

# Моделирование термической фрагментации фуллерена $C_{60}$

Л. А. Опен<sup>1)</sup>, А. И. Подливаев

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 апреля 2006 г.

После переработки 5 июня 2006 г.

Методом молекулярной динамики с потенциалом сильной связи исследованы процессы образования и отжига дефектов в фуллерене  $C_{60}$  при  $T = (4000–6000)$  К. Определена температурная зависимость времени жизни кластера до момента фрагментации, которая происходит, как правило, путем отделения димера  $C_2$ . Найдены величины энергии активации  $E_a = (9.2 \pm 0.4)$  эВ и частотного фактора  $A = (8 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$  в формуле Аррениуса для скорости фрагментации. Показано, что фрагментация может иметь место уже после утраты кластером  $C_{60}$  сферической формы. Это должно учитываться при теоретических расчетах  $E_a$ .

PACS: 36.40.Qv, 61.48.+c, 71.15.Pd

Несмотря на интенсивные экспериментальные и теоретические исследования фуллерена  $C_{60}$  [1], до сих пор имеются разногласия относительно некоторых его физико-химических характеристик. В частности, до конца 90-х годов неоднократно отмечалось сильное расхождение теории и эксперимента при определении энергии  $D$ , которая требуется для отрыва димера  $C_2$  от фуллерена  $C_{60}$ . Расчеты, выполненные наиболее точными первопринципными методами, давали величину  $D = (11–12)$  эВ [2] (см. также одну из последних теоретических работ [3]), что в полтора-два раза превышало экспериментальные значения  $D = (5–8)$  эВ, см. ссылки в [4]. Заметим, однако, что теоретически энергия фрагментации (диссоциации) рассчитывалась по формуле

$$D = E(C_{58}) + E(C_2) - E(C_{60}), \quad (1)$$

где  $E(C_n)$  – энергии соответствующих кластеров, тогда как при анализе экспериментальных данных величину  $D$  обычно полагали равной энергии активации  $E_a$  [4], которая входит в формулу Аррениуса для скорости фрагментации

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/k_B T), \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $A$  – частотный фактор с размерностью  $\text{с}^{-1}$ . Здесь следует отметить, что энергия фрагментации  $D$  и энергия активации  $E_a$  имеют, вообще говоря, разный физический смысл и поэтому их сравнение не вполне корректно.

При определении  $E_a$  по формуле (2) обычно делалось предположение, что  $A \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , как и для

большинства кластеров средних размеров. Позднее в серии публикаций [4–7] было показано, что для фуллерена  $C_{60}$  величина  $A$  может быть значительно больше, чем считалось ранее,  $A \sim (10^{19} – 10^{20}) \text{ с}^{-1}$ . Полагая  $A = 5 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$ , авторы [7] заново проанализировали результаты большого количества экспериментов и пришли к выводу, что  $E_a = (10.5 \pm 0.2)$  эВ, где арифметическое среднее и стандартная ошибка рассчитаны по “улучшенным” экспериментальным значениям. Эта новая “исправленная” величина  $E_a$  гораздо лучше согласуется как с теоретической величиной  $D$  [2, 3], так и с более поздними экспериментальными работами [8–13]. Однако при ревизии экспериментов прошлых лет авторы [7] по тем или иным соображениям исключили из своей статистической обработки ряд публикаций, в которых энергия активации  $E_a$  оказалась существенно ниже 10 эВ даже после ее пересчета с другим частотным фактором. Кроме того, выбор величины  $A = 5 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$  в работе [7] (или  $A = 2 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$  и даже  $A = 3.4 \cdot 10^{21} \text{ с}^{-1}$  в последующих публикациях [9, 10, 12]) представляется в какой-то степени искусственным. Это оставляет некоторое чувство неудовлетворенности и напоминает попытку подогнать эксперимент под теорию.

