

Квантово-химические особенности межатомных $Ln-O$ -взаимодействий в системах $LnNb_xO_y$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu$)

© Э.И. Юрьева, О.Г. Резницких, В.Г. Бамбуров

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: yuryeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 2 июля 2009 г.)

В расчетах, выполненных неэмпирическим кластерным X_α -дискретного варьирования методом при двух вариантах базисов молекулярных орбиталей, установлены особенности связи лантаноид–кислород в ниобатах лантаноидов состава $LnNb_7O_{12}$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu$). Получено, что наблюдаемая в эксперименте структурная нестабильность лантаноидов $LnNb_7O_{12}$ ($Ln = Nd, Sm$) обусловлена совместным действием снижения устойчивости кластеров $[LnO_8]^{13-}$ и усиления эффекта квантово-химического $Ln-O$ -отталкивания при прохождении минимума вблизи атомов ниобима (первая модель базиса молекулярных орбиталей) и празеодима (вторая модель базиса молекулярных орбиталей).

1. Введение

Сложные оксиды $Me-Nb-O$ (Me — атомы металлов), представляющие интерес как перспективные электронные материалы, при широком выборе катиона Me и соотношения Nb/O характеризуются наличием кластеров Nb_6O_{12} (рис. 1, *a*) и проявляют свойства от полупроводниковых до сверхпроводниковых. Проведенное ранее исследование соединений $LnNb_7O_{12}$, где Ln — элементы ряда лантаноидов, показало, что наиболее стабильной является фаза $LaNb_7O_{12}$ [2]. Образование других соединений аналогичного состава, но с другими лантаноидами, например с Ce и Pr , существенно зависит от выбора исходных реагентов и режима синтеза. Соединения с Nd и Sm получить не удалось. Выяснение особенностей межатомных взаимодействий типа лантаноид–кислород как причины нестабильности $LnNb_7O_{12}$ в рассмотренном ряду лантаноидов составило предмет настоящего исследования. Поставленная задача является актуальной и в связи с недавним открытием нового класса безмедных сверхпроводников состава $LaFeAsO_{1-x}F_x$ [3], для которого, по-видимому, также важным является проявление особенностей межатомных $Ln-O$ -взаимодействий.

Анализ опубликованных ранее результатов показывает, что существенным аспектом, определяющим химические свойства сложных соединений редкоземельных элементов, является зарядовое состояние лантаноида. Так, для Yb известно, что его эффективный заряд определяется тонким балансом между энергией, требуемой для возбуждения $4f$ -электрона в валентную зону $4f^{14}(sd)^2(Yb^{2+})$, и большим значением энергии связи конфигурации $4f^{13}(sd)^3(Yb^{3+})$ [4]. Найденный баланс может быть смещен за счет роста внешнего давления [5–7] и влияния температуры.

По данным [8] относительное положение $La5d$ - и $La4f$ -атомных орбиталей (АО) соответствует тому, что $La4f$ -АО находятся выше уровня Ферми на 5.2 eV.

Исследование процесса окисления La методом фотоэлектронной спектроскопии показало, что при малых степенях окисления La наблюдается резонансное возрастание эмиссии из валентной зоны оксида в области энергий фотонов, соответствующих порогу возбуждения $La5p$ -состояний [9]. В работе [10] представлены спектры характеристических потерь энергий электронов La . По данным [10] в спектрах металлического лантана наблюдаются интенсивный пик с энергией 7.5 eV, связанный с переходами $La5d-La4f$ -АО, а также особенности разной степени выраженности при энергиях 3.6, 5.4, 12.1, 17.8, 20.5, 22.4 и 27 eV. Плечо 3.6 eV, по-видимому, связано с возбуждением переходов $La5d-La5d$ -АО. Переходы с энергиями 22.4 и 27 eV, вероятно, связаны с возбуждением перехода остоного $La5p$ -АО на $La5s$ -, p -АО в зоне проводимости. Анализ этих данных показывает, что $La5d$ -АО отсутствуют в области дна зоны проводимости. Также получено, что при окислении изменения $La4f$ -зоны незначительны. Отсюда следует, что при окислении в лантане происходят изменения в его $La5d$ -состояниях, которые могут быть реализованы двумя способами: 1) при окислении лантан полностью отдает свои валентные электроны и переходит в состояние с формальной степенью окисления $3+$, это приводит к малоинтенсивным переходам $La5d-La4f$; 2) другим является случай, когда согласно предположению [11], в переходных металлах с малым числом d -электронов в основном состоянии оксида не существует d -электронных состояний, а их место занимают p -состояния, так как они становятся более выгодными. По-видимому, аналогичный случай реализуется в оксидах лантана, о чем косвенно свидетельствует отсутствие в окисленном образце пиков 17.8 и 20.5 eV.

