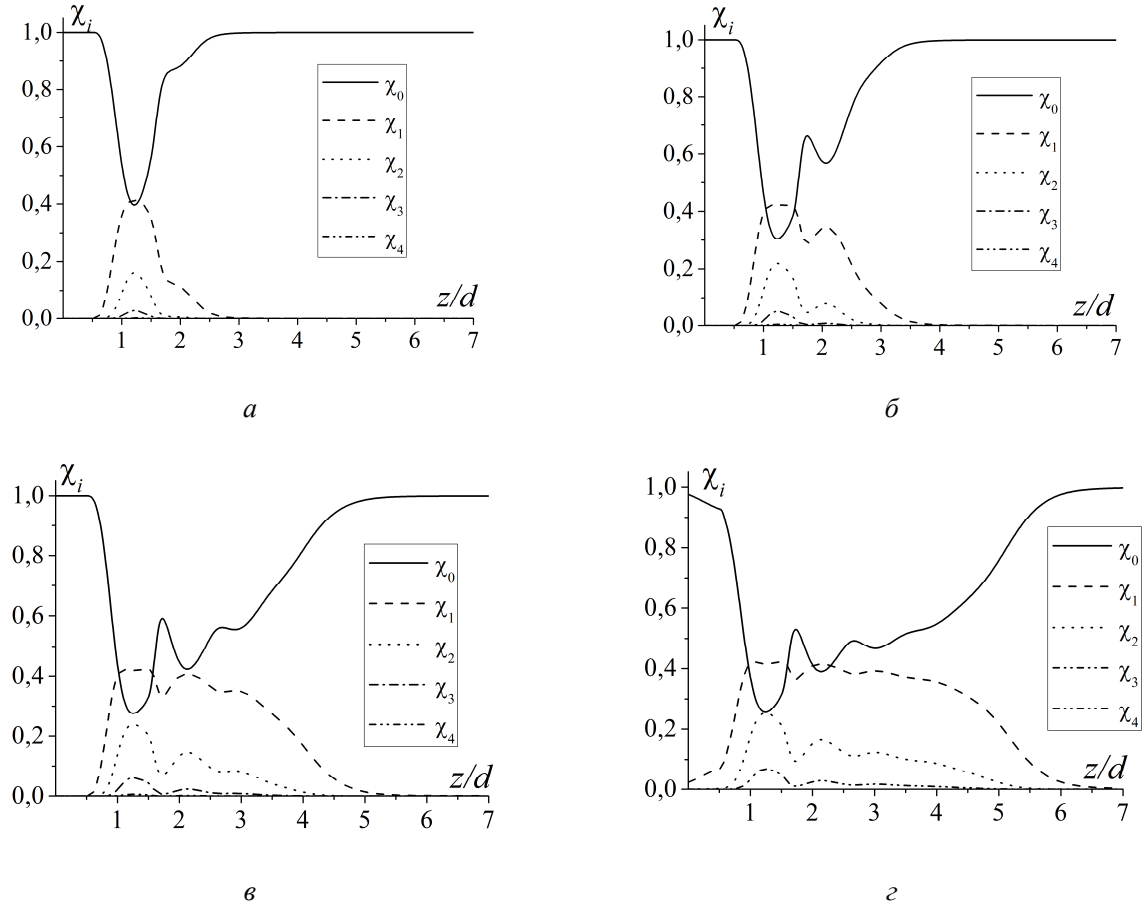


Рис. 2. Зависимость долей молекул в тонкой пленке χ_i, образовавших *i*-е количество связей, от приведенной координаты *z/d*: *а* — $s = 0.18$; *б* — $s = 0.48$; *в* — $s = 0.88$; *г* — $s = 0.92$; $T^* = 0.9$; $\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.4$; $\sigma_s/\sigma = 1.2$; $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.5$; $n_s^* = 4.41$

При любых значениях пересыщения в области первого монослоя количество мономеров достигает наименьшего значения. С зарождением второго монослоя количество димеров в области первого монослоя превышает количество мономеров. С ростом степени пересыщения происходит дальнейшая димеризация, что приводит к значительному увеличению количества димеров по всей толщине пленки. Число долей χ_2, χ_3 и χ_4 увеличивается значительно медленнее. Высокая упорядоченность монослоев соответствует росту вероятности образования дополнительных водородных связей между молекулами ассоциированного флюида, что, в свою очередь, приводит к локальным минимумам долей мономеров в области расположения каждого монослоя.