Уместно также отметить следующее обстоятельство. При расчете энергии фрагментации  $D$  фуллерена  $C_{60}$  по формуле (1) предполагалось, что как исходный кластер, так и продукт его диссоциации, кластер  $C_{58}$  находятся в оптимальных (энергетически наиболее выгодных) конфигурациях с минимально возможной при данном количестве атомов углерода в кластере ( $n = 60$  или  $58$ ) энергией  $E(C_n)$ . Это отвечает так называемой “адиабатической диссоциации”. Между тем в условиях реального эксперимента от-

<sup>1)</sup>e-mail: LAOpenov@mephi.ru

рыв димера  $C_2$  может происходить не от идеального фуллерена, а от (по меньшей мере) сильно деформированного за счет внешних воздействий и/или тепловых колебаний кластера  $C_{60}$ . Структура кластера  $C_{58}$ , остающегося после испарения димера  $C_2$ , также может отличаться от наиболее устойчивой (стандартные методы масс-спектрометрии позволяют определить количество атомов в кластере, но не его форму).

Из всего сказанного следует, что большой интерес представляет численное моделирование фрагментации фуллерена  $C_{60}$  в режиме реального времени. Оно позволяет непосредственно определить температурную зависимость времени жизни кластера

$$\tau(T) = 1/k(T) \quad (3)$$

и найти величины  $A$  и  $E_0$  по формуле (2) без каких-либо дополнительных предположений. Результаты моделирования динамики фуллерена  $C_{60}$  при высокой температуре ранее были представлены в ряде работ. При этом, однако, основное внимание уделялось не определению температурной зависимости  $\tau$ , а изучению “фазовых превращений” при нагреве кластера [14–16] или механизму отделения от него димера  $C_2$  [17–19]. В настоящей работе изучены все этапы фрагментации фуллерена  $C_{60}$ , начиная от образования дефектных изомеров и заканчивая отделением димера  $C_2$ . Использован метод молекулярной динамики с потенциалом сильной связи [20], который является многочастичным и дает возможность определить вклад электронной подсистемы в полную энергию более точно, чем при использовании простых эмпирических потенциалов. Этот потенциал не требует таких больших затрат компьютерных ресурсов, как *ab initio* подходы, в результате чего удастся проследить эволюцию фуллерена  $C_{60}$  в течение  $t \approx 20$  нс (тогда как при расчетах из первых принципов обычно  $t \lesssim 0.1$  нс). В то же время для длин связи, энергии связи, энергетической щели между верхней занятой и нижней вакантной молекулярными орбиталями (щели НОМО-LUMO), высот потенциальных барьеров при трансформации Стоуна–Уэльса (в русскоязычной литературе ее часто называют также трансформацией Стоуна–Валеса или Стоне–Валеса [21]) и других характеристик фуллерена  $C_{60}$  потенциал сильной связи дает значения, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментом и/или расчетами из первых принципов (подробнее см. [19]). Величина  $D$ , определенная нами по формуле (1) с использованием этого потенциала для расчета энергетически наиболее выгодных конфигураций кластеров  $C_{58}$  и  $C_{60}$ , составляет  $D = 11.04$  эВ, что также согла-

суется с имеющимися в литературе теоретическими данными [2, 3].

Численное моделирование динамики фуллерена  $C_{60}$  выполнялось при фиксированной полной энергии кластера [22]. Такая постановка задачи отвечает реальной экспериментальной ситуации при фотофрагментации фуллеренов, когда возбужденные лазерным импульсом кластеры не испытывают взаимных столкновений в течении времени  $t < 1$  мкс, необходимого для их фрагментации, то есть не находятся в состоянии теплового равновесия с окружением (см. [17]). При этом температура кластера  $T$  является мерой энергии относительного движения составляющих его атомов, т.е. мерой энергии возбуждения после облучения лазером. Она определялась по формуле  $\frac{1}{2}k_B T(3n-6) = \langle E_{kin} \rangle$ , где  $n = 60$ ,  $\langle E_{kin} \rangle$  – кинетическая энергия, усредненная по  $10^3-10^4$  шагам молекулярной динамики (время одного шага  $t_0 = 0.272$  фс). В начальный момент времени всем атомам сообщались случайные скорости и смещения так, что полный импульс и момент импульса кластера были равны нулю. Силы, действующие на атомы, рассчитывались по формуле Гельмана–Фейнмана с использованием гамильтониана сильной связи. После этого классические уравнения движения Ньютона решались численно.

