Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 7, с. 527 – 533 © 2015 г. 10 апреля

Структура и атомные колебания в биметаллических кластерах $Ni_{13-n}Al_n$

Г. Г. Русина[1)], *С. Д. Борисова, Е. В. Чулков*[+*]

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия

Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

[+]*С.-Петербургский государственный университет, 198504 С.-Петербург, Россия*

[*]*CFM-MPC, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Departamento de Física de Materiales, UPV/EHU, E-20080 San Sebastián, Spain*

Поступила в редакцию 16 декабря 2014 г.

После переработки 25 февраля 2015 г.

С использованием EAM (embedded atom method) потенциалов рассчитаны энергия связи, равновесная геометрия и частоты колебаний в биметаллических кластерах $Ni_{13-n}Al_n$ ($n = 0{-}13$). Показано, что для моноатомных и биметаллических кластеров наиболее стабильной является структура икосаэдра. Выявлена тенденция атомов Al сегрегировать на поверхности кластера, что согласуется с экспериментальными данными. Расчеты атомных колебаний показали немонотонную зависимость минимальной и максимальной частот колебаний атомов кластера от его состава, а также связь их экстремальных значений с наиболее устойчивой атомной конфигурацией. Увеличение числа атомов Al приводит к сдвигу частотного спектра и существенному перераспределению локализации колебаний на атомах кластера.

DOI: 10.7868/S0370274X15070115

Интерес к уникальным физико-химическим свойствам биметаллических кластеров непрерывно растет, что отражается в резком увеличении публикаций по данной тематике (см. обзор [1] и ссылки в нем). Это связано с неограниченными возможностями вариаций не только размеров и структуры кластеров, но и их состава. Неизменно высокий интерес вызывают кластеры, в состав которых входят переходные металлы, в частности кластеры алюминидов переходных металлов [2–8]. Это связано с возможностью их широкого технологического применения (катализ, оптоэлектроника и т.д.) [9–11]. Также привлекают внимание биметаллические кластеры, обладающие икосаэдрической геометрией, поскольку на их основе формируются квазикристаллы (QCs) [12, 13]. Как известно, атомная структура QCs определяется наличием кластеров Маккея и Бергмана, формирующихся по оболочечному типу и имеющих икосаэдрическую симметрию [14, 15]. Начальной структурной единицей таких кластеров является 13-ти атомный икосаэдр, состоящий из 12 поверхностных атомов, равноудаленных от центрального атома. Именно к такому типу относятся рассматриваемые в данной работе кластеры $Ni_{13-n}Al_n$.

[1)]e-mail: rusina@ispms.tsc.ru

К настоящему моменту достаточно подробно изучено влияние состава и размера биметаллических кластеров на формирование стабильных структур и их свойства (электронные, оптические, магнитные) [5, 7, 8]. Однако на стабильность кластеров, в том числе и биметаллических, большое влияние оказывает характер атомных колебаний. Несмотря на важное значение данного фактора для стабильности кластеров, эта область физики кластеров остается все еще малоизученной. В силу сложности проведения экспериментальных исследований основными источниками информации на сегодняшний день остаются немногочисленные теоретические данные [16–19].

Целью настоящей работы являются определение равновесных структур биметаллических кластеров при последовательном замещении одного из элементов и исследование характера атомных колебаний в них. Мы представляем равновесные атомные конфигурации кластеров $Ni_{13-n}Al_n$ ($n = 0{-}13$), полученные на основе рассчетов энергии связи, межатомных расстояний, поляризации и частот колебаний. Выбор этих кластеров обусловлен наличием экспериментальных и теоретических данных [4, 5, 7] об их структуре и энергии связи. Кроме того, имеются экспериментальные и расчетные значения энергий связи, равновесных расстояний и частот колебаний для димеров Ni_2, Al_2 и Ni–Al [5–7, 20–27]. Это позволяет провести тестирование используемых межатомных потенциалов и выбрать структурную модель биметаллического кластера для исследования его колебательных свойств.

Оптимизация структуры кластеров проводилась методом молекулярной динамики с использованием скоростной схемы Верлета [28] (временной шаг $h = 1 \cdot 10^{-14}$ с). Устойчивость структуры определялась по минимуму полной энергии кластера, получаемой в рамках EAM (embedded atom method) [29]. Параметры метода подгонялись под экспериментальные значения постоянной решетки, энергии образования вакансии и энергии сублимации чистых элементов. Потенциал взаимодействия Ni–Al использовался в форме, представленной в работе [30]. Частоты колебаний и вектора поляризации рассчитывались из динамической матрицы.