Для изучения состояния атомов лантана в кремнии авторы [12] использовали метод емкостной спектроскопии. Получено, что при введении в кремний высокой ($3 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) концентрации атомов лантана последние не проявляют электрической активности,

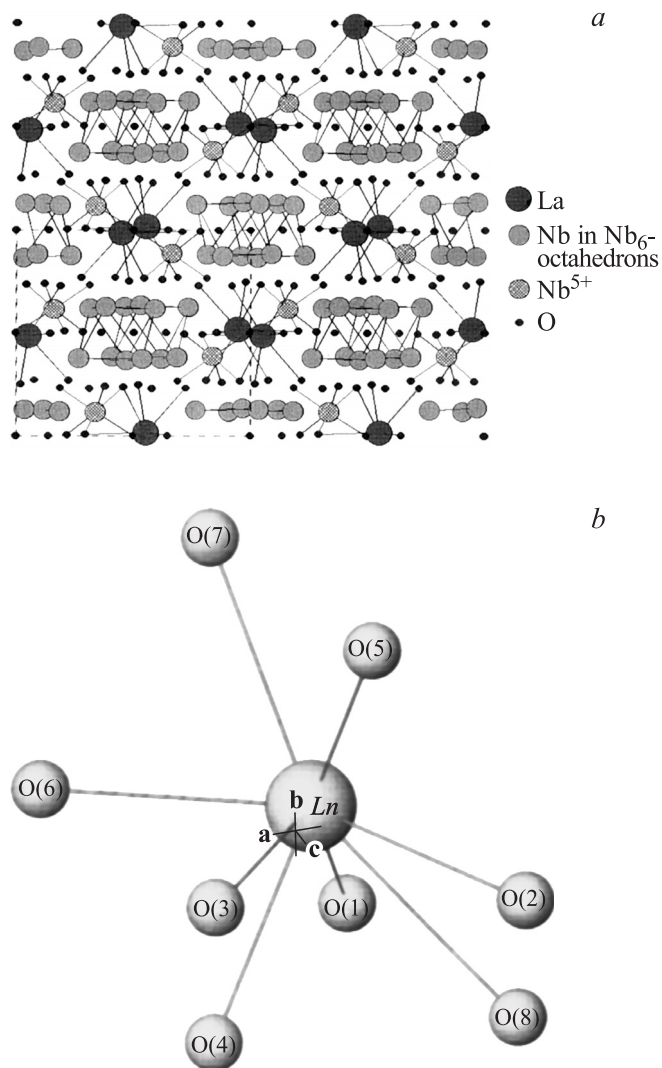


Рис. 1. Фрагмент кристаллической решетки $\text{LaNb}_7\text{O}_{12}$ [1] (a) и геометрия кластера $[\text{LnO}_8]^{13-}$, моделирующего $\text{Ln}-\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$)-взаимодействия (b).

однако их наличие приводит к снижению эффективности образования термических дефектов и увеличению концентрации электроактивных атомов дополнительно введенного гафния в процессе выращивания из расплава [12]. В [13] влиянием высоких давлений и температур объясняли присутствие смешанной $3+/4+$ валентности атомов титана в $R_{1-x}M_x\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}; M = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$). Показано, что тип кристаллической решетки — перовскитоподобный или орторомбический — зависит от величины индекса x : при $x = 0.2$ большее число ионов титана находится в состоянии степени окисления $3+$, тогда как при $x = 1/3$ число атомов титана с эффективным зарядом $3+$ незначительно.

По данным [14] большинство лантаноидов в оксидах принимает формальную степень окисления $+3e$ (e — модуль заряда электрона) и стехиометрию Ln_2O_3 , тогда как стехиометрия LnO_2 может существовать лишь для

элементов начала (Ce, Pr) и середины (Tb) ряда. Таким образом, можно заключить, что вариации эффективного заряда атома лантаноида могут служить отражением вариаций межатомных взаимодействий лантаноид–кислород и, следовательно, наблюдаемой нестабильности в сложных оксидах состава $\text{LnNb}_7\text{O}_{12}$. Результаты проверки такого предположения в отношении стабильности составов $\text{LnNb}_7\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$) представлены в последующих разделах настоящей работы.

