

ДИССОЦИАЦИЯ И ДИССОЦИАТИВНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЛОТНОМ ВОДОРОДЕ

А. Л. Хомкин*, А. С. Шумихин**

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
127412, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 марта 2011 г.

Предложена простая физическая модель диссоциирующего плотного флюида водорода. Предположено, что свободные, диссоциированные атомы взаимодействуют путем квантового межэлектронного обмена аналогично взаимодействию в жидкометаллической фазе щелочных металлов. Вычислена плотностная зависимость энергии связи атома водорода в такой квазижидкости. Показано, что переход из молекулярного флюида в водородную жидкость имеет характер фазового перехода первого рода. Найдены критические параметры перехода: $P_c = 72$ ГПа, $T_c = 10500$ К, $\rho_c = 0.5$ г/см³. Обнаружена возможность метастабильного существования атомарной жидкости водорода в диссоциированном молекулярном флюиде при снижении давления.

1. ВВЕДЕНИЕ

Наличие диссоциации в плотных молекулярных газах зафиксировано экспериментально при ударно-волновом воздействии на молекулярные жидкости H₂, D₂, N₂, O₂, CO при высоких давлениях (30–150 ГПа) и сравнительно низких температурах (5–8 кК), см. [1] и имеющиеся там ссылки. В работе [2] зафиксирован скачок плотности на изоэнтропе сжатия дейтерия при давлении порядка 100 ГПа. Возникновение атомарной фазы зафиксировано и в ряде *ab initio* численных расчетов [3–5].

Проблема металлизации молекулярного водорода рассматривалась во многих работах (см., например, [6–8]). Применительно к твердому молекулярному водороду в работах [6, 7] рассмотрена деформация электронных термов молекул и возникновение зоны проводимости при сжатии. Молекулы располагались в узлах решетки, что предполагает достаточно низкий уровень температур. Следует отметить, что в области предполагаемой металлизации твердого, холодного водорода при давлениях 100–600 ГПа среднее расстояние между протонами $(0.3–1.7) \cdot 10^{-8}$ см оказывается сравнимым с межъядерными расстояниями в молекуле водорода $(0.74 \cdot 10^{-8}$ см) и молекулярном ионе $(1.06 \cdot 10^{-8}$ см).

Можно ожидать, что при таких плотностях молекулярное состояние будет существенно деформировано вплоть до атомарного.

В работе [8] рассмотрено влияние плазменных эффектов (дебаевский потенциал взаимодействия между частицами, дебаевское снижение потенциала ионизации молекулы) на электронные термы молекул и молекулярных ионов в плотном молекулярном водородном флюиде. Такой подход подразумевает достаточно высокий уровень температур. Однако процессы диссоциации и ионизации идут одновременно и, как правило, с ростом температуры сначала диссоциируют молекулы, затем ионизируются атомы и молекулы. Необходим расчет равновесного состава водорода.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением состояний водорода при достаточно низких температурах 3000–10000 К. При таких температурах традиционный, термический механизм не приводит к заметной диссоциации молекул и ионизации атомов, поскольку энергии диссоциации молекул (5–7 эВ) и ионизации атомов (13.65 эВ) велики по сравнению с температурой. Вместе с тем температуры достаточно велики, чтобы считать водород находящимся в плотном, но газовом (флюид) состоянии.

Нами выдвинута гипотеза о том, что взаимодействие между свободными атомами в плотной диссоциирующей атомарно-молекулярной смеси происхо-

*E-mail: alhomkin@mail.ru

**E-mail: shum_ac@mail.ru

дит за счет коллективной квантовой энергии связи (cohesive energy) вследствие делокализации связанных электронов. Эта энергия во многом аналогична энергии связи атомов в жидких щелочных металлах.

Обоснованием использования фактически квазизжидкостного способа описания взаимодействия диссоциированных, свободных атомов является то обстоятельство, что атомы образуются и гибнут случайным образом в достаточно плотном (область наших интересов), а следовательно, и упорядоченном молекулярном флюиде. В результате диссоциированные атомы могут обладать упорядоченностью жидкости, а обмен электронами может приводить к образованию коллективной энергии связи (при адиабатичности движения ядер).

