Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 3, с. 153 – 158 © 2012 г. 10 февраля

Аномальная температурная зависимость диффузии в кристаллах во внешних периодических полях

И. Г. Марченко[+1)], *И. И. Марченко*[*]

[+]*Харьковский физико-технический институт, 61108 Харьков, Украина*

[*]*Харьковский политехнический институт, 61007 Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 21 октября 2011 г.

После переработки 8 декабря 2012 г.

В работе методами компьютерного моделирования исследованы особенности диффузии частиц, находящихся под действием внешней периодической силы, в кристаллической решетке. Показано, что с изменением температуры их коэффициенты диффузии ведут себя аномальным образом. В некоторых температурных интервалах диффузия может возрастать с понижением температуры. Расположение и ширина этих интервалов зависят от частоты внешнего поля. Установлено, что величина коэффициента диффузии под действием внешнего периодического поля может возрастать более чем на девять порядков по сравнению с обычной диффузией при той же температуре. Проанализированы физические причины такой аномалии.

В последние годы объектом пристального внимания исследователей являлось движение частиц в пространственных периодических потенциалах под действием внешней силы [1–4]. Ранее было показано, что в системах, характеризующихся низким уровнем диссипации энергии, возможно возникновение особых режимов диффузии – так называемой субдиффузии, супердиффузии и гипердиффузии [5, 6].

Обычная диффузия характеризуется линейной зависимостью среднеквадратичного отклонения координат частиц x от времени t. В случае реализации особых режимов диффузии эта зависимость изменяется:

$$\langle x^2 \rangle \sim t^n. \tag{1}$$

При $n < 1$ говорят о субдиффузии, при $1 < n < 2$ – о супердиффузии, а при $n > 2$ – о гипердиффузии [7].

Эти аномальные режимы наблюдаются только в некотором временном интервале, определяемом температурой и свойствами системы. По прошествии некоторого времени устанавливается стационарное состояние и пространственная дисперсия в распределении частиц описывается стандартным выражением: $\langle x^2 \rangle \sim t$. Однако ограничение процессов транспорта частиц во времени может приводить к тому, что движение будет происходить в условиях сильной неравновесности, характеризующейся аномальными режимами диффузии [8]. Воздействуя на систему периодическим полем, можно "законсервировать" особые режимы диффузии.

В предыдущих исследованиях основное внимание было направлено на условия возникновения направленного движения частиц под действием внешней силы [9]. В то же время температурная зависимость диффузии исследована мало, хотя с практической точки зрения она представляет огромный интерес. Именно по температурной зависимости диффузии обычно судят о физических механизмах миграции дефектов и атомов [10].

Вероятность диффузионного скачка атомов или дефектов в физике твердого тела традиционно описывается арениусовской зависимостью [10, 11], которая хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами. Сам элементарный акт диффузии обычно рассматривают как преодоление частицей активационного барьера. Вероятность такого события определяется правилом Крамерса [12], которое связывает диффузию с вероятностью преодоления активационного барьера U:

$$D = D_0 \exp(-U/kT). \tag{2}$$

Полученное выражение для коэффициентов диффузии основано на ряде упрощающих теоретических предположений. Однако учет сложной динамики частицы в потенциальном рельефе может приводить к другим температурным зависимостям [13]. В то же время если не изменяется сам физический механизм диффузии, то она всегда возрастает с повышением температуры. Это соответствует нашим интуитивным представлениям о том, что скорость "перемешивания" материала повышается с ростом температуры. В данной работе мы покажем, что при воздействии на систему периодического во времени внешнего

1)e-mail: march@kipt.kharkov.ua

поля диффузия частиц в кристаллических структурах может уменьшаться с увеличением температуры.

Несмотря на успехи, достигнутые в описании процессов диффузии [5], сложно получить аналитические решения для процессов Леви. В этом случае часто используется метод компьютерного моделирования, позволяющий исследовать поведение сложных нелинейных динамических систем [1–5, 7–9].

Целью данной работы было исследование методами компьютерного моделирования температурных особенностей диффузии частиц в кристаллической решетке, находящихся под действием внешнего периодического поля.

В работе исследован случай одномерной диффузии. Однако полученные результаты могут быть обобщены на случай поверхностной и объемной диффузии.

В дальнейшем под частицей мы будем понимать атом, кластер или дефект решетки, который может двигаться в периодическом потенциале. Потенциальная энергия частицы в кристалле определяется его симметрией и атомным составом.