2. Методика проведения расчетов

Спин-поляризованным кластерным X_α -методом дискретного варьирования (X_α -ДВМ) [15] выполняли квантово-химическое моделирование $\text{Ln}-\text{O}$ -межатомных взаимодействий в $\text{LnNb}_7\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Изучалась электронная структура полностью несимметричных кластеров $[\text{LnO}_8]^{13-}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$ (рис. 1, b). Геометрия рассчитываемых кластеров соответствовала структурным данным $\text{Ln} = \text{La}$ [1]: максимальное $\text{Ln}-\text{O}$ -расстояние составляло 2.9 \AA , минимальное — 2.4 \AA , так как ранее экспериментально было определено [2], что соединения $\text{LaNb}_7\text{O}_{12}$, $\text{CeNb}_7\text{O}_{12}$ и $\text{PrNb}_7\text{O}_{12}$ являются изоструктурными, параметры элементарных ячеек которых варьируются незначительно: $a = 10.764, 10.743, 10.738 \text{ \AA}$, $b = 9.192, 9.146, 9.137 \text{ \AA}$, $c = 10.313, 10.304, 10.303 \text{ \AA}$, $\beta = 104.25, 104.31, 104.21^\circ$ соответственно. Ввиду отсутствия экспериментальных структурных данных для других рассматриваемых элементов редкоземельного ряда при проведении всех расчетов параметры решеток считали неизменными, варьировали только тип центрального атома: атом La последовательно заменяли на атомы $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$. В расчетах в качестве граничных условий использовали сферу Ватсона [16], положительный заряд которой полностью компенсировал большой отрицательный заряд кластеров.

Рассмотрены механизмы, определяющие устойчивость кластеров ближайшего окружения атомов редкоземельных элементов. В настоящей работе расчеты электронной структуры проводили в отсутствии учета колебательного движения атомов, предполагая, что координаты атомов [1] соответствуют наиболее вероятному пространственному распределению. Зависимость электронной структуры от температуры может быть исследована при наличии экспериментальных данных о влиянии температуры на параметры элементарной ячейки и степень заполнения атомами соответствующих позиций.

При формальных степенях окисления лантаноида $+3e$ и атомов кислорода $-2e$ расчет выполняли в рамках двух моделей. Особенностью первой из них (I) являлось использование замороженного остова, который включал атомные орбитали $\text{Ln}1s - 5s$ -АО и $\text{O}1s$ -АО. Орбитали $\text{Ln}5p$ -, $5d$ -, $6s$ -АО и $\text{O}2s$ -, $2p$ -АО считались валентными, принимающими участие в химическом взаимодействии.

Вторая модель (II) предполагала в качестве замороженных основных $Ln1s$ — $5d$ -АО и $O1s$ -АО. Валентными считались соответственно $Ln6s$ -, $6p$ -АО и $O2s$ -, $2p$ -АО.

Во всех вариантах расчета проводили процедуру оптимизации базиса с целью однозначного определения эффективных зарядов лантаноида и кислорода. Базисные атомы помещали в потенциальные ямы (ПЯ) глубиной 12 и 5 Ry для лантаноидов и кислорода соответственно. Внешние $R1$ радиусы ПЯ составляли $R1(Ln) = 60$ а. у. и $R1(O) = 25$ а. у., внутренний радиус принимали одинаковым для указанных типов атомов и равным 4 а. у.

В процессе работы рассчитывали следующие параметры электронной структуры и химической связи: распределение молекулярных орбиталей по энергетической шкале, эффективные заряды атомов кластеров Q , заселенность перекрывания P орбиталей типа атом-атом и орбиталь-орбиталь, ширину запрещенной зоны ΔE_g , величины приведенной энергии связи \tilde{E}_{bin} , численно равной средней электрон-протон энергии связи в кластере [17]. Для вычисления E_{bin} использовали формулу: $\tilde{E}_{bin} = E_{bin}/(N_e^* N_p)$, где $E_{bin} = E_{bin}(List) - 2^* E_{exc}(List)$ [18], $E_{bin}(List)$ — энергия связи и $E_{exc}(List)$ — обменно-корреляционный вклад в полную энергию кластера, соответствующие прямым выходным данным программы [15], произведение $N_e * N_p$ — число пар взаимодействий между N_e -электронами и N_p -протонами в рассчитываемом кластере. Детали расчета $E_{bin}(List)$, за исключением знака обменно-корреляционного вклада, соответствовали представленным в [19].