Для расчета энергии связи используется приближение Вигнера–Зейтца, впервые использованное в работе [9] для оценки возможности существования металлического водорода. Для расчета энергии связи водорода нами найдено решение уравнения Шредингера для основного состояния и спектра возбуждений квазиатомной жидкости. Энергия связи атомов получается сложением найденной энергии основного состояния и кинетической энергии Ферми делокализованных электронов с поправкой Бардина [10] за вычетом энергии связи электрона в изолированном атоме. При малой плотности найденная энергия связи отрицательна (энергия основного состояния превосходит энергию Ферми), а с ростом плотности становится положительной, проходя через минимум. Наличие коллективной энергии связи между свободными атомами с минимумом позволяет говорить о возможном квазизжидкостном поведении атомарной компоненты в диссоциированной атомарно-молекулярной смеси. Появление диссоциации в достаточно холодном флюиде обусловлено тем, что с ростом плотности эффективная энергия диссоциации молекул уменьшается на величину энергии связи свободных атомов.

2. КОЛЛЕКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Рассмотрим упорядоченную систему N_a атомов, находящихся в объеме V . В такой системе возможно существование коллективных состояний типа блоховских волн, которые образуют электроны, находящиеся в связанных состояниях за счет туннельного эффекта. Дж. Бардиным найден спектр таких состояний E_k [10]:

$$E_k = E_0 + \alpha \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1)$$

Здесь k — волновой вектор электрона и m — его масса; E_0 — энергия основного состояния электронов, соответствующая нулевому импульсу коллективного движения. Соотношение (1) описывает энергию (электронный терм) системы атомов в целом. Усредняя (1) по распределению Ферми, получим в пределе низких температур энергию одного атома:

$$E_a = E_0 + \alpha \frac{3}{5} E_F, \quad (2)$$

где $E_F = (3\pi^2 n_a)^{2/3} \hbar^2 / 2m$ — энергия Ферми.

Согласно приближению Вигнера–Зейтца энергия связи E_{coh} определяется разницей энергии E_a и энергии связи электрона в изолированном атоме. Для водорода имеем

$$E_{coh} = E_a + R_y, \quad (3)$$

где R_y — энергия связи изолированного атома водорода. Вообще говоря, в соотношение (2) необходимо добавить поправки, связанные с межэлектронным и межионным взаимодействиями. Но эти поправки малы и в первом приближении развиваемой модели мы их учитывать не будем.

В работе [9] параметр α , входящий в формулы (1), (2), был взят равным единице, что соответствует случаю однородной волновой функции электрона в пределах ячейки Вигнера–Зейтца. Найденная Бардиным поправка учитывает долю делокализованных электронов (первый множитель) и неоднородность волновой функции электрона в ячейке (второй множитель):

$$\alpha = \left[\frac{4\pi r_c^3}{3} R_0^2(r_c) \right] \left[\frac{r}{R_1(r)} \frac{dR_1(r)}{dr} \right]_{r=r_c}. \quad (4)$$

Здесь $r_c = (3/4\pi n_a)^{1/3}$ — радиус ячейки Вигнера–Зейтца для атомарной плотности, $R_0(r)$, $R_1(r)$ — решения уравнения Шредингера соответственно для s - и p -состояний. Для случая водорода конечные в нуле координат решения хорошо известны и определяются через вырожденную гипергеометрическую функцию $F(a, b, x)$:

$$R_l(r) = A_l \exp(-kr) r^l F(l+1-1/ka_0, 2l+2, 2kr). \quad (5)$$

В формуле (5) $k^2 = 2m|E|/\hbar^2$, $a_0 = \hbar^2/me^2$ — борковский радиус.

Для расчета E_{coh} (3) необходимо найти энергию основного состояния E_0 и рассчитать величину α . Энергия основного состояния E_0 определяется из решения уравнения Шредингера с граничным условием Вигнера–Зейтца на границе ячейки

$$\left. \frac{dR_0(r)}{dr} \right|_{r=r_c} = 0, \quad (6)$$

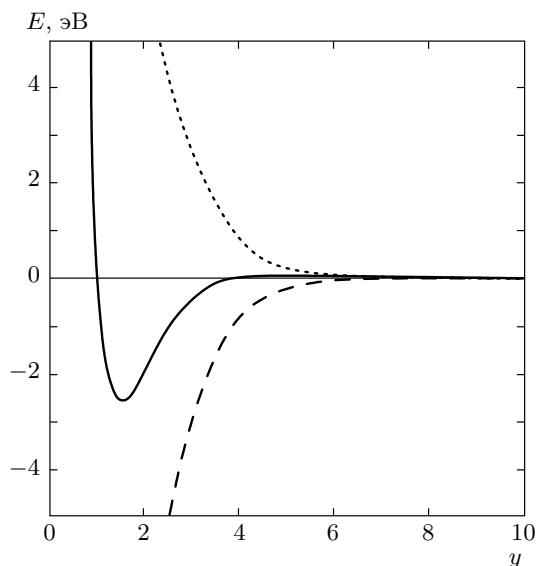


Рис. 1. Энергия связи в зависимости от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца y : штриховая линия — энергия основного состояния, пунктирная — энергия делокализованных электронов, сплошная — коллективная энергия связи