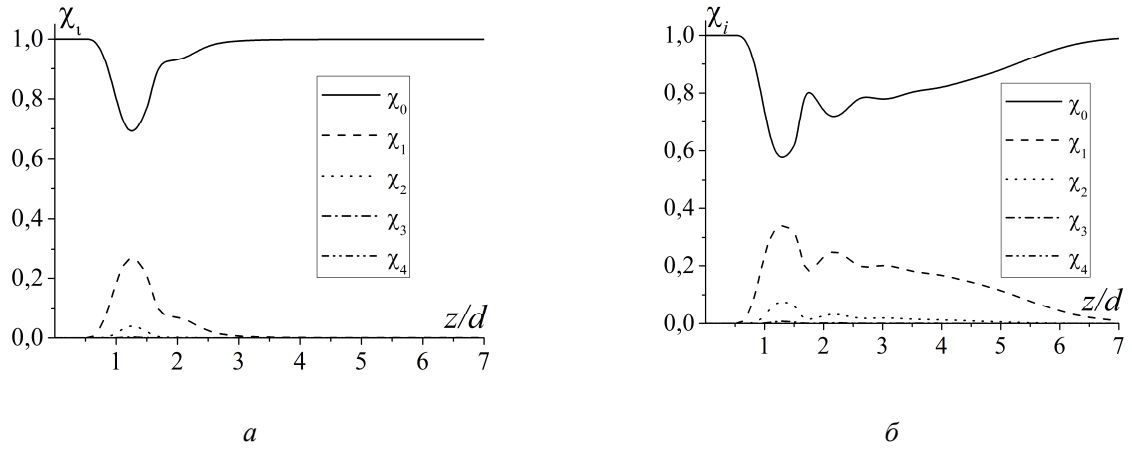


Рис. 3. Зависимость долей молекул в тонкой пленке χ_i,
образовавших *i*-е количество связей, от приведенной координаты *z/d*:
а — $s = 0.28$; *б* — $s = 0.93$; $T^* = 1.18$;
$\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.4$; $\sigma_s/\sigma = 1.2$; $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.5$; $n_s^* = 4.41$

С ростом температуры картина принципиально не изменяется, за исключением уменьшения долей молекул, участвующих в образовании водородных связей (рис. 3).

На рисунке 4 представлены профили плотности в зависимости от степени недосыщения для случая достаточно большой интенсивности водородной связи $\left(\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.14\right)$. Рисунок 4 *а* соответствует приведенной температуре $T^* = 1.3$, а рисунок 4 *б* — приведенной температуре $T^* = 1.4$. Нетрудно видеть, что с уменьшением $\varepsilon/\varepsilon_{HB}$ толщина пленки увеличивается.