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Результаты расчетов электронной структуры и параметров межатомных взаимодействий в кластерах $[LnO_8]^{13-}$, проведенных в рамках первой (I) и второй (II) моделей, представлены в табл. 1, 3 и табл. 2, 4 соответственно и рис. 2–5.

Из данных табл. 1 и рис. 2 (модель расчета I) видно, что в ряду замещающих элементов $Ln5p$ -АО остаются области занятых состояний, но сдвигаются значительно в область больших значений энергии связи при движении к концу рассмотренного ряда лантаноидов (рис. 3). При этом наблюдается сильная гибридизация $Ln5p-Ln5d$ -АО, где $Ln5d$ -АО заселяются только в результате гибридизации с заполненными $Ln5p$ -состояниями. Указанная гибридизация не влияет на формирование эффективного заряда лантаноида, так как происходит только перераспределение электронной плотности, изначально локализованной на $Ln5p$ -АО. Заселенность $Ln6s$ -АО в ряду металлов-заместителей увеличивается от начала к концу ряда и обусловлена ковалентным примешиванием к заполненным атомным состояниям, что определяет снижение положительных величин эффективных зарядов лантаноидов.

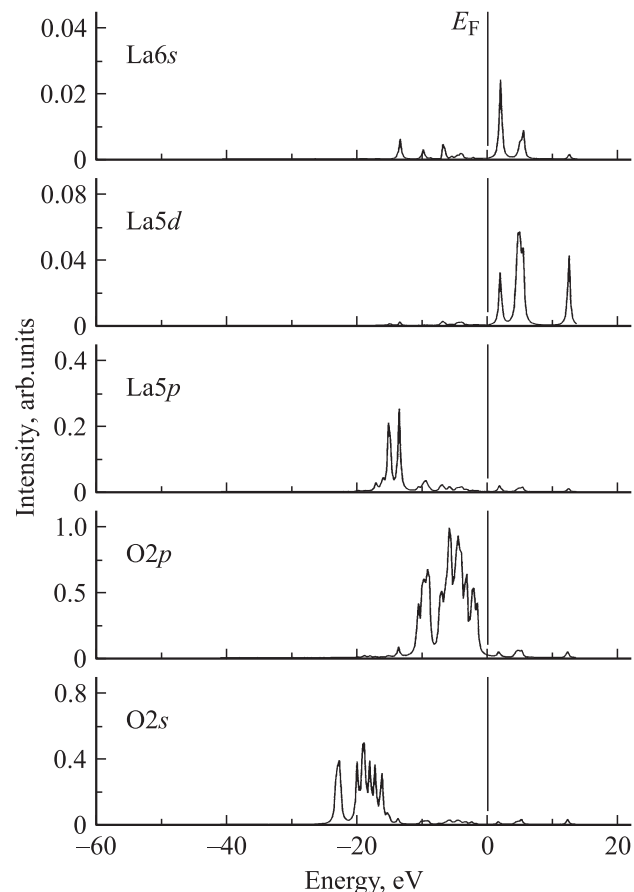


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний кластера $[LnO_8]^{13-}$, рассчитанные в первой модели.

Рассчитанные в модели I значения эффективных зарядов атомов кислорода отрицательны и также уменьшаются по абсолютной величине от начала к концу ряда исследуемых металло-заместителей. Получено, что в этом случае эффективные заряды лантаноидов близки по величине к $+3e$, а атомов кислорода — к величинам $-2e$, характерным для стехиометрии Ln_2O_3 . Из полученных результатов расчетов также следует, что используемая методика расчета I обеспечивает значительную ширину запрещенной энергетической зоны, которая составляет 3.35 eV для атома La (рис. 2) и уменьшается достаточно быстро в направлении конца ряда так, что для атома Eu этот параметр оказывается равным 1.54 eV (рис. 3).