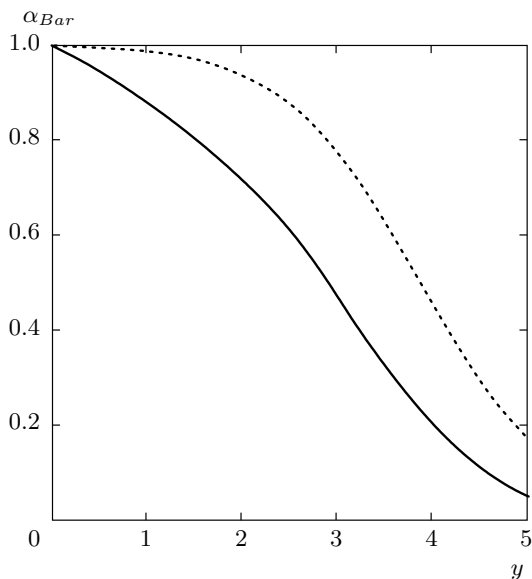


Рис. 2. Зависимости множителя Бардина от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца y : сплошная линия — первый множитель формулы (4), пунктирная — множитель Бардина

а нормировочная константа A_0 — из условия нормировки

$$4\pi \int_0^{r_c} R_0^2 r^2 dr = 1. \tag{7}$$

Нормировочная константа A_1 не требуется, поскольку в (4) входит логарифмическая производная $R_1(r)$,

$$R_1(r) = A_1 \exp(-k_0 r) r F(2 - 1/k_0 r, 4, 2k_0 r), \tag{8}$$

где $k_0^2 = 2m|E_0|/\hbar^2$. Величину $1/k_0 = r_a$ используем в дальнейшем для оценки величины размера атома.

На рис. 1 представлено решение уравнения (6) для энергии основного состояния (в эВ), отсчитанной от энергии основного состояния атома водорода, в зависимости от безразмерного радиуса ячейки $y = r_c/a_0$ (штриховая линия).

На рис. 2 представлены результаты расчетов множителя Бардина α и первого множителя в формуле (4), описывающего степень делокализации связанного уровня. Видно, что с ростом плотности поправочный множитель Бардина стремится к единице, что характерно для жидких щелочных металлов.

Теперь мы можем приступить к расчету энергии связи в соответствии с формулами (2), (3). На рис. 1 представлены ее основные компоненты — энергия

основного состояния (штриховая линия), кинетическая энергия делокализованных электронов (пунктирная) и вычисленная нами зависимость энергии связи атомов водорода E_{coh} от радиуса ячейки Вигнера–Зейтца (в боровских радиусах) (сплошная линия).

Видно, что заметное взаимодействие атомов возникает при их достаточном (несколько a_0) сближении. Энергия связи имеет достаточно глубокий минимум около 2.5 эВ. Используем найденную энергию связи для расчета термодинамических функций водорода.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПЛОТНОГО, ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ВОДОРОДА

Рассмотрим диссоциирующую смесь N_m молекул и N_a атомов, находящихся в объеме V при температуре T . Запишем свободную энергию F , используя термодинамическую теорию возмущений для жидкости:

$$F = F_{IG} + F_{HS} + F_{INT}. \tag{9}$$

Здесь

$$F_{IG} = -N_a kT \ln \frac{eV g_a}{N_a \lambda_a^3} - N_m kT \ln \frac{eV g_m \Sigma_m}{N_m \lambda_m^3} \tag{10}$$

— вклад атомов и молекул идеального газа, $\lambda_{a,m} = 2\pi\hbar^2/m_{a,m}kT$, $g_{a,m}$ — тепловая длина волны атома или молекулы и их статистические веса, Σ_m — статистическая сумма молекулы.