Движение частицы на одномерной решетке под действием внешней силы F_t описывалось уравнением Ланжевена [2]:

$$m\,\ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}U(x) - \gamma\,\dot{x} + F_t(t) + \xi(t), \tag{3}$$

где t – время, x – координата частицы в одномерной решетке, m – ее масса, γ – коэффициент трения. Точка сверху означает дифференцирование по времени. Термические флуктуации $\xi(t)$ представляли собой некоррелированный белый шум. Для них выполнялось соотношение

$$\langle \xi(t)\xi(t')\rangle = 2m\gamma kT\delta(t-t'). \tag{4}$$

В простейшем случае одноатомного материала потенциальная энергия частицы в поле кристаллической решетки U может быть записана как $U = -\frac{U_0}{2}\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$, где a – постоянная решетки, а U_0 – высота потенциального барьера [9].

На движущуюся частицу со стороны решетки действует сила $F = -\frac{\partial U}{\partial x} = F_{cr}\sin\left(\frac{2\pi}{a}r\right)$. Величину $F_{cr} = \frac{\pi}{a}U_0$, как это принято [1], будем в дальнейшем называть критической силой. Периодическое во времени внешнее поле описывалось следующим выражением:

$$F_t(t) = F_0\sin(\omega t), \tag{5}$$

где ω – угловая частота внешней силы, а F_0 – ее амплитуда.

Уравнения движения решались численно с шагом по времени $\Delta t \approx 1$ фмтс. Статистическое усреднение проводилось по ансамблю с количеством частиц $N = 4\cdot 10^4$. Для верификации модели отдельные расчеты проводились с $N = 4\cdot 10^6$. Начальные условия задавались следующим образом. Частица помещалась в начале координат и ей случайным образом сообщалась скорость, имеющая максвелловское распределение по температуре. Затем проводилась термализация системы в течение 10^4 временных шагов. После этого частица с приобретенной скоростью перемещалась в первую элементарную ячейку.

При анализе результатов моделирования удобно перейти к безразмерным величинам – времени t', расстоянию x' и температуре T' [5]:

$$t' = t\frac{1}{a}\sqrt{\frac{U_0}{m}};\quad x' = \frac{x}{a};\quad T' = \frac{kT}{U_0}. \tag{6}$$

Безразмерный коэффициент трения будет равен

$$\gamma' = \frac{\gamma a}{(mU_0)^{1/2}}. \tag{7}$$

В качестве мигрирующей частицы был выбран атом водорода. Величина активационного барьера составляла 8 мэВ, что типично для диффузии атомов по плотноупакованным плоскостям металлов с кубической структурой, а также диффузии водорода в объеме материала [14]. Постоянная решетки a была равна 2 Å. Безразмерный коэффициент трения $\gamma' = 0.2$, что близко по значению к величине, наблюдавшейся в экспериментах по изучению диффузии водорода на поверхности платины [15].

Из найденного численного решения можно получить решение для частиц другого сорта путем преобразований масштабирования [5]. Это позволяет расширить потенциальный набор физических систем, в которых может наблюдаться аномальная диффузия.

Коэффициент диффузии вычислялся традиционным образом:

$$D = \lim_{t\to\infty} D(t) = \lim_{t\to\infty}\frac{\left\langle \left(x - \langle x\rangle\right)^2\right\rangle}{2t}, \tag{8}$$

где угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю.

Под действием постоянной силы ($\omega = 0$) в зависимости от соотношения между величинами F и F_{cr} реализуются различные режимы движения частиц. Они представлены на рис. 1a. Приведенные результаты коррелируют с данными, полученными ранее другими авторами [9]. На графике по оси абсцисс в логарифмическом масштабе приведены безразмерные величины среднеквадратичных смещений $(\sigma')^2 = \left\langle \left(x'(t) - \langle x'(t)\rangle\right)^2 \right\rangle$.