На рис. 5, а представлены результаты выполненных в модели I расчетов приведенной энергии связи \tilde{E}_{bin} , численно равной средней электрон-протон-энергии связи в рассматриваемых кластерах. Получено, что данный параметр отрицателен и по абсолютной величине уменьшается незначительно при движении от начала к концу ряда: от значения 0.3629 eV у. а. для атома La до 0.3465 eV у. а. для атома Eu. Также интересным, на наш взгляд, представляется пошаговое изменение данного параметра при движении от атома лантана к атому церия

Таблица 1. Параметры электронной структуры кластеров $[LnO_8]^{13-}$, рассчитанные в первой модели (I)

Параметр	Ln						
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
$nLn5p, e$	5.3282	5.2907	5.2576	5.2302	5.2099	5.1954	5.1894
$nLn5d, e$	0.6797	0.7211	0.7659	0.8148	0.8698	0.9296	0.9961
$nLn6s, e$	0.3628	0.3734	0.3819	0.3876	0.3892	0.3879	0.3828
$nO2s, e$	1.9990	1.9993	1.9996	1.9998	2.0001	2.0003	2.0005
$nO2p, e$	5.9547	5.9526	5.9497	5.9461	5.9413	5.9356	5.9285
$Q(Ln), e$	2.6100	2.5954	2.5753	2.5482	2.5119	2.4677	2.4124
$-Q(O), e$	-1.9532	-1.9513	-1.9488	-1.9454	-1.9409	-1.9354	-1.9285
$\Delta E_g, eV$	3.3530	2.9800	2.6420	2.3310	2.0360	1.6700	1.5360
$\Delta \tilde{E}_{bin}, eV/u.a.$	—	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0028	0.0028

Таблица 2. Параметры электронной структуры кластеров $[LnO_8]^{13-}$, рассчитанные во второй модели (II)

Параметр	Ln						
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
$nLn6s, e$	0.7119	0.7114	0.7103	0.7066	0.6993	0.6876	0.6705
$nLn6p, e$	1.5372	1.4824	1.4452	1.4173	1.3949	1.3755	1.3568
$nO2s, e$	1.9866	1.9873	1.9878	1.9882	1.9888	1.9894	1.9902
$nO2p, e$	5.7323	5.7385	5.7428	5.7463	5.7495	5.7527	5.7564
$Q(Ln), e$	0.7251	0.7804	0.8187	0.8503	0.8800	0.9111	0.9470
$-Q(O), e$	1.7184	1.7253	1.7301	1.7340	1.7377	1.7416	1.7461
$\Delta E_g, eV$	0.1720	0.2160	0.2600	0.3030	0.3460	0.3900	0.4390
$\Delta \tilde{E}_{bin}, eV/u.a.$	—	0.0019	0.0022	0.0022	0.0023	0.0022	0.0022

Таблица 3. Рассчитанные в первой модели (I) заселенности перекрытия $P(e)$, характеризующие химическую связь атомов кластеров $[LnO_8]^{13-}$

Параметр	Ln						
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
P ($Ln5p, O2s$)	-0.0004	-0.0035	-0.0031	-0.0028	-0.0025	-0.0030	-0.0019
P ($Ln5p, O2p$)	-0.0331	-0.0300	-0.0270	-0.0244	-0.0220	-0.0204	-0.0183
P ($Ln5d, O2s$)	0.0064	0.0061	0.0060	0.0056	0.0054	0.0050	0.0050
P ($Ln5d, O2p$)	0.0156	0.0145	0.0143	0.0139	0.0129	0.0118	0.0101
P ($Ln6s, O2s$)	-0.0328	-0.0321	-0.0315	-0.0306	-0.0300	-0.0288	-0.0278
P ($Ln6s, O2p$)	-0.1506	-0.1529	-0.1533	-0.1574	-0.1600	-0.1623	-0.1651

Таблица 4. Рассчитанные во второй модели (II) заселенности перекрытия $P(e)$, характеризующие химическую связь атомов кластеров $[LnO_8]^{13-}$

Параметр	Ln						
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
P ($Ln6s, O2s$)	-0.0555	-0.0556	-0.0555	-0.0554	-0.0554	-0.0546	-0.0543
P ($Ln6s, O2p$)	-0.1191	-0.1245	-0.1300	-0.1349	-0.1408	-0.1471	-0.1543
P ($Ln6p, O2s$)	-0.1340	-0.1263	-0.1198	-0.1143	-0.1096	-0.1056	-0.1019
P ($Ln6p, O2p$)	-0.2553	-0.2534	-0.2523	-0.2526	-0.2540	-0.2565	-0.2603