Второе слагаемое в правой части (9) описывает влияние исключенного объема. Для его описания можно воспользоваться различными приближениями. В нашей работе используется простейшее приближение Карнахана–Старлинга для суммарного параметра упаковки η :

$$F_{HS} = (N_a + N_m)kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (11)$$

$$\eta = \frac{4}{3} \pi \left[\frac{N_m}{V} r_m^3 + \frac{N_a}{V} r_a^3(y) \right],$$

где $r_{m,a}$ — радиусы молекулы и атома. Первые два слагаемых из правой части (9) прекрасно описывают численные данные для модели твердых шаров.

В традиционных подходах [11] для описания влияния межчастичного взаимодействия используется соотношение

$$F_{INT} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int V_{i,j}(r) g_{i,j}^{HS}(r) dr, \quad i, j = a, m. \quad (12)$$

Здесь $V_{i,j}(r)$ и $g_{i,j}^{HS}(r)$ — межчастичные потенциалы и корреляционные функции для смеси твердых сфер. Используемые в работе [11] потенциалы имеют глубину порядка нескольких десятков градусов, что, несомненно, оправдано для межмолекулярного взаимодействия. Для межатомного взаимодействия используемый потенциал вызывает недоумение, поскольку рассчитанный электронный терм молекулы водорода имеет глубину приблизительно 4.5 эВ.

При температурах 3–10 кК можно смело пренебречь такими взаимодействиями, сохранив тем не менее влияние исключенного объема. В нашей модели мы решили ограничиться учетом только межатомного взаимодействия и использовать для его описания гипотезу о возникновении квантовой коллективной энергии связи между атомами:

$$F_{INT} = \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y). \quad (13)$$

В результате итоговая свободная энергия Гельмгольца нашей модели имеет вид

$$F = -N_a kT \ln \frac{eV g_a}{N_a \lambda_a^3} - N_m kT \ln \frac{eV g_m \Sigma_m}{N_m \lambda_m^3} + (N_a + N_m) kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y). \quad (14)$$

Используя известные термодинамические соотношения, можно получить выражения для давления P и химических потенциалов атомов μ_a и молекул μ_m . Имеем

$$P = P_{IG} + P_{HS} + P_{INT}, \quad (15)$$

где

$$P_{IG} = kT \frac{N_a + N_m}{V}, \quad (16)$$

$$P_{HS} = kT \frac{N_a + N_m}{V} \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} \times \left(\eta - \frac{4}{3} \pi \frac{N_a}{V} r_a^3 \frac{y}{r_a} \frac{\partial r_a}{\partial y} \right), \quad (17)$$

$$P_{INT} = -\frac{1}{2} \frac{N_a}{V} \frac{\partial E_{coh}(y)}{\partial y} \frac{y}{3}. \quad (18)$$

Для химических потенциалов молекулы и атома в температурных единицах ($\beta = 1/kT$) имеем

$$\beta\mu_m = \beta\mu_m^0 + \beta\Delta\mu_m,$$

$$\beta\mu_a = \beta\mu_a^0 + \beta\Delta\mu_a.$$

Здесь

$$\beta\mu_{m,a}^0 = -\ln \frac{V g_{m,a} \Sigma_{m,a}}{N_{m,a} \lambda_{m,a}^3}, \quad \Sigma_a = 1, \quad (19)$$

$$\beta\Delta\mu_m = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{N_a + N_m}{V} \frac{4\pi}{3} r_m^3 \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3}, \quad (20)$$

$$\beta\Delta\mu_a = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{N_a + N_m}{V} \frac{4\pi}{3} r_a^3 \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} \times \left(1 - \frac{y}{r_a} \frac{\partial r_a}{\partial y} \right) + \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y} \right). \quad (21)$$

Зависимости $E_{coh}(y)$, $r_a(y)$ и их производные мы определяем из решения уравнения Шредингера с граничным условием (6).