Равновесные значения энергий связи E_b, межатомных расстояний R_e и частот колебаний ω *) для димеров и кластеров $Ni(Al)_{13}$

Кластер	E_b, эВ/атом	R_e, Å	ω, ТГц
Ni_2			
EAM	2.05	2.13	10.6
DFT [20]	1.74	2.10	10.1
DFT [5]	1.77	2.10	–
exp.[21, 22]	1.04	2.20	9.9
Al_2			
EAM	1.85	2.30	11.5
DFT [7]	0.86	2.51	–
DFT [5]	0.96	2.64	–
exp. [24, 23]	0.78	2.70	10.5
Ni–Al			
EAM	1.98	2.20	11.3
DFT [25]	1.68	2.53	7.9
DFT [6]	1.23	2.19	–
DFT [5, 26]	1.65	2.20	8.8
$Ni_{13}(I_h)$			
EAM	3.44	2.36, 2.48	3.2(5), 11.2(3)
DFT [3]	2.76	2,41, 2.53	–
DFT [7]	3.10	2.32, 2.44	–
DFT [27]	3.11	2.38, 2.49	–
$Al_{13}(I_h)$			
EAM	2.83	2.64, 2.77	2.8(5), 10.6(3)
DFT [7]	2.59	2.64, 2.75	–
DFT [3]	2.62	2.72, 2.86	–

*) Показаны минимальные и максимальные частоты; числа в скобках указывают степень вырождения частот.

Для тестирования межатомных потенциалов были рассчитаны равновесные значения энергии связи, межатомного расстояния и частоты колебаний для димеров Al_2, Ni_2, Ni–Al, а также для моноатомных кластеров Ni_{13} и Al_{13}. В таблице приведены результаты нашего EAM-расчета в сравнении с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Наблюдается хорошее согласие межатомных расстояний и частот колебаний. Что касается завышенного значения энергии связи, то это типично для EAM в силу способа учета электронной плотности [29]. Электронный вклад учитывается через параметры структуры (параметр решетки и упругие модули), что позволяет успешно описывать геометрический и динамический вклады в устойчивость наносистем [16, 31]. Как следует из таблицы, электронный вклад имеет существенное значение для кластеров малых размеров. При увеличении размеров кластеров, когда величина координационного фактора возрастает, результаты EAM- и DFT-расчетов хорошо согласуются.

На первом этапе нами была проведена оптимизация геометрии моноатомных кластеров Ni_{13} и Al_{13}. Было установлено, что для обоих элементов наиболее стабильной является геометрия икосаэдра, обладающая минимальным значением полной энергии (см. рис. 1). Энергетическое преимущество икосаэдра перед ближайшей по энергии высокосимметричной геометрией кубооктаэдра составило 0.09 эВ/атом для Ni_{13} и 0.04 эВ/атом для Al_{13}. Этот результат находится в согласии с экспериментом по определению структуры кластеров Ni_{13} и Al_{13} с помощью осаждения N_2, которые формируют связи с атомами Ni и не взаимодействуют с атомами Al [4]. Рассчитанные значения равновесных расстояний и энергии связи для икосаэдрической геометрии находятся в хорошем согласии с *ab initio* расчетами (см. таблицу).

Для кластеров $Ni_{13-n}Al_n$ рассматривались различные варианты расположения атомов Al_n в кластере. При этом геометрия икосаэдра сохранялась. В результате оптимизации были определены конфигурации атомов Al_n, соответствующие минимальным значениям полной энергии кластера. Некоторые равновесные геометрии таких кластеров (с указанием межатомных расстояний) приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, замещение атомов Ni приводит к локальным деформациям геометрии кластера, проявляющимся в изменении межатомных расстояний и его симметрии. Необходимо отметить, что для всех рассмотренных равновесных положений атомов Al атом Ni всегда находится в центре кластера. Выраженная тенденция для атомов Ni занять центр биметаллического кластера обусловлена несколькими факторами. Во-первых, для икосаэдра характер-