Первый график отвечает случаю, когда внешняя сила отсутствует ($F = 0$). При этом движение частиц происходит только под действием термических флуктуаций. Из рисунка видно, что имеется линейная зависимость среднеквадратичных смещений от времени, $\sigma^2 \sim t$, что соответствует обычной диффузии [12]. Увеличение силы (кривая *2*) приводит к появлению короткого участка баллистической диффузии, характеризуемого зависимостью $\sigma^2 \sim t^2$. Этот переходной режим диффузии наблюдается только на малых временах ($t/\Delta t < 5 \cdot 10^3$). При дальнейшем росте силы (кривая *3*) возникает участок гипердиффузии, характеризуемый кубической зависимостью σ^2 от времени. Однако на больших временах ($t/\Delta t > 10^6$) среднеквадратичные смещения по-прежнему зависят от времени линейно. Последующее увеличение внешней силы (кривая *4*) приводит к появлению нового типа движения частиц, характеризующегося очень слабой зависимостью σ^2 от времени (так называемый бездисперсионный транспорт [9]). Этот тип движения возникает после фазы гипердиффузии и носит ограниченный во времени характер. Это хорошо видно из поведения кривой *5* на рис. 1a. При $t/\Delta t > 10^4$ величина $\sigma^2 \sim t$. Когда значение силы превышает критическое (кривая *6*), переходные режимы практически нивелируются и, как и в случае отсутствия внешней силы, диффузия снова описывается линейной зависимостью σ^2 от времени. Как видно из графиков, кривая *6* параллельна кривой *1* при $t/\Delta t > 5 \cdot 10^3$, однако сдвинута относительно нее более чем на два порядка величины по оси ординат.

Области существования аномальных режимов диффузии изменяются с температурой. На рис. 1b приведены зависимости σ^2 от времени для различных температур при фиксированной внешней силе $F = 0.15F_{cr}$. Как видно из графиков, уменьшение температуры приводит к увеличению интервала существования гипердиффузии. Это вызвано тем, что повышение температуры вызывает ускоренную релаксацию системы в состояние равновесия.

Как известно, существование режима гипердиффузии возможно лишь при ускоренном движении ансамбля частиц [6]. В данном исследовании он связан с переходом части частиц из связанного состояния в режим свободного движения в вязкой среде. Под действием внешней силы с течением времени в системе возникают две "популяции" частиц: частицы, связанные с узлами решетки, и свободно движущиеся в вязкой среде. Распределение частиц $N(V)$ по

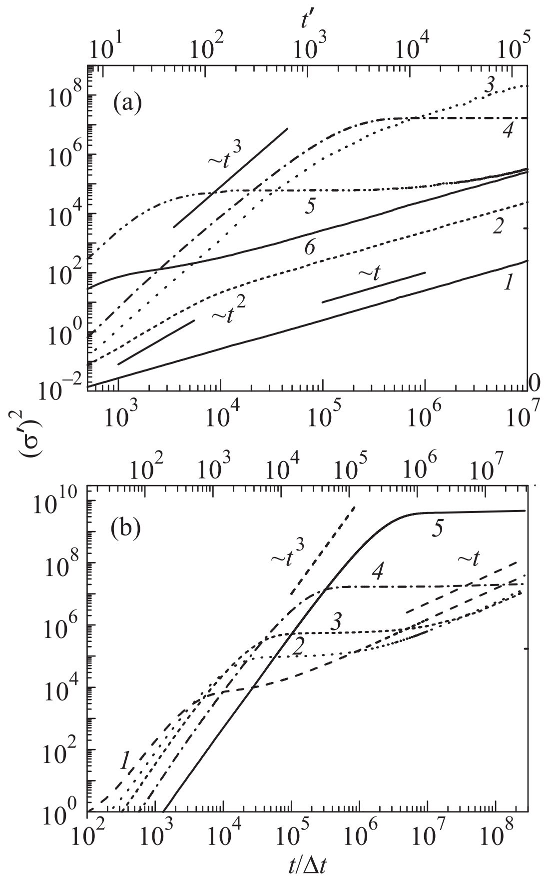

Рис. 1. Зависимости среднеквадратичного смещения частицы от времени. (a) – Для различных величин постоянно действующей силы F и постоянной температуры $T = 120$ K ($T' \approx 0.13$): $F = 0$ (*1*), $0.05F_{cr}$ (*2*), $0.09F_{cr}$ (*3*), $0.15F_{cr}$ (*4*), $0.7F_{cr}$ (*5*), $1.0F_{cr}$ (*6*). Отрезками сплошной линии нанесены зависимости $\sim t$, $\sim t^2$ и $\sim t^3$. (b) – Для различных температур и постоянно действующей силы $F = 0.15F_{cr}$: *1* – $T = 80$ K ($T' \approx 0.09$), *2* – 120 K (0.13), *3* – 180 K (0.19), *4* – 240 K (0.26), *5* – 480 K (0.52)