4. УРАВНЕНИЯ ДИССОЦИАТИВНОГО РАВНОВЕСИЯ

Используя соотношение $\mu_m = 2\mu_a$, получим уравнение диссоциативного равновесия:

$$n_m = n_a^2 \lambda_a^3 \frac{g_m}{g_a^2} 2\sqrt{2} \Sigma_m \exp(-\beta\Delta\mu_m + 2\beta\Delta\mu_a), \quad (22)$$

где

$$\Sigma_m = \exp\left(\frac{D_m}{kT}\right) \sigma(T), \quad (23)$$

$D_m = 4.478$ эВ — энергия диссоциации молекулы водорода, $\sigma(T)$ — внутренняя статистическая сумма

(колебательная и вращательная) молекулы. Для водорода [11]

$$\sigma(T) = \frac{T}{87.58} \frac{1}{1 - \exp(-6338.2/T)}. \quad (24)$$

Введем степень диссоциации $\gamma = n_a/n$, где $n = n_a + 2n_m$ — полная плотность ядер водорода, соответственно $n_m/n = (1 - \gamma)/2$. Учитывая, что для водорода $g_a = 2$, $g_m = 1$, получим уравнение для определения γ :

$$G(n, \gamma, T) = 1 - \gamma - 2\gamma^2 K(n, \gamma, T) = 0. \quad (25)$$

Константа равновесия определяется соотношением

$$K(n, \gamma, T) = n\lambda_a^3 \frac{1}{\sqrt{2}} \Sigma_m \times \exp(-\beta\Delta\mu_m + 2\beta\Delta\mu_a). \quad (26)$$

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение (25) является сильно нелинейным через сложные зависимости поправок к химическим потенциалам от плотности и температуры. При решении этого уравнения мы разбивали участки поиска корней на удобные интервалы, но и в этом случае не всегда удавалось найти корни при всех значениях плотности. На рис. 3 представлено поведение управляющей функции $G(n, \gamma, T)$, нули которой определяют решения уравнения диссоциативного равновесия (25) для температуры 7000 К. Поведение управляющей функции демонстрирует регулярное появление корней уравнения.

Хорошо видно, что с ростом плотности возникает один, традиционный корень, а затем два и три корня. На рис. 4 представлены изотермы степени диссоциации в зависимости от плотности для температур 10500 К (это критическая изотерма) и 6000 К. На рис. 4б видно появление участка неоднозначности. Это новое и не встречавшееся ранее явление. В принципе оно свидетельствует о том, что при сбросе давления (уменьшении плотности) возможно образование метастабильного состояния атомарной жидкости в диссоциирующем водороде. Соответствующая реальная изотерма ($T = 10500$ К, критическая) для давления представлена на рис. 5а. При уменьшении температуры на изотермах возникает петля Ван-дер-Ваальса (см. рис. 5б). Это однозначно свидетельствует о том, что процесс диссоциации сопровождается фазовым переходом первого рода со скачком плотности. Назовем его диссоциативным фазо-

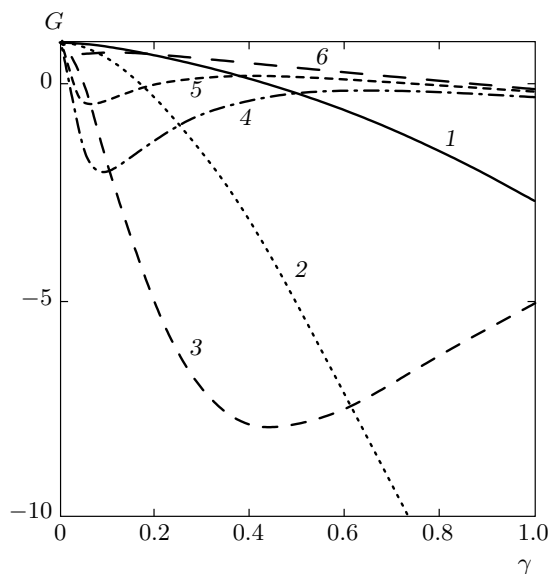


Рис. 3. Корни управляющей функции в зависимости от плотности при температуре 7000 К: $n = 10^{21}$ (1), 10^{22} (2), 10^{23} (3), $10^{23.45}$ (4), $10^{23.5}$ (5), $10^{23.55}$ (6) см^{-3}

вым переходом (ДФП). Его особенностью является различающиеся по составу газовая (молекулярный водород) и жидкостная компоненты. Последняя представляет собой смесь металлизированного атомарного водорода (имеется заметная доля делокализованных электронов) и небольшого количества молекул. Для иллюстрации этого утверждения на рис. 6 представлены степень диссоциации молекул и степень «ионизации» атомов (первый множитель α_1 в формуле (4)) при температуре $T = 7000$ К.