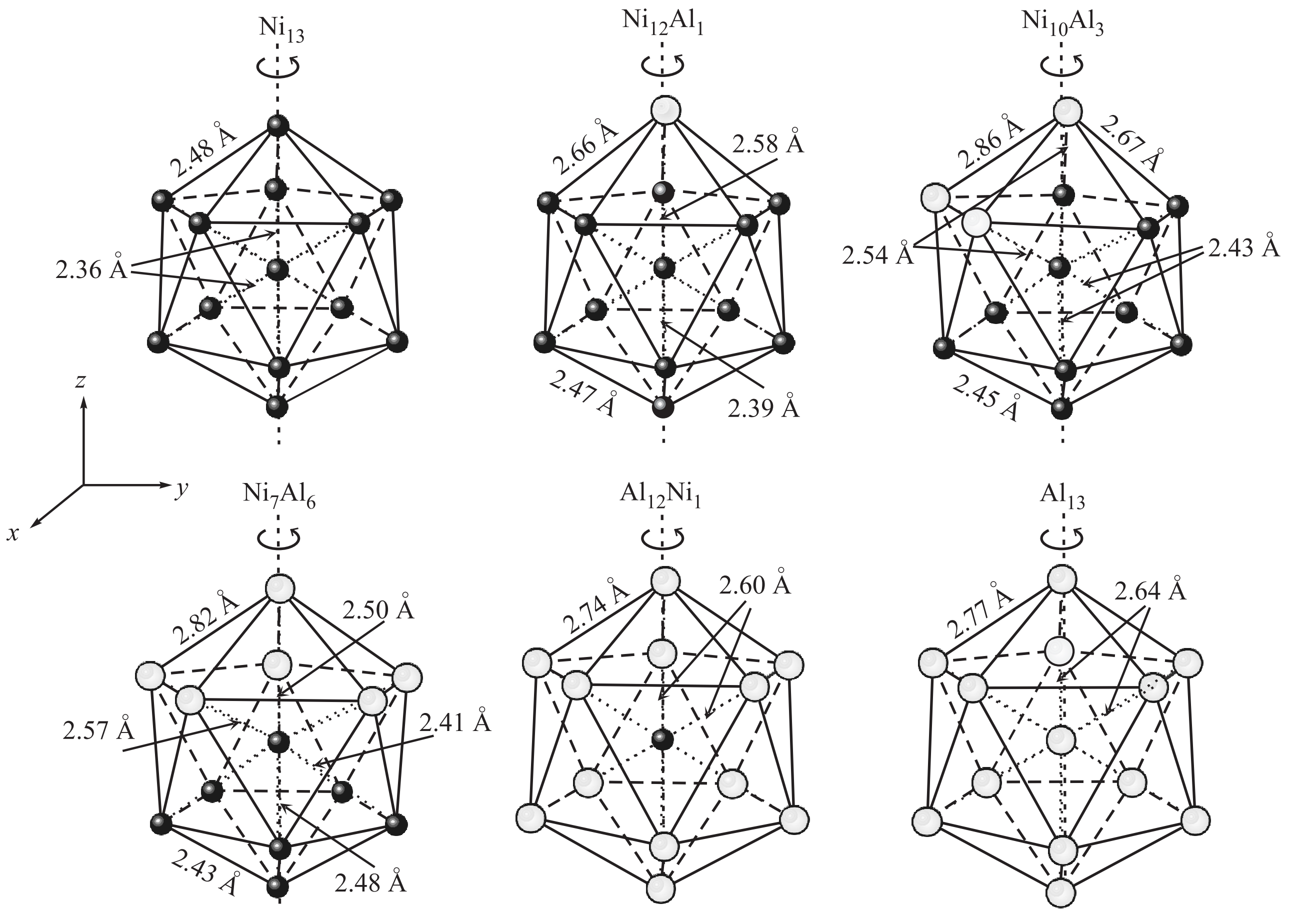

Рис. 1. Оптимизированные геометрии некоторых кластеров $Ni_{13-n}Al_n$ с равновесными значениями межатомных расстояний. Атомы Ni и Al – темные и светлые кружки соответственно