Поскольку полная энергия, то есть сумма кинетической и потенциальной ( $E_{pot}$ ) энергий, остается постоянной в процессе эволюции кластера, то его температура  $T$  (как мера кинетической энергии) уменьшается при переходе кластера в метастабильное состояние с более высокой величиной  $E_{pot}$  (более низкой энергией связи  $E_b = 60E_{pot}(1) - E_{pot}(60)$ ) и увеличивается в противном случае. На рис.1а приведена зависимость  $T$  от времени  $t$  при значении начальной температуры  $T_{ini} = (4250 \pm 15)$  К. На зависимости  $T(t)$  отчетливо видны ступеньки. Их наличие связано с образованием и отжигом дефектных изомеров, получающихся из фуллерена  $C_{60}$  и друг из друга в результате так называемой трансформации Стоуна–Уэльса [23], которая заключается в перестановке двух связей С-С. Если в исходном фуллерене  $C_{60}$  атомы углерода расположены в вершинах двадцати 6-угольников и двенадцати изолированных друг от друга 5-угольников, то после первой трансформации Стоуна–Уэльса при  $t \approx 2.2$  нс образуется изомер, содержащий две пары 5-угольников с общими сторонами. Его потенциальная энергия на  $\Delta E_{pot} = 1.42$  эВ выше, чем у фуллерена  $C_{60}$  [19]. Как следствие, температура кластера скачком падает на  $\Delta T \approx 100$  К. Если каждую пару соседних 5-угольников рассматривать как один “дефект 5/5”, то можно сказать,