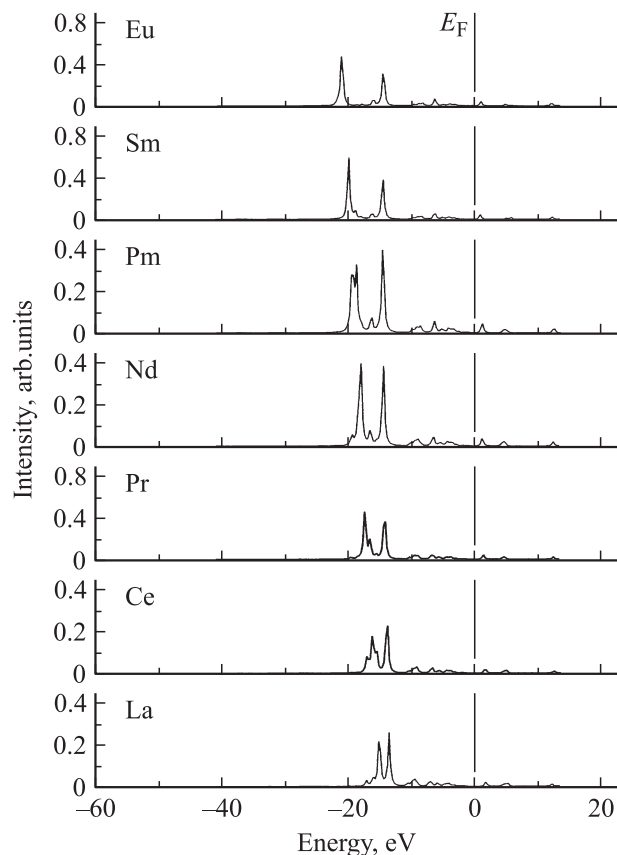


Рис. 3. Парциальные плотности $Ln5p$ -АО электронных состояний в кластерах $[LnO_8]^{13-}$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu$), рассчитанные в первой модели.

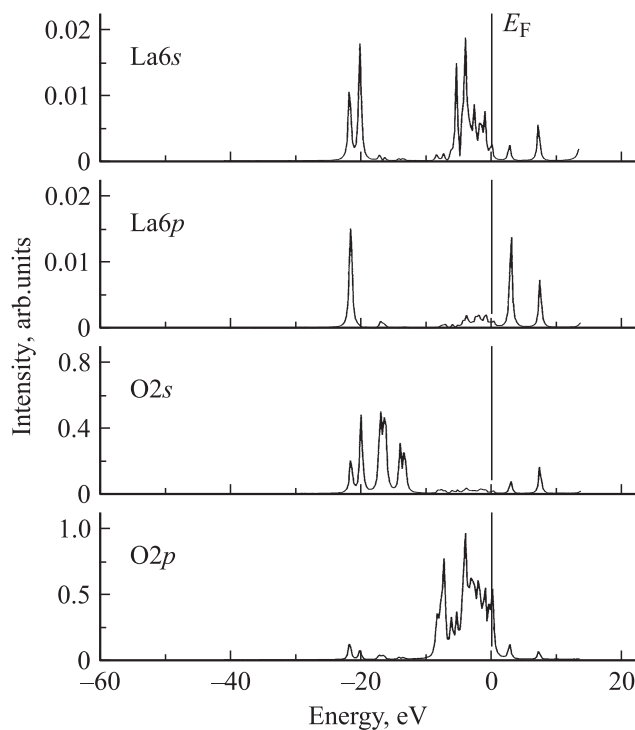


Рис. 4. Парциальные плотности электронных состояний кластера $[LnO_8]^{13-}$, рассчитанные во второй модели.