но наличие внутренних напряжений ($\sim 5\,\%$) из-за разницы расстояний между вершинными атомами и между ними и центральным атомом. Поэтому нахождение в центре кластера атома с меньшим атомным радиусом является энергетически более выгодным. Во-вторых, поверхностная энергия Ni ($149\,$мэВ$/$Å^2) значительно выше, чем у Al ($75\,$мэВ$/$Å^2). В результате атомы Ni стремятся занимать позиции с наибольшим координационным числом, т.е. в центре кластера. Это наглядно демонстрируется в кластерах Ni_1Al_{12} и $Ni_{12}Al_1$, для которых оптимизированная геометрия с центральным атомом Ni имеет энергетическое преимущество в 0.08 и 0.173 эВ/атом соответственно. В-третьих, энергия связи Ni–Ni больше энергии связей Al–Al и Ni–Al, что делает структуру с максимальным числом связей Ni–Ni энергетически более выгодной. Такое стремление к сохранению максимального числа связей Ni–Ni показали результаты оптимизации геометрий кластера с $n > 1$. Полученные результаты согласуются с данными эксперимента [4] и теоретического расчета [3]. Влияние обозначенных факторов на формирование устойчивых структур было установлено и в других биметаллических кластерах, например в $Ag_{13-n}Ni_n$ [8], Ni_nCu_m [32].

Одной из наглядных и широко используемых характеристик стабильности кластера с n атомами является функция стабильности $\Delta_2E(n)$ [5, 7]. Она определяется двойной разницей энергии связи кластеров и имеет вид $\Delta_2E_b(n) = 2E_b(n) - E_b(n+1) - E_b(n-1)$. Максимумы этой функции соответствуют наибольшей стабильности кластера с данным n относительно соседних кластеров с количеством атомов $(n-1)$ и $(n+1)$. На рис. 2а приведены рассчитанные значения данного параметра. Ясно прослеживаются немонотонный характер зависимости $\Delta_2E_b(n)$ от концентрации атомов Al и наличие её максимальных значений для $n = 6$ и 12. Эти результаты находятся в соответствии с теоретическими данными о наиболее стабильных атомных конфигурациях других 13-атомных биметаллических кластеров, в состав которых входит Ni [8, 32].

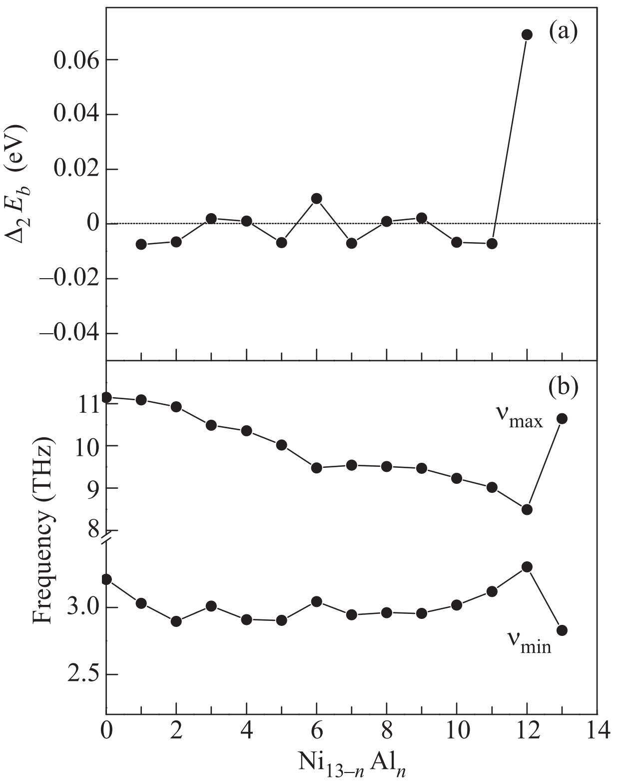

Рис. 2. Зависимости $\Delta_2 E_b$ (a), а также минимальной и максимальной частот колебаний (b) от числа атомов Al в кластерах $Ni_{13-n}Al_n$

Для дополнительной оценки стабильности структуры кластеров был проведен анализ атомных колебаний. В работе [16] на примере моноатомных металлических кластеров продемонстрирована связь минимальной частоты колебаний атомов кластера с их магическими числами. На рис. 2b приведены рассчитанные минимальные и максимальные значения частот колебаний для $Ni_{13-n}Al_n$. Наблюдаются их немонотонная зависимость от числа атомов Al и наличие экстремальных значений частот колебаний для кластеров с $n = 6$ и 12 атомами Al, которые находятся в четкой корреляции с максимальными значениями $\Delta_2 E_b(n)$.