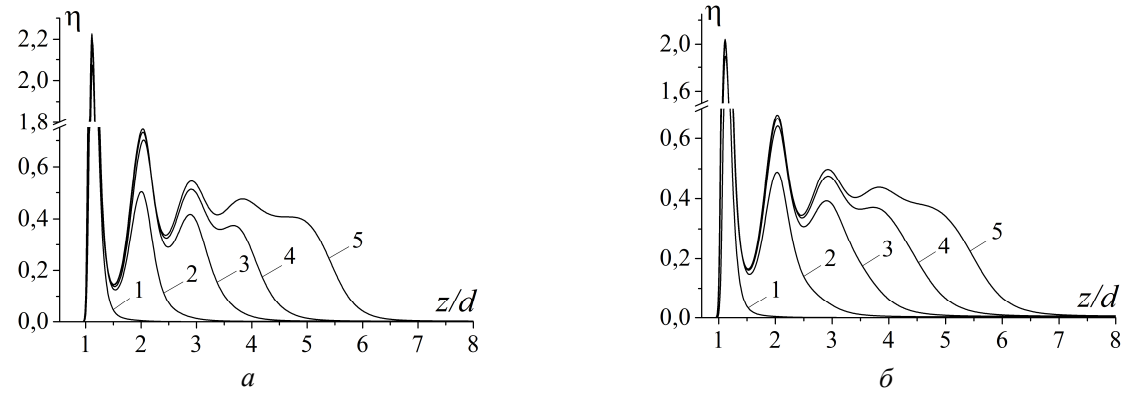


Рис. 4. Распределение приведенной локальной плотности η по приведенной координате *z/d*
в зависимости от степени недосыщения *s:*
а) 1 — $s = 0.05$; 2 — $s = 0.43$; 3 — $s = 0.79$; 4 — $s = 0.83$; 5 — $s = 0.96$. $T^* = 1.3$;
б) 1 — $s = 0.06$; 2 — $s = 0.50$; 3 — $s = 0.77$; 4 — $s = 0.88$; 5 — $s = 0.98$. $T^* = 1.4$;
$\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.14$; $\sigma_s/\sigma = 1.2$; $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.5$; $n_s^* = 4.41$

В случае монослойной адсорбционной пленки (рис. 5 *а*) значительная часть молекул участвует в образовании димеров. Так как второй монослой еще не сформировался, моле-

кулы, образующие три и четыре водородные связи, практически отсутствуют. При дальнейшем увеличении толщины пленки, начиная с некоторой степени недосыщения, в области расположения первого монослоя количество молекул, образовавших четыре водородные связи, превышает количество димеров.

Следует также отметить, что при достаточно сильной водородной связи наблюдается тенденция концентрации димеров вблизи границы раздела «жидкость — пар». С ростом толщины пленки в области расположения первого монослоя доля димеров достигает минимального значения, а относительное число молекул, участвующих в образовании четырех и трех водородных связей, максимально (рис. 5 *б*).