Мы провели обработку рассчитанных изотерм с использованием правила Максвелла и получили бинодаль диссоциативного фазового перехода. Результаты представлены на рис. 7. Сплошная кривая описывает плотность атомарной жидкости, а пунктир — плотность молекулярного флюида. Бинодаль показывает критическую температуру и плотность: $T_{crit} = 10500$ К, $\rho_{crit} = 0.5$ г/см³. Заштрихованная область охватывает скачок плотности, зафиксированный экспериментально в работе [2] на изоэнтропе дейтерия (пересчитан на водород) и диапазон температур, полученный авторами [2] в рамках модели SAHA-IV. Вертикальная прямая соответствует результатам численного моделирования взаимодействующей системы протонов и электронов квантовым методом Монте-Карло [4] и показывает диапазон неустойчивости по плотности, зафиксированный в работе [4] на изотерме $T = 10000$ К. Можно

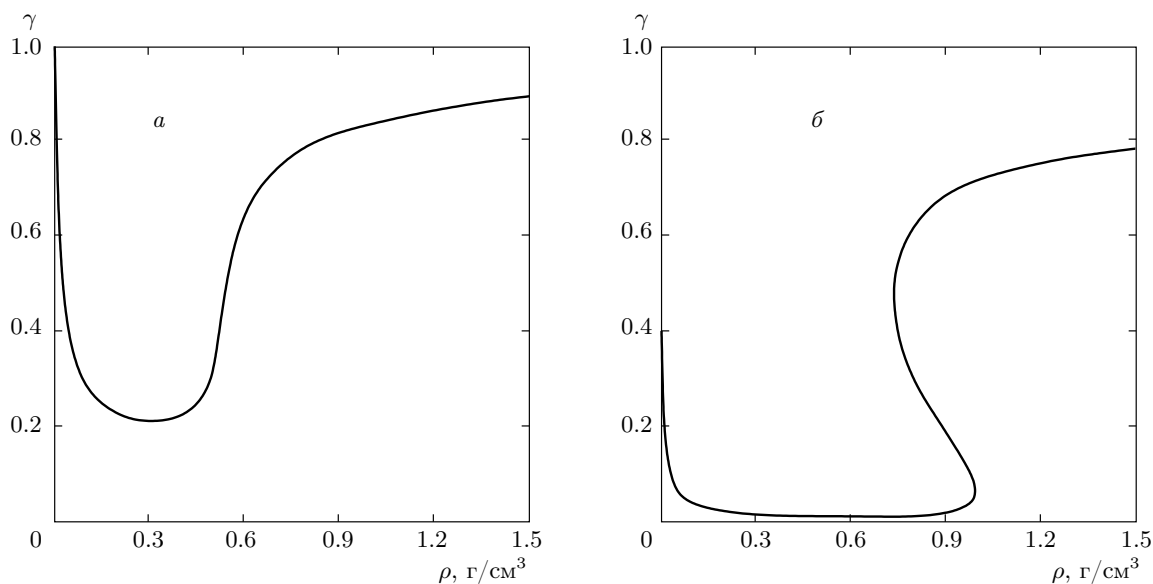


Рис. 4. Зависимости степени диссоциации водорода от плотности при $T = T_{cr} = 10500$ К (а), $T = 6000$ К (б)