Анализ характера атомных колебаний в кластерах $Ni_{13-n}Al_n$ проводился на основе данных о распределении плотности колебательных состояний на атомах кластера, их поляризации и степени вырождения частот. Локальные плотности колебательных состояний (LDOS) и степень вырождения колебательных частот для наиболее симметричных геометрий приведены на рис. 3a–e. Вектора поляризации определялись в соответствии с направлениями осей X и Y (ось Z направлена вдоль главной оси кластера), представленными на рис. 1. В LDOS для кластеров Ni_{13} и Al_{13} в соответствии с их симметрией (см. рис. 3a и d) наблюдаются 5-, 4- и 3-кратно вырожденные колебания. Кроме того, имеется однократно вырожденное колебание с "дыхательным" характером атомных смещений (рис. 4c). Поскольку характер атомных колебаний в этих кластерах идентичен, ограничимся рассмотрением атомных колебаний в Ni_{13}. В соответствии с рис. 3a имеется несколько выделенных групп колебательных состояний. Низкочастотные колебания определяются смещениями только поверхностных атомов при неподвижном центральном атоме. Низкочастотным 5-кратно вырожденным колебаниям соответствуют симметричные попарные (объединенные осями C_5) синфазные ($XY \gg Z$, 3.2 ТГц) и антифазные ($Z \gg XY$, 4.76 ТГц) смещения атомов кластера, приводящие к искажению пентагонов (рис. 4a). Четырехкратно вырожденные колебания с частотой 4.34 ТГц определяются попарными деформационными антифазными смещениями всех атомов кластера (рис. 4b). При наличии смещений центрального атома частота колебаний возрастает, а общий характер смещений атомов кластера усложняется. Как правило, это совокупность синфазных или антифазных деформационных и антисимметричных смещений. Так, высокочастотное 5-кратно вырожденное колебание (7.15 ТГц) определяется совокупностью противофазных попарных XY-смещений поверхностных атомов и Z-смещений атомов, расположенных на главной оси. "Дыхательная" мода имеет частоту 7.68 ТГц и определяется симметричными синфазными смещениями всех поверхностных атомов кластера относительно его центра масс. Максимальная частота 11.15 ТГц соответствует антисимметричным 3-кратно вырожденным колебаниям кластера с максимальным вкладом от центрального атома (рис. 4d).

Для кластера $Ni_{12}Al_1$ LDOS приведены раздельно для атомов Ni и Al (рис. 3b). Как видно из рисунка, присутствие атома Al снижает степень вырождения и локализации колебаний на атомах Ni, приводя к общему размытию частотного спектра. Наблюдается его сдвиг в область низких частот на 0.3–0.5 ТГц. Низкочастотное колебание атомов Ni с 5-кратным вырождением расщепляется на два 2-кратно вырожденных и одно невырожденное. Колебания с 2-кратным вырождением определяются синфазными $X, Y > Z$-смещениями атомов верхнего и нижнего (относительно центра масс) пентагонов, при статичном и подвижном атоме Al соответственно. Появление однократно вырожденного колебания с частотой 3.44 ТГц обусловлено разницей длин связей Ni–Al и Ni–Ni, а также наличием одной выделенной оси C_5,

