

УДК 539.2.01:541.57

М.В. РЫЖКОВ, А.Л. ИВАНОВСКИЙ

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛАХ. КАРБИД И НИТРИД ТИТАНА**

С использованием кластерного метода ДВ выполнены расчеты электронного строения 63- и 219-атомных кластеров в TiC в TiN. Рассмотрены новые возможности моделирования граничных условий кластера в кристалле. Для расчета эффективных зарядов на атомах применена новая методика интегрирования электронной плотности по пространству между ядрами.

Квантовое описание электронной подсистемы конденсированного состояния вещества и связанные с ним фундаментальные вопросы исследования природы химического связывания составляют одну из основных линий развития квантовой химии твердого тела. Существующее многообразие подходов и методов позволяет на количественном уровне находить многие электронные характеристики, используемые в теории химической связи.

Одной из центральных величин, представляющих интерес в квантовой химии, является эффективный заряд атома  $Q_{\text{эф}}$ . Его значение позволяет судить о валентности элемента в данном соединении, использовать при анализе термодинамических, транспортных, тепло- и электрофизических свойств, применяется при рассмотрении реакционной способности соединений, каталитических свойств и т.д. [1 — 3]. Понятие атомного заряда имеет также прямое отношение к эффектам локализации — делокализации электронной плотности [4], является неотъемлемой частью общей характеристики электронно-энергетического состояния кристалла [5, 6].

Экспериментальные оценки эффективных зарядов на атомах чаще всего делают с помощью спектроскопических методов [7 — 11]. Приемы теоретического определения этих величин в неэмпирических подходах также привлекали внимание исследователей, поскольку были неразрывно связаны с общей теорией химического взаимодействия в твердом теле. В настоящее время все существующие зонные и кластерные расчетные методы оснащены процедурами, позволяющими в прямой либо опосредованной форме вычислять  $Q_{\text{эф}}$ . Однако в большинстве кластерных подходов их определение основано на процедуре Малликена [16] либо сходной с ней по идеологии, где способы деления заселенностей перекрывания между неэквивалентными центрами не имеют строгого физического обоснования. Достаточно условны и величины зарядов, получаемые в зонных методах, поскольку схема построения МТ-потенциала (особенно для неплотнупакованных структур) вносит элемент случайности в расчетные  $Q_{\text{эф}}$ .

В настоящей работе использована оригинальная методика вычисления  $Q_{\text{эф}}$ , основанная на трехмерном диофантовом интегрировании электронной плотности, получаемой в ДВ расчете, по пространству между ядрами. Более детальное описание этой расчетной схемы дано в [17]. В качестве объектов приложения этого метода выбраны два представителя фаз внедрения [18] — TiC, TiN, широко используемые в практических целях и являющиеся классическими модельными объектами

ми для оценки возможностей теоретических и экспериментальных методов. Практически все известные расчетные схемы применялись к данным соединениям, что позволяет проводить их сравнительный анализ. Соответствующая библиография (до 1990 г.) приведена в [19], результаты последних работ даны в обзорах [20 — 24].

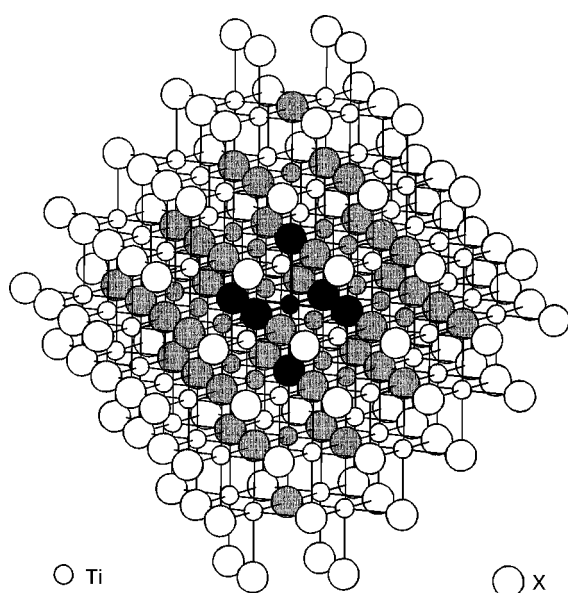
#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОД РАСЧЕТА

Моделирование электронного строения твердого тела конечным фрагментом его решетки ставит серьезную проблему граничных условий, таких чтобы атомы этого фрагмента находились в состояниях, максимально соответствующих макрокристаллу. Методики "погруженного кластера" [25], когда он погружается в псевдопотенциал большого числа координационных сфер, эту проблему не решают, поскольку отсутствие волновых функций соседей и возможностей перераспределения электронной плотности между выделенным фрагментом и остальным кристаллом сильно искажает состояние граничных атомов кластера. Процедуры перенормировки заселенностей таких центров [13] отчасти преодолевают эту трудность, однако требуют наложения дополнительных условий, например электронейтральности соединения, что приводит к дополнительным проблемам в случае нескольких неэквивалентных лигандов или неизовалентных примесей.