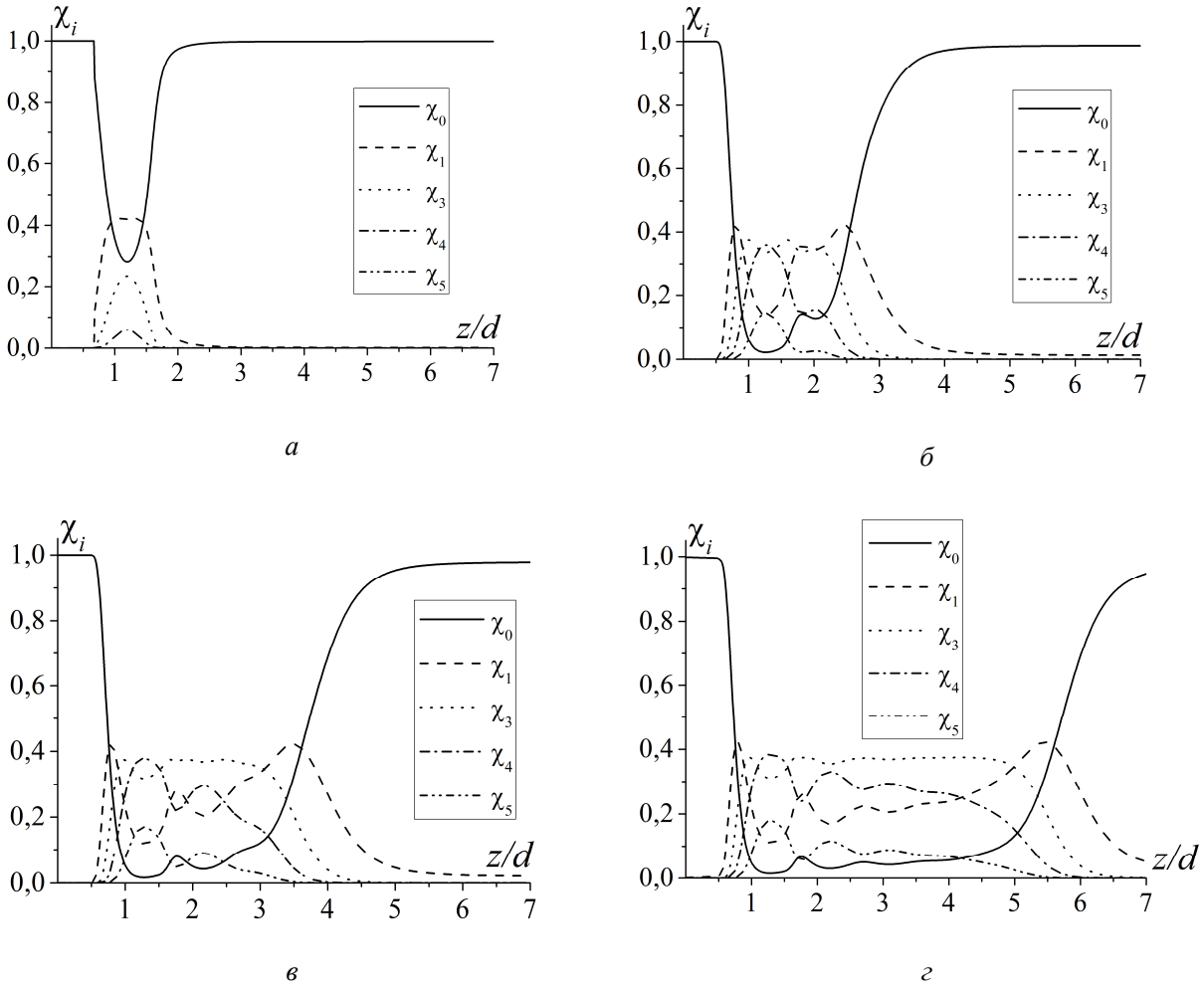


Рис. 5. Зависимость долей молекул в тонкой пленке χ_i, образовавших *i*-е количество связей, от приведенной координаты *z/d*:
а — $s = 0.06$; *б* — $s = 0.50$; *в* — $s = 0.77$; *г* — $s = 0.98$; $T^* = 1.14$;
$\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.14$; $\sigma_s/\sigma = 1.2$; $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.5$; $n_s^* = 4.41$

Рисунок 6 иллюстрирует зависимость распределения локальной плотности от соотношения между размерными параметрами атомов адсорбата и адсорбента.

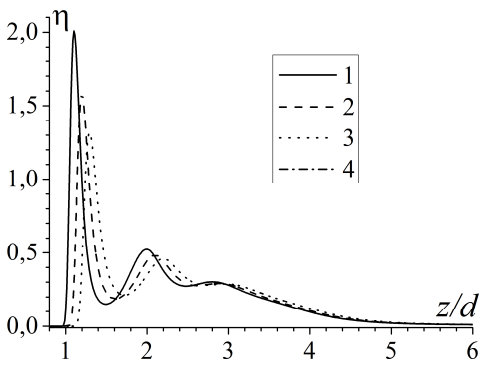


Рис. 6. Распределение приведенной локальной плотности η по приведенной координате *z/d* в зависимости от σ_s/σ:
1 — 1.2; *2* — 1.4; *3* — 1.6; *4* — 1.8. $T^* = 1.18$;
$s = 0.7$; $\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.4$; $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.5$; $n_s^* = 4.41$