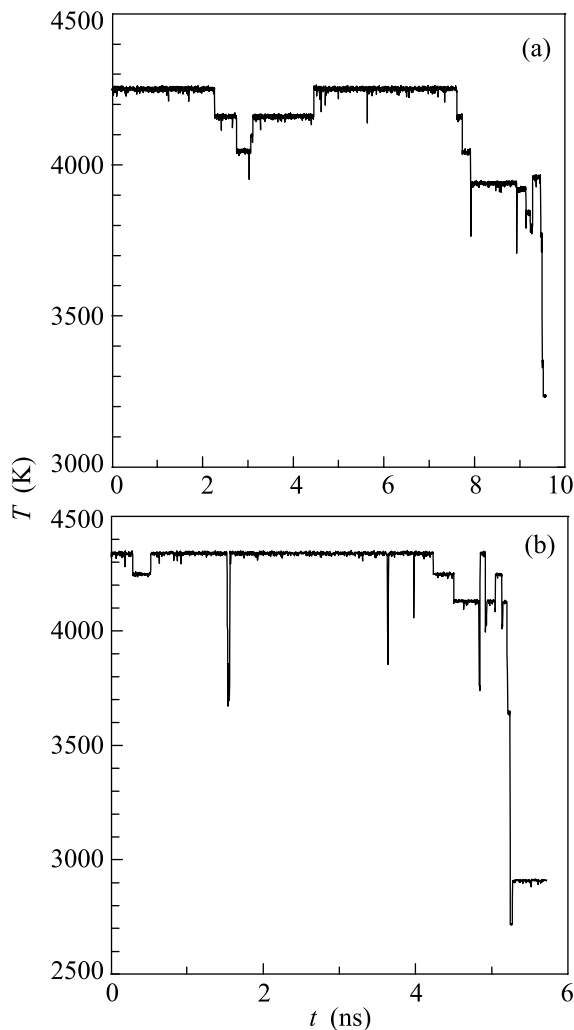


Рис.1. Зависимость температуры  $T$  фуллера  $C_{60}$  от времени  $t$ , полученная путем численного моделирования методом молекулярной динамики. Полная энергия кластера постоянна, время одного шага  $t_0 = 0.272$  фс. Значения  $T$  рассчитаны путем усреднения кинетической энергии по  $10^4$  шагам. Начальная температура  $T_{\text{ini}} = (4250 \pm 15)$  К (а),  $(4335 \pm 10)$  К (б). Последовательность образования и отжига дефектных изомеров  $C_{60}$ , приводящая к отделению димера  $C_2$ , имеет следующий вид:  $C_{60} \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 2) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 3) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 2) \rightarrow C_{60} \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 2) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4, N_7 = 1) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 6, N_7 = 1) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 7, N_7 = 1) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 9, N_7 = 2) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4, N_7 = 1, N_4 = 1) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 6) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4, N_7 = 1, N_4 = 1) \rightarrow C_{58} + C_2$  для (а) и  $C_{60} \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 2) \rightarrow C_{60} \rightarrow C_{60}(N_7 = 1, N_{12} = 1) \rightarrow C_{60} \rightarrow C_{60}(N_7 = 1, N_{12} = 1) \rightarrow C_{60} \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 2) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4, N_7 = 1) \rightarrow C_{60} \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4, N_7 = 1) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 2) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 5, N_7 = 1) \rightarrow C_{60}(N_{5/5} = 4, N_7 = 2, N_{12} = 1) \rightarrow C_{58} + C_2$  для (б), где  $N_{5/5}$ ,  $N_4$ ,  $N_7$  и  $N_{12}$  – число пар 5-угольников с общими сторонами, 4-угольников, 7-угольников и 12-угольников, соответственно, см. текст

что в этом изомере имеется  $N_{5/5} = 2$  таких дефекта (у других дефектных изомеров величина  $E_{\text{pot}}$  выше; изомера с  $N_{5/5} = 1$  не существует по топологическим соображениям).

При  $t \approx 2.7$  нс температура падает еще на  $\Delta T \approx 100$  К. При этом, как показал анализ структуры кластера, образуется изомер с  $N_{5/5} = 4$ . Затем (при  $t \approx 3.1$  нс) происходит отжиг одного дефекта и почти сразу же – еще одного, в результате чего вновь образуется изомер с  $N_{5/5} = 2$ . После отжига всех дефектов при  $t \approx 4.4$  нс восстанавливается структура исходного фуллера  $C_{60}$ . Она сохраняется вплоть до  $t \approx 7.6$  нс, после чего начинается последовательность переходов, приводящая в конечном итоге к отделению димера  $C_2$  при  $t \approx 9.5$  нс, см. рис.2а. Заметим, что при  $t \approx 7.9$  нс образуется не-

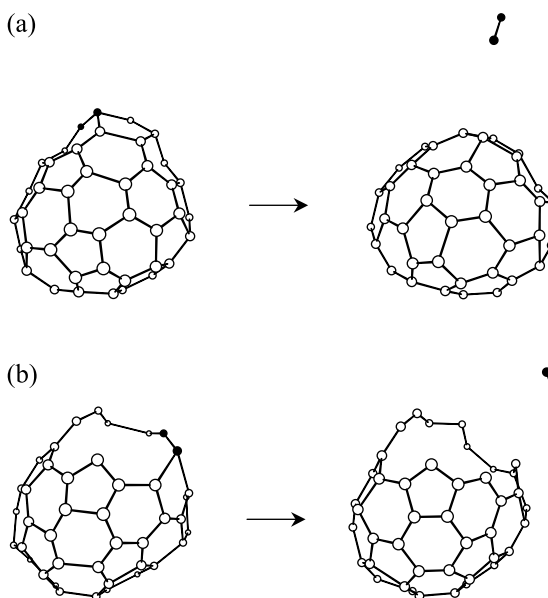


Рис.2. Моментальные снимки кластера  $C_{60}$  перед фрагментацией и непосредственно после нее. Промежуток времени между двумя снимками  $\Delta t \approx 2$  пс. Для наглядности атомы дальнего плана не изображены. Атомы, отделяющиеся при фрагментации, выделены черным цветом. Температурные предыстории актов фрагментации (а) и (б) приведены на рис.1а и 1б, соответственно