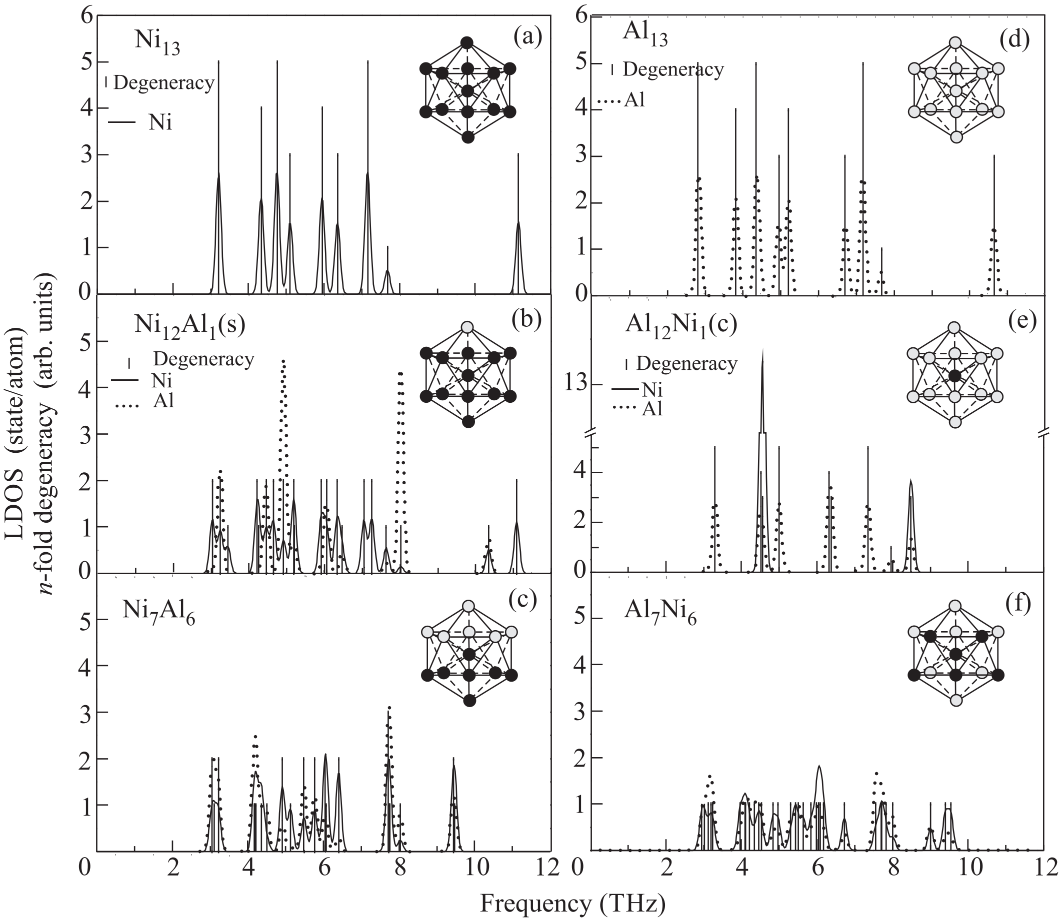

Рис. 3. Локальная плотность колебательных состояний (LDOS) и степень вырождения частот колебаний для кластеров $Ni_{13-n}Al_n$. На вставках показано конфигурационное положение атомов Ni и Al в идеальном (нерелаксированном) кластере соответствующего состава

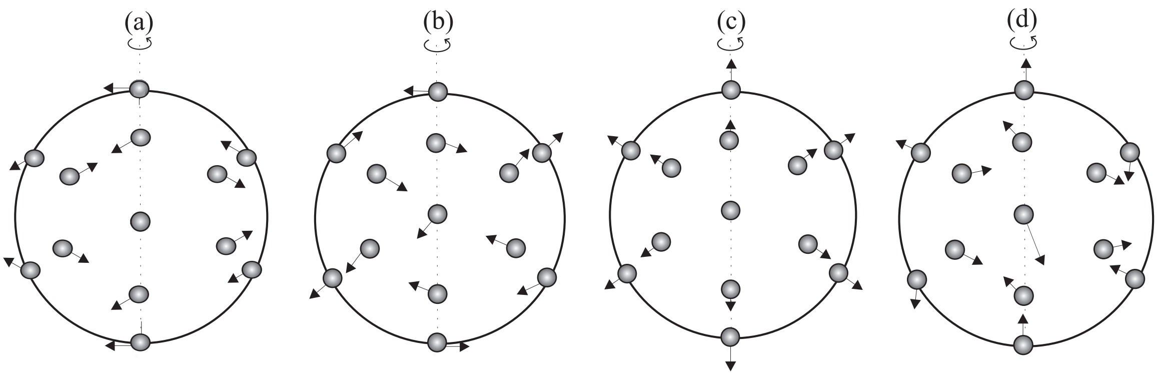

Рис. 4. Основные типы смещений для 13-атомных кластеров икосаэдрической геометрии: симметричные (H_u, a), деформационные (G_g, b), "дыхательные" (A_g, c), антисимметричные (T_{1u}, d)