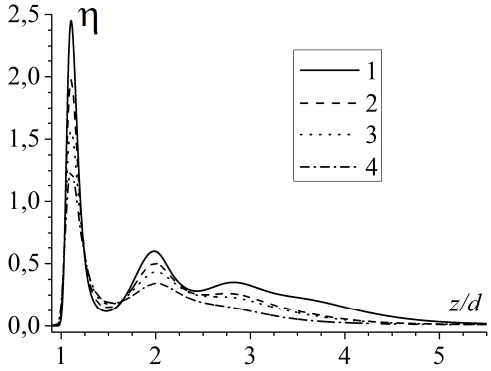
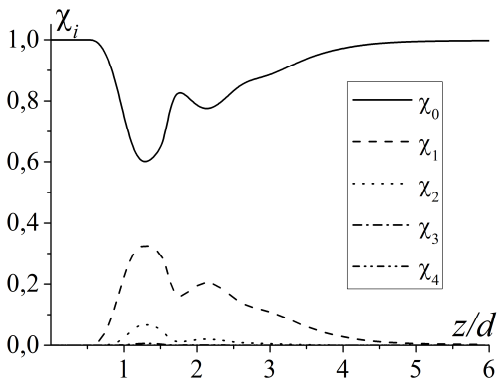


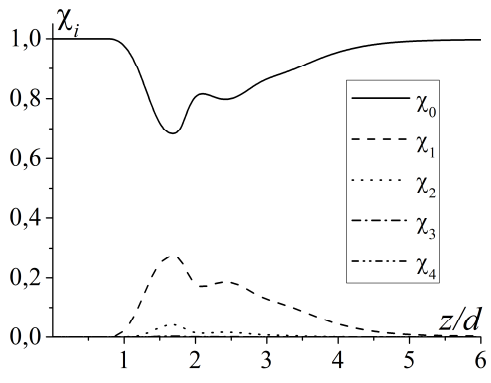
Рис. 7. Распределение приведенной локальной плотности η по приведенной координате *z/d* в зависимости от $\varepsilon_s/\varepsilon$:
1 — 0.8; *2* — 0.5; *3* — 0.3; *4* — 0.2. $T^* = 1.18$;
$s = 0.7$; $\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.4$; $\sigma_s/\sigma_f = 1.2$; $n_s^* = 4.41$

Из графиков видно, что рост соотношения σ_s/σ приводит к смещению положений образующихся монослоев, а также к уменьшению толщины пленки.

Как следует из анализа рисунка 8, изменение соотношения σ_s/σ не приводит к заметному изменению относительного количества долей молекул χ_i, образовавших *i*-е количество связей. В то же время рост соотношения $\varepsilon_s/\varepsilon$ приводит к увеличению толщины пленки (рис. 7). Причем переход к более высокоэнергетической подложке сопровождается образованием дополнительных монослоев. В свою очередь, это приводит к увеличению долей димеров, а также, в меньшей степени, к росту числа молекул, образующих две водородные связи (рис. 9).



а



б

Рис. 8. Зависимость долей молекул в тонкой пленке χ_i, образовавших *i*-е количество связей, от приведенной координаты *z/d*: *а* — $\sigma_s/\sigma = 1.2$; *б* — $\sigma_s/\sigma = 1.8$; $T^* = 1{,}18$, $s = 0.7$;
$\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.4$; $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.5$; $n_s^* = 4.41$