скоростям V в такой системе характеризуется бимодальностью. Первый максимум функции распределения наблюдается при $V = 0$, а второй – при $V = F/\gamma$. Ширина распределения около максимумов $\sim (kT)^{1/2}$. Перекрытие функций $N(V)$, соответствующих свободно движущимся и связанными с решеткой частицам, приводит к интенсификации процессов релаксации и, соответственно, к уменьшению интервала гипердиффузии. Таким образом, уменьшение температуры способствует расширению интервала гипердиффузии $\Phi_{\rm hpr}$. При установлении стационарного распределения $N(V)$ режим гипердиффузии прекращается и частицы движутся в решетке с постоянной средней скоростью.

Длительность следующего за гипердиффузией интервала субдиффузии $\Phi_{\rm sub}$ зависит от времени $\Phi_{\rm hpr}$

и связана с установлением равновесного характера функции распределения частиц по координатам [7]. Как видно из рис. 1b, чем более затянута фаза гипердиффузии, тем большее значение имеет величина $\Phi_{\rm sub}$.

Воздействие на частицы внешнего периодического во времени поля приводит к тому, что их движение происходит в ограниченном интервале времени. Вследствие этого в зависимости от параметров системы за время одного колебания в принципе могли бы реализовываться только аномальные режимы диффузии. Это может приводить к изменению функциональной зависимости $\sigma^2(t)$ на больших временах.

На рис. 2 приведены графики изменения во времени коэффициентов $D(t)$ для различных частот приложенного внешнего поля. В подписях к рисунку указаны как значения угловой частоты ω' в безразмерных единицах, так и частота внешнего поля ν в Гц. Как видно из рисунка, на больших временах коэффициенты $D(t)$ выходят на насыщение. Это свидетельствует о традиционной диффузии, характеризующейся линейной зависимостью среднеквадратичных смещений от времени. В то же время величина коэффициента диффузии существенно зависит от частоты внешнего поля.

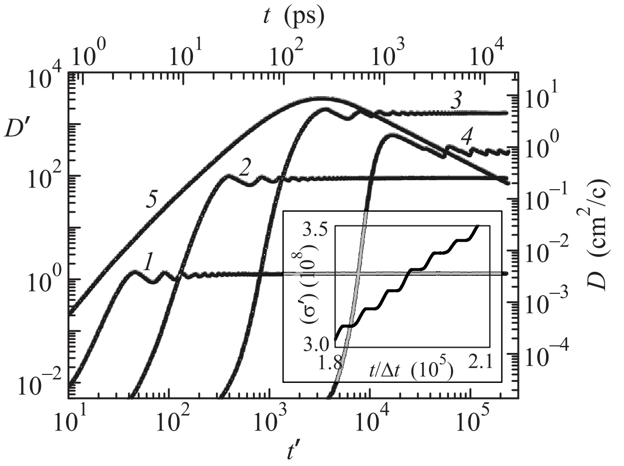

Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии $D(t)$ от времени для различных частот ω' при температуре $T = 120$ K ($T' = 0.13$): *1* – $\omega' = 7.1\cdot10^{-2}$ ($\nu = 156$ ГГц), *2* – $7.1\cdot10^{-3}$ (15.6 ГГц); *3* – $7.1\cdot10^{-4}$ (1.56 ГГц); *4* – $7.1\cdot10^{-5}$ (156 МГц); *5* – 0 (постоянная сила). Амплитуда периодической силы $F_0 = 0.15F_{cr}$. На врезке показано поведение величины σ^2, соответствующее кривой 3 на установившейся стадии диффузии

Грубая оценка полученных результатов показывает, что для данной частоты установившийся коэффициент диффузии приблизительно равен значению $D(t)$, наблюдаемому при действии постоянной силы ($\nu = 0$) в момент времени, равный одному периоду колебания внешнего поля Θ. Установившийся коэффициент диффузии D_ν сначала возрастает с увеличением частоты, а затем, следуя кривой *5*, уменьшается. Такое нелинейное поведение коэффициента диффузии может варьироваться с изменением температуры.