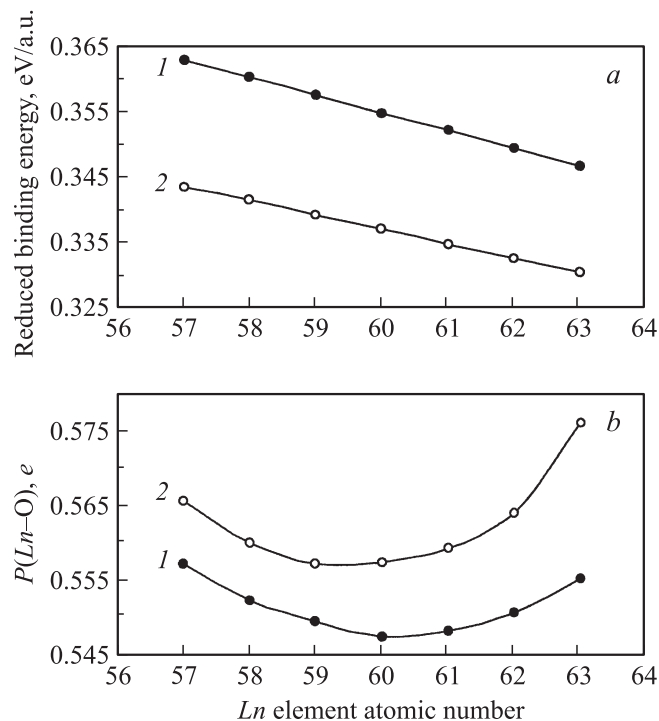


Рис. 5. Рассчитанные в первой (1) и во второй (2) моделях зависимости величин модуля приведенной энергии связи (a) и среднего модуля P заселенности перекрытия $Ln-O$ (b) от типа Ln -атома. Для лучшей визуализации точки 1 на рис. 5, b умножены на коэффициент 2.80.

и далее до европия на 0.0028 eV/u.a. (табл. 1). Указанные вариации свидетельствуют о средней величине ослабления межатомного связывания, фиксируемого при увеличении числа электронов на $4f$ -орбиталях лантаноидов.

Результаты расчетов электронной структуры кластеров $[LnO_8]^{13-}$ с использованием схемы расчета II представлены в табл. 2, 4. Из данных табл. 2 следует, что эффективные заряды атомов редкоземельных элементов менее значительны по величине в сравнении с данными, полученными в первой модели, варьируются от значения $+0.72e$ в начале ряда до $+0.95e$ в конце ряда, т. е. характеризуются увеличением к концу ряда рассмотренных металлов. Рост зарядов при использовании второй модели обуславливается уменьшением заселенностей как $Ln6s$ -, так и $Ln6p$ -АО. Заряды атомов кислорода при этом варьируются слабее в сравнении с данными, полученными в первой модели, однако сами величины зарядов атомов кислорода (около $-1.7e$) приближенно равны по величинам, рассчитанным в первой модели, но по модулю величины все же оказываются несколько ниже значений, рассчитанных при использовании модели расчета I.

В рамках второй модели получено, что ширина запрещенной зоны является незначительной и составляет 0.2–0.4 eV с увеличением к концу ряда рассмотренных элементов (рис. 4). На рис. 5, a представлены результаты проведенных в модели II расчетов приведенной

энергии связи \tilde{E}_{bin} в кластерах $[LnO_8]^{13-}$. Аналогично первой модели при движении к концу ряда атомов редкоземельных элементов зафиксировано уменьшение приведенной энергии связи кластера $[LnO_8]^{13-}$ по абсолютной величине от 0.3433 до 0.3303 eV/u.a., тогда как во всем интервале рассмотренных атомов данная величина остается отрицательной. В целом, переход от первой модели ко второй вызывает уменьшение модуля значений приведенной энергии связи на 0.02 eV/u.a., вариация данного параметра при движении по ряду лантаноидов остается также постоянной и слабо варьируемой в рамках двух применяемых моделей расчета.

На рис. 5, b и в табл. 3, 4 представлены средние по атомам кислорода полные атом-атом- $Ln-O$ и парциальные орбиталь-орбиталь-заселенности перекрывания P , рассчитанные в рамках первой и второй моделей. Из данных табл. 3 (модель расчета I) следует, что суммарные заселенности перекрывания P в рамках первой и второй модели отрицательны, однако в первой модели абсолютные значения заселенностей перекрывания меньше в сравнении с результатами применения второй модели. Обнаруженные закономерности показывают, что вторая модель имеет более атомоподобный характер, тогда как первая модель может быть использована в случае больших долей ионности связи между атомами.

Из данных табл. 3 (модель расчета I) следует, что при использовании первой модели расчета основным в межатомном $Ln-O$ -связывании является притяжение $Ln5d-O(2s-, 2p-)$ -АО и отталкивание $Ln(5p-, 6s-)-O(2s-, 2p-)$ -АО. Основным взаимодействием типа отталкивания является взаимодействие $Ln6s-$ и $O2p$ -АО (табл. 3).

В табл. 4 представлены результаты вычисления параметров межатомного связывания, рассчитанные во второй модели. В данном случае наблюдаются только взаимодействия типа отталкивания, практически все взаимодействия являются значимыми, за исключением $Ln6s-O2s$ -АО-взаимодействий, которые приблизительно в 2 раза слабее других рассмотренных взаимодействий.