классический фуллерен, в котором наряду с 5- и 6-угольниками имеется один 7-угольник, а в дальнейшем появляются и 4-угольники. Кластер  $C_{58}$ , образующийся после фрагментации, также представляет собой метастабильный изомер фуллера  $C_{58}$ . В нем имеется  $N_{5/5} = 6$  пар соседних 5-угольников, тогда как  $N_{5/5} = 3$  в фуллере  $C_{58}$  с минимально возможной энергией.

В описанном выше примере фрагментации фуллера  $C_{60}$  отрыв димера  $C_2$  происходит хоть и от сильно дефектного, но все же имеющего замкнутую сферообразную “оболочку” кластера  $C_{60}$ , см. рис.2а. Такую же форму имеет и кластер  $C_{58}$ , образующийся в результате фрагментации. Наш анализ показал, однако, что так бывает не всегда. Приведем альтернативный пример. На рис.1b изображена зависимость  $T(t)$  при  $T_{ini} = (4335 \pm 10)$  К. Узкий глубокий минимум  $T(t)$  при  $t \approx 1.6$  нс связан с образованием и быстрым отжигом (за  $\Delta t \approx 0.1$  нс) изомера, содержащего наряду с 7-угольником еще и 12-угольник. Фактически при этом кластер на короткое время “раскрывается” и на его поверхности появляется большое “окно”. То же самое имеет место при  $t \approx 3.6$  нс и  $t \approx 4.8$  нс. В очередной раз такое “окно” образуется при  $t \approx 5.2$  нс, но теперь оно соседствует уже не с одним, а с двумя 7-угольниками; кроме того, в кластере имеются еще две пары соседних 5-угольников. Восстановления замкнутой поверхности не происходит вплоть до отрыва от кластера димера  $C_2$ . Остающийся после фрагментации кластер  $C_{58}$  тоже “раскрыт”, см. рис.2b.

Поскольку фрагментация фуллера  $C_{60}$  (как и любого другого кластера) носит вероятностный характер, то имеет смысл говорить не о “температуре фрагментации” [24], а о среднем времени жизни  $\tau$  при той или иной температуре. Чтобы набрать статистику, достаточную для определения температурной зависимости  $\tau$ , мы выполнили расчеты при нескольких десятках значений  $T_{ini} = (4000-6000)$  К, соответствующих различным наборам начальных скоростей и смещений. Мы обнаружили, что имеет место корреляция между величиной  $T_{ini}$  и характером деформации кластера  $C_{60}$  непосредственно перед фрагментацией. При  $T_{ini} > 5000$  К кластер перед фрагментацией чаще “открыт”, чем замкнут, а при  $T_{ini} < 5000$  – наоборот. Хотя в большинстве случаев фрагментация происходила путем отделения димера  $C_2$ , несколько раз имело место “испарение” либо одного атома углерода, либо тримера  $C_3$ , либо тетрамера  $C_4$ , что, кстати, наблюдалось и экспериментально [25]. С целью сравнения результатов моделирования с экспериментами по отрыву димера  $C_2$ , мы оставили для анализа только те варианты, в которых фрагментация происходила по каналу  $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$ . Чтобы учесть эффекты, обусловленные малым размером кластера и отсутствием теплообмена с окружением, вместо формулы (2) мы использовали для скорости фрагментации выражение

$$k(T) = A \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T (1 - E_a/2CT)} \right], \quad (4)$$