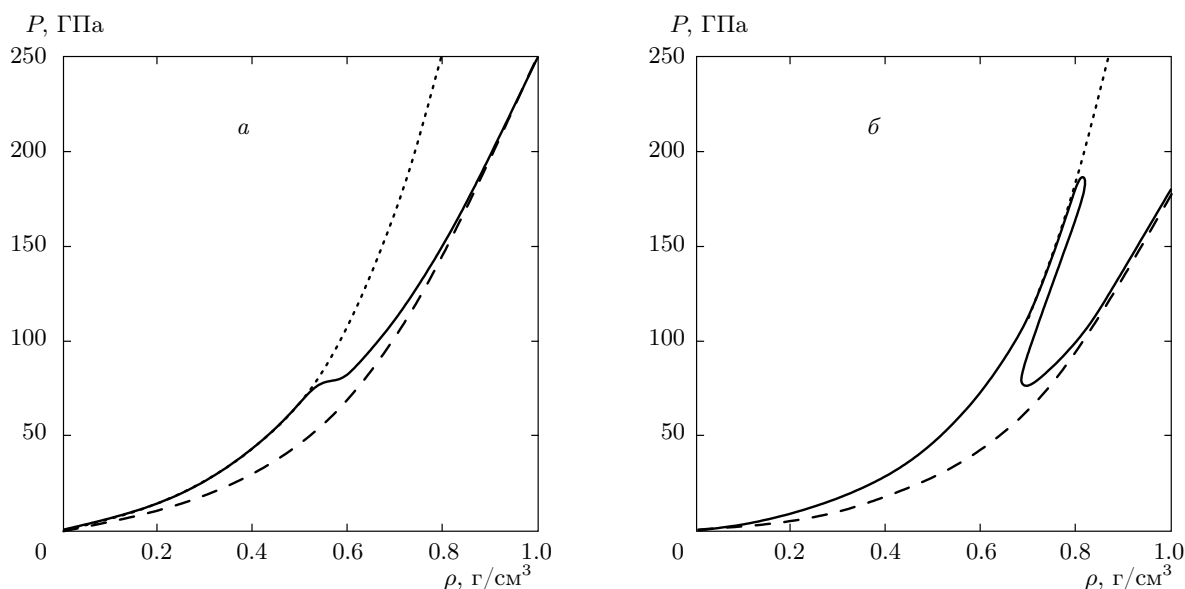


Рис. 5. Зависимости давления плазмы водорода от плотности при $T = T_{cr} = 10500$ К (а), $T = 7000$ К (б): пунктирные кривые — давление молекулярной компоненты, штриховые — давление атомарной компоненты, сплошные — давление атомарно-молекулярного водорода

говорить о качественном согласии предсказываемой моделью области фазового перехода и результатов реального и численного экспериментов.

На рис. 8 представлена линия сосуществования ДФП в координатах давление–температура. Диапазон давлений и температур (см. выше), при котором происходит скачок на изоэнтропе дейтерия [2], обозначен заштрихованной областью. Вертикальной

прямой обозначена область неустойчивости по давлению в численном моделировании [4] на изотерме $T = 10000$ К. Видно, что и в этих координатах имеется качественное согласие предсказаний нашей модели с данными физического и численного экспериментов.

На рис. 9 на T – P -диаграмму мы нанесли некоторые данные физических [1, 12] и численных [5, 13, 14]

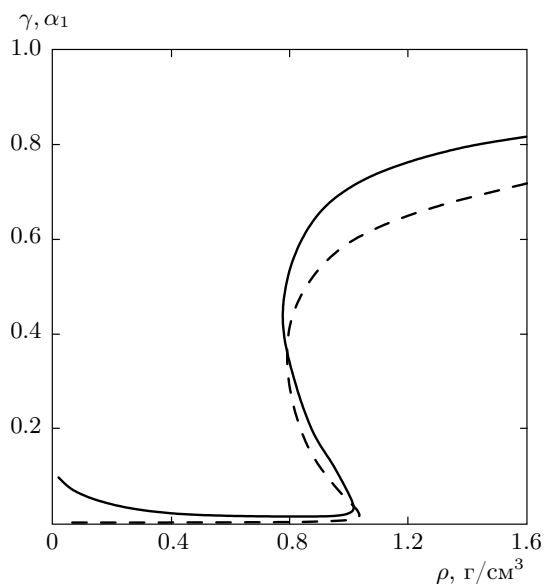


Рис. 6. Зависимости степени диссоциации (сплошная линия) и степени «ионизации» (штриховая) водорода от плотности при $T = 7000$ К

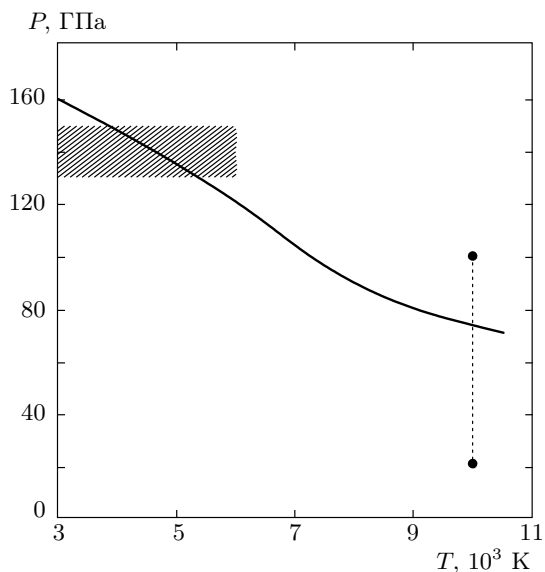


Рис. 8. Линия сосуществования ДФП: сплошная линия — результаты данной работы; пунктирная — работы [4]. Область фазового перехода [2] заштрихована