На врезке в правом нижнем углу показано изменение величины σ^2 на установившемся режиме диффузии для частоты $\omega' = 10^{-4}$. Видно, что при глобальной линейной зависимости $\sigma^2 \sim t$ поведение среднеквадратичных смещений представляет собой периодически повторяющееся во времени чередование фаз гипер- и субдиффузии. На рис. 3 показано изменение функции распределения по скоростям в течение периода Θ для температуры $T = 360$ K. Как видно из рисунка, за этот период происходит перераспределение частиц по популяциям свободно движущихся и связанных частиц. Таким образом, диффузия постоянно происходит в существенно неравновесных условиях. Увеличение температуры приводит к изменению условий релаксации системы к стационарному состоянию.

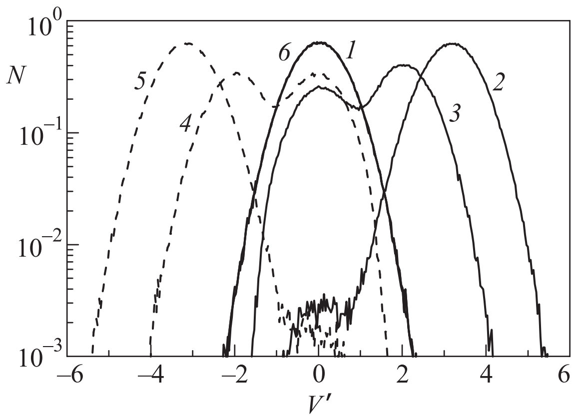

Рис. 3. Изменение функции распределения по скоростям в течение одного периода колебания внешнего поля при $T = 360$ K ($T' = 0.39$) и $\omega' = 7.1\cdot10^{-4}$: *1* – $t = 0.0\Theta$, *2* – 0.2Θ, *3* – 0.4Θ, *4* – 0.6Θ, *5* – 0.8Θ, *6* – 1.0Θ

На рис. 4 приведены зависимости $D(t)$ для различных температур при фиксированной частоте внешнего поля $\omega' = 7.1\cdot10^{-3}$. Как видно из рисунка, от температуры $T' = 0.07$ до температуры $T' = 0.26$ коэффициент диффузии D_ν возрастает. При дальнейшем росте температуры величина D_ν уменьшается. Такое необычное поведение диффузии частиц в кристаллической решетке под действием внешнего периодического поля показывает, что на темпера-

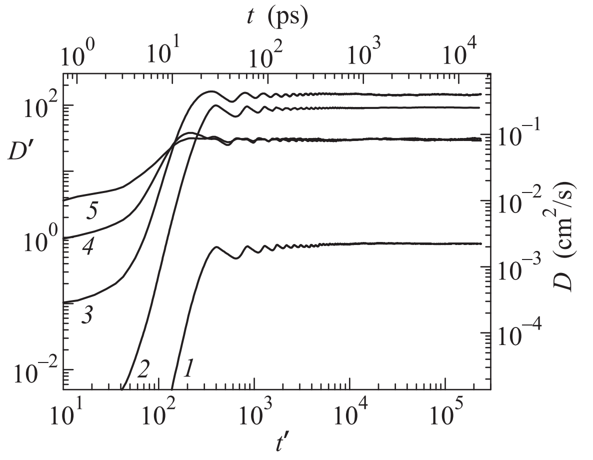

Рис. 4. Зависимости коэффициента $D(t)$ от времени для различных температур: *1* – $T = 65\,\mathrm{K}$ ($T' = 0.07$), *2* – 120 K (0.13), *3* – 240 K (0.26), *4* – 480 K (0.53), *5* – 960 K (1.04). Амплитуда периодической силы $F_0 = 0.15F_{cr}$, частота $\omega' = 7.1 \cdot 10^{-3}$ ($\nu = 15.6$ ГГц)

турных зависимостях диффузии возможно появление аномальных областей, в которых коэффициент диффузии может возрастать с понижением температуры.