которое следует из теории конечного теплового резервуара (finite-heat-bath theory) в первом порядке по малому параметру  $E_a/2CT$  [26, 27]. Здесь  $C$  – микроканоническая теплоемкость кластера, которую мы полагали равной  $C = (3n-6)k_B$ , где  $n = 60$ . Поскольку  $E_a/2CT \approx 0.07 \ll 1$  при  $T \approx 5000$  К, то возможное отличие  $C$  от  $(3n-6)k_B$  не приводит к сколь угодно существенной погрешности при определении  $E_a$  по формуле (4).

На рис.3 представлена расчетная зависимость логарифма времени жизни фуллера  $\tau = 1/k$  от

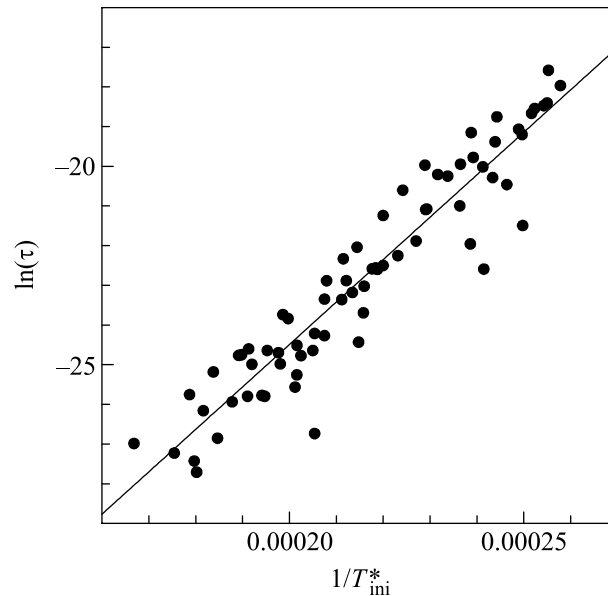


Рис.3. Зависимость логарифма времени жизни  $\tau$  (в секундах) фуллера  $C_{60}$  до момента фрагментации по каналу  $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$  от обратной начальной температуры (в Кельвинах) с учетом поправки на ограниченные размеры теплового резервуара, см. текст. Кружки – результаты расчета. Сплошная линия – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов

$(T_{ini}^*)^{-1}$ , где  $T_{ini}^* = T_{ini}(1 - E_a/2CT_{ini})$ , см. (4). В достаточно широком диапазоне значений  $T_{ini} = (4000-6000)$  К и, соответственно,  $\tau = 1$  пс – 20 нс результаты численного моделирования хорошо описываются формулой (4) с  $A = \text{const}(T)$ . Статистический разброс данных не позволяет надежно определить температурную зависимость  $A$ , но в любом случае можно утверждать, что она достаточно слаба в данном интервале  $T_{ini}$ , поскольку зависимость  $\ln(\tau)$  от  $(T_{ini}^*)^{-1}$  хорошо аппроксимируется прямой линией, см. рис.3. По углу наклона этой прямой и точке ее пересечения с осью ординат можно определить энергию активации  $E_a$  и частотный фактор  $A$ . Для средних значений и стандартных отклонений (standard

errors) этих величин мы получили  $E_a = (9.2 \pm 0.4)$  эВ,  $A = (8 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$  (поскольку величина  $E_a$  входит как в числитель показателя экспоненты в формуле (4), так и в “переномированную” начальную температуру  $T_{\text{ini}}^*$ , она определялась самосогласованно путем последовательных итераций).