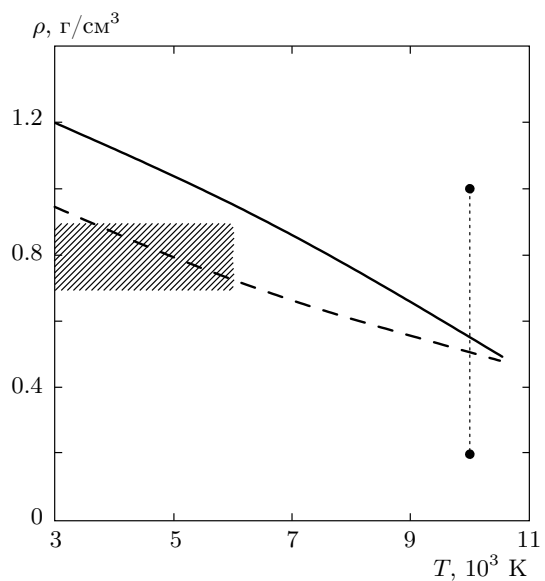


Рис. 7. Бинодаль водорода: сплошная и штриховая линии — результаты данной работы, пунктирная — работы [4]. Область фазового перехода [2] заштрихована

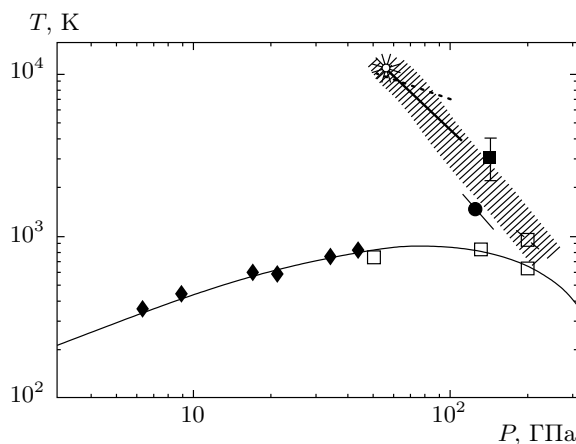


Рис. 9. Фазовая диаграмма водорода: сплошная кривая — линия плавления водорода, \blacklozenge — экспериментальная работа [9], \bullet — [10], \square — расчет [11], \blacksquare — [1], сплошная жирная линия со звездочкой — данная работа, пунктирная — численный расчет [5]. Область предполагаемого перехода из молекулярного флюида в атомарное конденсированное состояние заштрихована

экспериментов, а также рассчитанную нами линию сосуществования молекулярного флюида и атомарного жидкого водорода. На диаграмме нанесена кривая плавления (сплошная кривая), а также предпо-

лагаемая область (заштрихована) ДФП. Пунктирная линия — линия сосуществования ДФП, полученная численными методами [5]. Сплошная жирная линия со звездочкой (критическая температура) показывает результаты нашей модели.

Удовлетворительное согласие результатов модели и данных физических и численных экспериментов позволяет сделать вывод о разумности сделанного предположения о характере взаимодействия в атомарной компоненте диссоциированного водорода. Из этого предположения следует, что процесс диссоциации в плотном водороде может носить характер фазового перехода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президиума РАН. Авторы выражают благодарность В. Е. Фортову, В. К. Грязнову и В. С. Воробьеву за стимулирующие дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1860 (2002).
2. V. E. Fortov, R. I. Ilkaev et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 185001 (2007).
3. I. Tamblyn and S. A. Boney, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 065702 (2010).
4. V. S. Filinov, M. Bonitz, V. E. Fortov et al., *J. Phys. A* **39**, 4421 (2006).
5. W. Magro and D. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1240 (1996).
6. D. E. Rumaker, L. Kumar, and F. E. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 812 (1957).
7. C. Friedly and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.* **16**, 662 (1977).
8. С. И. Анисимов, Ю. В. Петров, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 397 (1997).
9. E. Wigner and H. Hängtington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935).
10. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **6**, 367 (1938).
11. H. Juranek and R. Redmer, *J. Chem. Phys.* **112**, 3780 (2000).
12. E. Gregoryanz, A. F. Goncharov, K. Matsuishi et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 175701 (2003).
13. S. Scandolo, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **100**, 3051 (2003).
14. S. A. Boney, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli, *Nature* **431**, 670 (2004).