совпадающей с главной осью кластера. Это приводит к поворотным антифазным XY-смещениям атомов никеля в верхней и нижней пентагональных плоскостях. Колебание с максимальной частотой расщепляется на одно- и двукратно-вырожденные независимые колебания. При 10.34 ТГц это совокупность антисимметричных Z-колебаний атомов Ni и Al, лежащих на выделенной оси, и деформационных $XY > Z$-колебаний всех остальных атомов Ni. Колебательное состояние с частотой 11.08 ТГц полностью локализовано на атомах никеля и сохраняет поляризацию, как в Ni_{13}. В LDOS для $Ni_{12}Al_1$ имеется два пика, соответствующих локализованным на атоме Al Z-колебаниям, превышающим в 2.5 раза аналогичные колебания атомов Ni. Первый пик (4.91 ТГц) определяется антисимметричными колебаниями атома Al и ближайших атомов Ni. Второй пик соответствует вкладу колебаний атома Al в "дыхательную" моду кластера, повышающих ее частоту до 8.02 ТГц. Кроме того, при 7.63 ТГц появляется дополнительное колебательное состояние, определяемое совокупностью антисимметричных и деформационных смещений всех атомов кластера.

Для равновесной конфигурации атомов Al в кластере Ni_7Al_6 (см. рис. 1) также имеется выделенная ось C_5, совпадающая с главной осью кластера. Наличие этой оси, симметричное (относительно центра масс) расположение атомов Ni и Al, а также большее значение энергии связи Ni–Ni приводят к появлению поворотной моды с частотой 3.11 ТГц. Эта мода определяется антифазными XY-смещениями атомов алюминия и никеля в верхней и нижней пентагональных плоскостях соответственно. Кроме того, в LDOS (рис. 3c) обращает на себя внимание еще большая локализация частотного спектра: значения минимальных частот возрастают, а максимальных – снижаются (см. рис. 2b). При этом в низкочастотных $XY \gg Z$-колебаниях преобладает вклад атомов Al, а в высокочастотных $Z \gg XY$-колебаниях – вклад атомов Ni. В центральной области спектра значения плотности и локализации колебаний на атомах разного сорта имеют сбалансированный характер. Это свидетельствует о равном вкладе атомов Al и Ni в деформационные и антисимметричные колебания кластера. Отличительной особенностью спектра являются рост локализации совокупных антисимметричных и деформационных колебаний с частотой 7.5 ТГц и значительное снижение локализации "дыхательной" моды, частота которой не изменяется (8.02 ТГц).

На рис. 3e приведена LDOS наиболее симметричного кластера Ni_1Al_{12} с атомом Ni в центре. Выделяются два пика колебательных состояний, локализованных на атоме Ni. Первый пик (4.55 ТГц) определяется антисимметричными $Z > XY$-смещениями всех атомов кластера. При этом величина Z-смещений атома Ni в 5 раз превышает аналогичные смещения атомов Al, расположенных на главной оси кластера. Второй пик (7.97 ТГц) соответствует антисимметричным колебаниям атома Ni и деформационным колебаниям всех атомов Al. Сравнение с LDOS моноатомного кластера Al_{13} (см. рис. 3d) показало, что присутствие одного атома Ni в центре кластера приводит к значительным сдвигам краев колебательного спектра (см. рис. 2b). Минимальная частота возрастает с 2.80 до 3.31 ТГц, а максимальная – снижается с 10.64 до 8.49 ТГц. При этом значение частоты "дыхательной" моды 8.02 ТГц продолжает оставаться неизменным.

Что касается атомных колебаний в кластерах, симметрия которых определяется лишь осью C_2, то для них характерно размытие частотного спектра (при неизменном значении частоты "дыхательной" моды) и значительное снижение степени локализации колебаний. Для всех концентраций атомов Al преобладают смешанные деформационные и антисимметричные XYZ-колебания всех атомов кластера (рис. 3f).

Проведенные в работе исследования равновесных геометрий, частотного спектра и поляризации атомных колебаний в кластерах $Ni_{13-n}Al_n$ позволили выявить энергетически и динамически устойчивые структуры с числом атомов Al $n = 6$ и 12. На устойчивость этих структур оказывают влияние как сохранение максимального числа связей Ni–Ni, так и высокосимметричное конфигурационное положение атомов Al и Ni. Данный результат находится в хорошем согласии с экспериментом и *ab initio* теоретическими расчетами. Кардинальные изменения динамических характеристик моноатомных кластеров Ni_{13} и Al_{13} происходят при замещении одного атома. Введение атома Al приводит к размытию спектра колебаний кластера Ni_{13} и снижению его динамической стабильности. Для кластера Al_{13} введение атома никеля приводит к локализации колебательного спектра и повышению его стабильности. В обоих случаях происходят сдвиги минимальных и максимальных частот колебаний. При этом максимальная частота колебаний всегда определяется преимущественным вкладом колебаний центрального атома Ni. Частота "дыхательной" моды не зависит от концентрации атомов Al и их конфигурационного положения в кластере. Она определяется потенциалом взаимодействия составляющих его элементов и заданной геометрией кластера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 15-02-02717-а и Санкт-Петербургского государственного университета # 11.50.202.2015. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском госуниверситете.