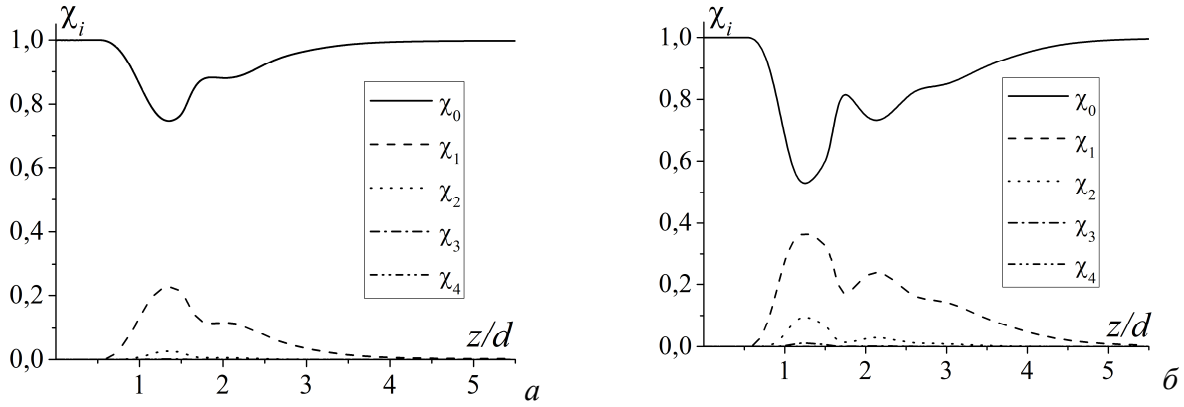


Рис. 9. Зависимость долей молекул в тонкой пленке χ_i, образовавших *i*-е количество связей, от приведенной координаты *z/d*:

а — $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.8$; *б* — $\varepsilon_s/\varepsilon = 0.2$; $s = 0.7$; $T^* = 1{,}18$; $\varepsilon/\varepsilon_{HB} = 0.4$; $\sigma_s/\sigma = 1.2$; $n_s^* = 4.41$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kleiner M., Tumakaka F., Sadowski G.* Thermodynamic Modeling of Complex Systems // Structure and Bonding. 2009. V. 131. P. 75–108.
2. *Wu J.* Density Functional Theory for Chemical Engineering: From Capillarity to Soft Materials // AIChE Journal. 2006. V. 52. N 3. P. 1169–1193.
3. *Tan S. P., Adidharma H., Radosz M.* Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8063–8082.
4. *Fu D., Wu J.* Vapor-Liquid Equilibria and Interfacial Tensions of Associating Fluids within a Density Functional Theory // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 1120–1128.
5. *Alejandre J., Duda Y., Sokołowski S.* Computer modeling of the liquid–vapor interface of an associating Lennard-Jones fluid // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. N 1. P. 329–336.
6. *Patrykiejew A., Sokołowski S.* Adsorption of Associating Fluids on Solid Surfaces: Wetting Transition from Density Functional Theory // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 4466–4473.
7. *Malo B. M., Huerta A., Pizio O., Sokołowski S.* Phase Behavior of Associating Two- and Four-Bonding Sites Lennard-Jones Fluid in Contact with Solid Surfaces // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 32. P. 7756–7763.
8. *Yu Y.-X., Wu J.* A fundamental-measure theory for inhomogeneous associating fluids // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 16. P. 7094–7103.
9. *Wertheim M. S.* Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics // J. Stat. Phys. 1984. V. 35. P. 19–34.
10. *Wertheim M. S.* Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations // J. Stat. Phys. 1984. V. 35. P. 35–47.
11. *Wertheim M. S.* Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites // J. Stat. Phys. 1986. V. 42. P. 459–476.
12. *Roth R., Evans R., Lang A., Kahl G.* Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures revisited: the White Bear version // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 12063–12078.
13. *Weeks D. J., Chandler D., Andersen H. C.* Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 12. P. 5237–5247.
14. *Bol W.* Monte Carlo simulations of fluid systems of waterlike molecules // Mol. Phys. 1982. V. 45. N 3. P. 605–616.
15. *Zubkov V. V., Komarov P. V.* Structure simulation of ultrathin dichloromethane layer on a solid substrate by density functional theory and molecular dynamics simulations // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. N 074705 (8).