На рис. 5 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии D_ν для различных частот

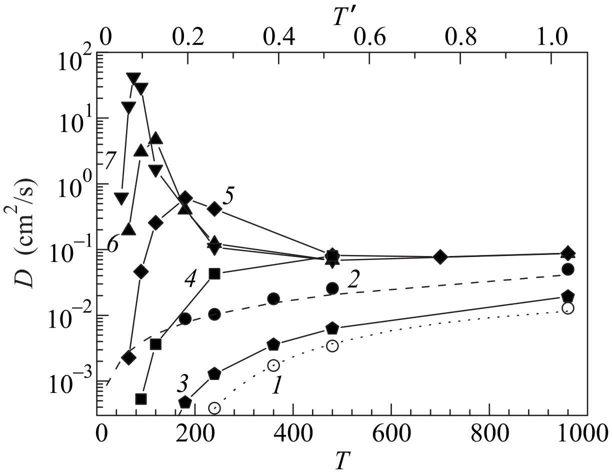

Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента диффузии $D(\nu)$ для различных частот ν внешнего поля: *1* – в отсутствие внешней силы, 2–7 – амплитуда периодической силы $F_0 = 0.15F_{cr}$, *2* – $\omega' = 0$ ($\nu = 0$), *3* – $7.1 \cdot 10^{-1}$ (1.56 ТГц), *4* – $7.1 \cdot 10^{-2}$ (156 ГГц), *5* – $7.1 \cdot 10^{-3}$ (15.6 ГГц), *6* – $7.1 \cdot 10^{-4}$ (1.56 ГГц), *7* – $7.1 \cdot 10^{-5}$ (156 МГц)

внешнего поля. Круглыми маркерами (кривая *1*) показаны значения коэффициента диффузии в отсутствие внешней силы. Пунктиром показана арениусовская зависимость. Как следует из графика, в отсутствие внешней силы диффузия описывается обычной экспоненциальной зависимостью от температуры. Круглыми маркерами (кривая *2*) нанесены значения коэффициента диффузии при действии на частицу постоянной силы $F_0 = 0.15F_{cr}$ ($\nu = 0$). Температурное поведение диффузии в этом случае хорошо аппроксимируется зависимостью $D \sim T$ для движения броуновской частицы в вязкой среде, которая на графике приведена штриховой линией. Из поведения кривых *3*–*7* видно, что температурные зависимости коэффициентов диффузии претерпевают существенные изменения с уменьшением частоты внешнего поля. В области высоких частот (кривые *3*–*4*) диффузия с ростом температуры усиливается. Такое же традиционное поведение наблюдается для очень низких частот (кривая *2*). В промежуточном интервале частот коэффициент диффузии зависит от температуры неравномерно. Так, понижение частоты до значения $\omega' = 7.1 \cdot 10^{-3}$ (кривая *5*) приводит к появлению максимума в температурной зависимости коэффициента диффузии при $T' \approx 0.2$. Такое аномальное поведение коэффициента диффузии, когда с уменьшением температуры наблюдается увеличение диффузии, усиливается с понижением частоты. Дальнейшее уменьшение частоты вызывает возрастание максимума коэффициента диффузии на порядок. При этом происходит его сдвиг в область более низких температур. При понижении частоты до $\omega' = 7.1 \cdot 10^{-4}$ максимум возрастает по величине еще более чем на порядок. Максимальное значение коэффициента диффузии при данной частоте более чем на девять порядков превышает коэффициент термически активируемой диффузии в отсутствие внешних сил. Такое существенное повышение диффузии под действием внешней периодической силы может иметь важное практическое значение. Вместе с тем, как видно из рисунка, возрастание диффузии имеет место в достаточно узком температурном интервале.

Как было показано ранее [7], возникновение режимов гипердиффузии под действием постоянной силы связано с повышением динамической температуры $T_d \sim \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle$ частиц при эволюции системы к равновесию. Приложение внешнего периодического поля приводит к тому, что частицы постоянно находятся в неравновесном состоянии и усредненная по времени величина $\langle T_d(t) \rangle$ существенно превосходит равновесную температуру T. Это является основной физической причиной существенного возрастания диффузии под действием внешнего периодического поля. В то же время нетривиальное поведение температурной зависимости диффузии определяется соотношением между тремя основными временами, характеризующими систему: периодом внешних колебаний Θ, $\Phi_{\rm hpr}$ и $\Phi_{\rm sub}$. Последние две величины взаимосвязаны и зависят от температуры и характеристик системы. Как видно из рис. 1b, уменьшение температуры приводит к продлению интервала неравновесности системы. При $\Theta \to \Phi_{\rm hpr}(T)$ диффузия будет усиливаться. В то же время для малых Θ, когда система находится в режиме гипердиффузии, бо́льшей температуре соответствует бо́льшая величина коэффициента диффузии. При этом, как видно из рис. 1b, такое увеличение нелинейно с температурой, что связано с изменением вероятности для частиц покинуть потенциальную яму и перейти в режим свободного движения в вязкой среде. В результате при значениях $\Theta < \Phi_{\rm hpr}$ с уменьшением температуры коэффициент диффузии будет стремиться к обычному коэффициенту диффузии в кристаллической решетке, так как в этом случае не успевает сформироваться ансамбля свободно движущихся частиц. При значениях $\Theta > \Phi_{\rm sub}$ устанавливается равновесный характер функции распределения как по скоростям, так и по координатам частиц. Поэтому в случае малого трения D будет стремиться к значению коэффициента диффузии свободно движущихся частиц в вязкой среде при $\Theta \to \infty$. При конечных значениях Θ величина D будет зависеть от соотношения между $\Phi_{\rm hpr}$ и $\Phi_{\rm sub}$ на периоде колебания внешнего поля.