Ранее соображения об отрыве димера  $C_2$  от сильно дефектного кластера  $C_{60}$  обсуждались в качестве гипотезы для объяснения расхождения значений  $D$  и  $E_a$  [25], но не были подтверждены соответствующими расчетами (хотя указания на двухступенчатый характер фрагментации фуллерена  $C_{60}$  были получены в [28] с использованием полуэмпирического потенциала Терзофа). Отметим, что найденное нами значение  $E_a$  несколько меньше усредненной экспериментальной величины  $E_a = (10.5 \pm 0.2)$  эВ [7]. Однако, если не отбрасывать, как это сделали авторы [7], эксперименты, дающие  $E_a < 10$  эВ, то “экспериментальное среднее”  $E_a = (8-9)$  эВ практически совпадает с нашим результатом. Особо подчеркнем тот факт, что величина частотного фактора  $A$ , найденная нами путем непосредственных расчетов без каких бы то ни было предположений, неплохо согласуется со значениями  $A = (2-5) \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$ , которые в последние годы используются большинством авторов при анализе экспериментальных данных [7, 9, 11–13] и не сильно отличается от величины  $A \approx 10^{21} \text{ с}^{-1}$ , приводимой в последней публикации [29] по данной тематике.

В заключение отметим, что представляет интерес провести расчеты времени жизни фуллерена  $C_{60}$  при более низких температурах,  $T = (1000-4000)$  К, и определить, возможно, температурную зависимость частотного фактора. При использовании метода молекулярной динамики эта задача, однако, находится за пределами возможностей современной вычислительной техники. Для ее решения требуются принципиально иные подходы, основанные, например, на алгоритмах Монте-Карло.

Работа поддержана фондом CRDF (проект “НОЦ фундаментальные исследования материи в экстремальных состояниях”) и грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-16406.

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., *Nature* **318**, 162 (1985).
2. A. D. Boese and G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 233 (1998).
3. G. Sánchez, S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, and F. Martín, *Chem. Phys. Lett.* **416**, 14 (2005).
4. C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom.* **198**, 1 (2000).
5. J. Laskin, B. Hadas, T. D. Märk, and C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom.* **177**, L9 (1998).
6. S. Matt, O. Echt, M. Sonderegger et al., *Chem. Phys. Lett.* **303**, 379 (1999).
7. S. Matt, O. Echt, P. Scheirer, and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 194 (2001).
8. K. Hansen and O. Echt, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2337 (1997).
9. S. Tomita, J. U. Andersen, C. Gottrup et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 073401 (2001).
10. S. Tomita, J. U. Andersen, K. Hansen, and P. Hvelplund, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 120 (2003).
11. J. U. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen et al., *Eur. Phys. J. D* **24**, 191 (2003).
12. K. Gluch, S. Matt-Leubner, O. Echt et al., *J. Chem. Phys.* **121**, 2137 (2004).
13. B. Concina, K. Gluch, S. Matt-Leubner et al., *Chem. Phys. Lett.* **407**, 464 (2005).
14. E. Kim and Y. H. Lee, *Phys. Rev. B* **48**, 18230 (1993).
15. S. G. Kim and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2418 (1994).
16. S. Serra, S. Sanguinetti, and L. Colombo, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 191 (1994).
17. C. Xu and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 669 (1994).
18. E. Kim, D.-H. Oh, C. W. Oh, and Y. H. Lee, *Synth. Met.* **70**, 1495 (1995).
19. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).
20. C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6047 (1992).
21. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, *УФН* **167**, 751 (1997).
22. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **47**, 751 (2005).
23. A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
24. P. A. Marcos, J. A. Alonso, and M. J. López, *J. Chem. Phys.* **123**, 204323 (2005).
25. K. R. Lykke, *Phys. Rev. A* **52**, 1354 (1995).
26. C. E. Klots, *Z. Phys. D* **20**, 105 (1991).
27. J. V. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen, *J. Chem. Phys.* **114**, 6518 (2001).
28. P. A. Marcos, J. A. Alonso, A. Rubio, and M. J. López, *Eur. Phys. J. D* **6**, 221 (1999).
29. K. Hansen, E. E. B. Campbell, and O. Echt, *Int. J. Mass Spectrom.* **252**, 72 (2006).