1. R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, Chem. Rev. **108**, 845 (2008).

2. J. Jellinek, E. B. Krissinel, Chem. Phys. Lett. **258**, 283 (1996).
3. M. Calleja, C. Rey, M. M. G. Alemany, and L. J. Callego, Phys. Rev. B **60**, 2020 (1999).
4. E. F. Rexer, J. Jellinek, E. B. Krissinel, E. K. Park, and S. J. Riley, J. Chem. Phys. **117**, 82 (2002).
5. D. R. Belcher, M. W. Radny, and B. V. King, Mat. Transactions **48**, 689 (2007).
6. H. Fengyou, Z. Yongfang, L. Xinying, and L. Fengli, J. Molec. Struct.: Theochem **807**, 153 (2007).
7. M. D. Deshpande, R. Pandey, M. A. Blanco, and A. Khalkar, J. Nano. Res. **12**, 1129 (2010).
8. M. Harb, F. Rabilloud, and D. Simon, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 4246 (2010).
9. J. A. Alonso, Chem. Rev. **100**, 637 (2000).
10. J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, and P. A. Midgley, Acc. Chem. Res. **36**, 20 (2003).
11. J. Zhao and R. H. Xie, Phys. Rev. B **68**, 035401 (2003).
12. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
13. Ю. Х. Векилов, М. А. Черников, УФН **180**(6), 561 (2010) [Yu. Kh. Vekilov and M. A. Chernikov, Uspekhi Fizicheskih Nauk **180**(6), 561 (2010)].
14. A. L. Mackay, Acta Crystallogr. **10**, 254 (1957).
15. G. Bergman, J. L. T. Waugh, and L. Pauling, Acta Crystallogr. **15**, 916 (1962).
16. Г. Г. Русина, С. Д. Борисова, Е. В. Чулков, Ж. физ. химии **87**, 236 (2013) [G. G. Rusina, S. D. Borisova, and E. V. Chulkov, Russian J. Physcal Chemistry **87**, 236 (2013)].
17. P.-H. Tang, T.-M. Wu, T.-W. Yen, S. K. Lai, and P. J. Hsu, J. Chem. Phys. **135**, 094302 (2011).
18. G. Shafai, M. A. Ortigoza, and T. S. Rahman, J. Phys.: Cond. Matt. **24**, 104026 (2012).
19. Ch. Ch. Yang and Y.-W. Mai, Mat. Sci. Eng. R **79**, 1 (2014).
20. M. Castro, C. Jamorski, and D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett. **271**, 133 (1997).
21. E. M. Nour, C. Alfaro-Franco, K. A. Gengerich, and J. Laane, J. Chem. Phys. **86**, 4779 (1987).
22. M. Moskovits and J. E. Hulse, J. Chem. Phys. **66**, 3988 (1977).
23. K. P. Huber and G. Herzberg, Analyt. Chim. Acta **144**, 298 (1982).
24. Z. Fu, G. W. Lemire, G. A. Bishea, and M. D. Morse, J. Chem. Phys. **93**, 8420 (1990).
25. H. Oymak and S. Erkoc, Phys. Rev. A **66**, 033202 (2002).
26. Y. Ouyang, J. Wang, Y. Hou, X. Zhong, Y. Du, and Y. Feng, J. Chem. Phys. **128**, 074305 (2008).
27. I. Önal, A. Sayar, A. Uzun, and S. Ozkar, J. Comp. Theor. Nanosci. **6**, 867 (2009).
28. L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
29. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
30. R. A. Johnson, Phys. Rev. B **39**, 12554 (1989).
31. Г. Г. Русина, Е. В. Чулков, Успехи химии **82**, 483 (2013) [G. G. Rusina and E. V. Chulkov, Russ. Chem. Rev. **82**, 483 (2013)].
32. E. Hristova, Y. Dong, V. G. Grigoryn, and M. Springborg, J. Chem. Phys. A **112**, 7905 (2008).