Естественным ограничением корректности вышеприведенных расчетов является уменьшение абсолютной температуры T ниже температур Эйнштейна (T_E) или Дебая (T_D). При столь низких температурах необходимо проводить расчеты с учетом квантовой статистики.

Полученные теоретические результаты имеют большое значение прежде всего для физики твердого тела. Они могут быть экспериментально проверены. В настоящее время существуют экспериментальные данные об аномальном характере диффузии кластеров по поверхности твердого тела [16]. Поэтому планируемые эксперименты могут быть проведены в первую очередь на таких системах.

В случае экспериментального подтверждения проведенное исследование откроет новые возможности для изменения подвижности атомов и кластеров, точечных, линейных и других дефектов кристаллической решетки в определенных типах твердых тел без изменения температуры матрицы. Это важно для развития новых методов изменения свойств материалов, чувствительных к термическому воздействию. К возможным применениям разрабатываемых методик можно отнести стимулирование усиленного выхода водорода из аккумулирующих элементов для водородной энергетики, отжиг радиационных дефектов в облученных кристаллах и т.п.

Таким образом, в работе рассмотрены особенности диффузионных процессов, протекающих в кристаллах под воздействием внешнего периодического поля. Показано, что наложение поля приводит к аномальной температурной зависимости диффузии частиц. Диффузия может усиливаться с понижением температуры. Такое необычное поведение нелинейным образом зависит от частоты внешнего поля.

1. J. M. Sancho and A. M. Lacasta, Eur. Phys. J. Special Topics **187** 49 (2010).
2. K. Lindenberg, A. M. Lacasta, J. M. Sancho, and A. H. Romero, New Journal of Physics **7**, 29 (2005).
3. A. M. Lacasta, J. M. Sancho, A. H. Romero, and K. Lindenberg, Phys. Rev. Lett. **94**, 160601 (2005).
4. D. Speer, R. Eichhorn, and P. Reimann, Phys. Rev. Lett. **102** 124101 (2009).
5. H. Risken, *The Fokker-Planck Equation and Methods of Solution and Applications*, Springer, 1989, 485 p.
6. Л. М. Зеленый, А. В. Милованов, УФН **174**(8), 809 (2004).
7. P. Siegle, I. Goychuk, and P. Hanggi, Phys. Rev. Lett. **105**, 100602 (2010).
8. И. Г. Марченко, И. И. Марченко, Вестник Харьковского национального университета **955**, 90 (2011).
9. K. Lindenberg, J. M. Sancho, A. M. Lacasta, and I. M. Sokolov, Phys. Rev. Lett. **98**, 020602 (2007).
10. Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*, М.: Металлургия, 1974, 280 с.
11. Дж. Маннинг, *Кинетика диффузии атомов в кристаллах*, М.: Мир, 1971, 277 с.
12. P. Hanggi, P. Talkner, and M. Borkovec, Rev. Mod. Phys. **62**, 251 (1990).
13. A. M. Lacasta, J. M. Sancho, A. H. Romero et al., Phys. Rev. E **70**, 051104 (2004).
14. D. E. Jiang and E. A. Carter, Phys. Rev. B **70**, 064102 (2004).
15. C. Z. Zheng, C. K. Yeung, M. M. T. Loy, and X. Xiao, Phys. Rev. Let. **97**, 166101 (2006).
16. V. N. Antonov, J. S. Palmer, P. S. Waggoner et al., Phys. Rev. B **70**, 045406 (2004).