Главной особенностью межатомного $Ln-O$ -отталкивания является немонотонная зависимость данного эффекта от атомного номера лантаноида (рис. 5, b). В рамках первой модели с ростом атомного номера происходит первоначальное ослабление межатомного отталкивания, так как заселенность перекрывания уменьшается (здесь и далее по абсолютной величине) от значения 0.1990e для La и до значения 0.1955e для Nd, затем следует рост указанных величин для атомов Pm, Sm и Eu. Если учесть при этом, что к концу рассмотренного ряда лантаноидов устойчивость кластеров $[LnO_8]^{13-}$, оцененная на основе величин приведенной энергии \tilde{E}_{bin} , также монотонно уменьшается, то мы видим действие двух однонаправленных тенденций, которые усиливают друг друга в части ослабления межатомного $Ln-O$ -связывания. В рамках второй модели минимум эффекта отталкивания фиксируется несколько раньше — для

празеодима Pr, и, начиная с Nd, наблюдается рост $Ln-O$ квантово-химического отталкивания.

4. Заключение

Таким образом, результаты квантово-химических X_α -ДВМ-расчетов показывают, что особенностью лантаноид-кислород взаимодействия и причиной экспериментально наблюдаемой структурной нестабильности ниобатов лантаноидов конца ряда рассмотренных атомов редкоземельных металлов является совместное действие снижения устойчивости кластеров $[LnO_8]^{13-}$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu$) и усиления квантово-химического отталкивания при прохождении минимума эффекта вблизи Nd (первая модель расчета) или Pr (вторая модель расчета).

Список литературы

- [1] J. Xu, T. Emge, M. Greenblatt. J. Solid State Chem. **123**, 21 (1996).
- [2] О.Г. Резницких, В.Г. Зубков, Н.И. Лобачевская, А.П. Тюнник, В.Г. Бамбуров. Неорг. материалы **42**, 591 (2006).
- [3] L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, A. Georges. ArXiv:0807.1037v2 (2008).
- [4] C. Dallera, M. Grioni, A. Shukla, G. Vanko, J.L. Sarrao, J.P. Rueff, D.L. Cox. Phys. Rev. Lett. **88**, 196403-1 (2002).
- [5] C. Dallera, O. Wessely, M. Colarieti-Tosti, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Jahansson, M.I. Katsnelson, E. Annesse, J.-P. Rueff, G. Vanko, L. Braicovich, M. Grioni. Phys. Rev. B **74**, 081101-1 (2006).
- [6] B. Johansson, A. Rosengren. Phys. Rev. B **11**, 2836 (1975).
- [7] C. Dallera, E. Annesse, J.-P. Rueff, A. Palenzona, G. Vanko, L. Braicovich, A. Shukla, M. Grioni. Phys. Rev. B **68**, 245114-1(2003).
- [8] H.R. Moser, B. Delley, W.D. Schneider, Y. Baer. Phys. Rev. B **29**, 2947 (1984).
- [9] М.Б. Цетлин, В.Г. Назин, Е.А. Шагаров, М.Н. Михеева, Д.С.-Л.Ло, Н. Хайес, С. Доунс. Поверхность **7**, 65 (1998).
- [10] М.Н. Михеева, В.Г. Назин. ФТТ **48**, 1153 (2006).
- [11] J.G. Chen. Surf. Sci. Rep. **30**, 1 (1997).
- [12] Ш.Б. Утамурадова, Х.С. Далиев, Э.К. Каландаров, Ш.Х. Далиев, Письма в ЖТФ **32**, 11 (2006).
- [13] Ji-Peng Miao, Zhe Lu, Zhi-Guo Zhang, Yu Sui, Zhi-Guo Liu, Xi-Qiang Huang, Da-Wei Dong, Xian-Jie Wang, Zheng-Nan Qian, Wen-Hui Su. J. Alloys Comp. **427**, 267 (2007).
- [14] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman. Phys. Rev. B **72**, 205118-1 (2005).
- [15] F.W. Averill, D.E. Ellis. J. Chem. Phys. **59**, 6412 (1973).
- [16] R.E. Watson. Phys. Rev. **111**, 1108 (1958).
- [17] E.I. Yuryeva. Int. J. Quantum Chem. **107**, 2556 (2007).
- [18] Э.И. Юрьева, Е.А. Юрьев, Р.Н. Плетнев. 8-й Междисциплинар. Междунар. симп. „Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах“. (2005). Ч. II. С. 207.
- [19] B. Delley, D.E. Ellis, A.J. Freeman, E.J. Baerends, D. Post. Phys. Rev. B **27**, 2132 (1983).