В настоящей работе граничные условия для фрагмента кристалла моделировались в оригинальной процедуре "расширенного кластера", в которой к основному фрагменту решетки, представляющему интерес (включающему одну или более элементарных ячеек, все кристаллографически неэквивалентные центры, примеси, дефекты и т.д.), добавляются атомы одной или более следующих координационных сфер с таким условием, чтобы все центры основной части ("ядра") кластера имели комплектное окружение и, кроме того, чтобы все вновь добавляемые атомы металла также имели всех, по крайней мере, ближайших соседей. Хотя размеры кластера (особенно для несимметричных систем) при этом существенно возрастают, расчет электронного строения проводится для всего фрагмента в целом, но в процессе самосогласования потенциалы и зарядовые плотности центров из внешней части заменяются на соответствующие характеристики, полученные в каждой итерации для кристаллографически эквивалентных атомов из "ядра" кластера. Такая схема является аналогом учета трансляционной симметрии кристалла при рассмотрении конечного фрагмента. Естественно, что при получении итоговых плотностей состояний из них вычитаются все вклады атомов из неосновной части кластера.

Данная процедура реализована на основе метода дискретного варьирования (ДВ) [26] с локальным обменно-корреляционным потенциалом [27]. В работе использовали расширенные базисы численных атомных орбиталей (АО), включавшие виртуальные  $Ti4p$ -состояния. Численное диофантово интегрирование в пространстве кластера проводилось по наборам трехмерных точек, включавших по 2500 и 1000 точек для каждого  $Ti$  и по 1500 и 500 точек для каждого лиганда в основной и неосновной частях кластера соответственно.

Рассматриваемые системы  $TiC$  и  $TiN$  имеют простую кубическую решетку [18], и поскольку нас интересовали идеальные кристаллы, объектом исследования являлись группировки  $TiX_6$  ( $X = C, N$ ). Однако для моделирования граничных условий к ней добавлялась неосновная часть в соответствии с отмеченными выше

Рис. 1. Структура кластера  $Ti_{79}X_{140}$ 

требованиями. Минимальный фрагмент, удовлетворяющий этим условиям, —  $Ti_{19}X_{44}$  ( $X = C, N$ ). Но в этих 63-атомных кластерах у лигандов "ядра" отсутствуют соседи (Ti) на расстоянии  $R\sqrt{3}$  (в противоположной вершине куба с ребром  $Ti - X$ ), поэтому были также рассмотрены фрагменты  $Ti_{79}X_{140}$ , где этот недостаток устранялся. Структура кластера  $Ti_{79}X_{140}$  приведена на рис. 1, более темным цветом показана его часть, соответствующая  $Ti_{19}X_{44}$ , и самое темное — ядро  $TiX_6$  (основная часть кластера во всех расчетах).

В настоящих расчетах была также использована оригинальная процедура вычисления эффективных зарядов на атомах, как интегралов от электронной плотности по пространству между ядрами [17]. Естественными границами отнесения объемного заряда к тому или иному атому были точки минимума электронной плотности, образующие довольно сложные поверхности, разделяющие все центры кристалла. Такая процедура дает величины, наиболее объективно соответствующие термину "эффективный заряд" и зависящие только от способа получения электронной плотности. В методе ДВ молекулярная орбиталь (МО) является линейной комбинацией АО атомов кластера, берущихся с их угловыми частями ( $s, p, d, f$  со всеми соответствующими значениями  $m$ ). Хотя параметрами самосогласования в используемой версии ДВМ являются малликовские конфигурации атомов, но если самосогласование достигнуто и входные конфигурации равны выходным, это значит, что и все другие характеристики электронного строения больше не меняются. Таким образом эффективные заряды вычисляются на основе распределения электронной плотности, на которое не накладывается никаких дополнительных приближений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Полученные в расчетах кластеров  $Ti_{19}C_{44}$  и  $Ti_{79}C_{140}$  полные и парциальные плотности состояний в диапазоне энергий от  $-15$  эВ (ниже  $E_F$ ) до  $+20$  эВ (выше  $E_F$ ) приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Поскольку соотношение числа атомов металла и лигандов в "ядре" кластеров ( $TiX_6$ ) отличалось от стехиометрии соединений, все вклады  $X2s, 2p$  были умножены на  $1/6$ . Итоговая форма плотностей состояний получалась размытием вклада каждой МО на гауссову функцию и суммированием для энергий от  $-15$  эВ до  $20$  эВ с шагом  $0,02$  эВ. Из сравнения этих результатов видно, что увеличение размеров кластера слабо влияет на ширину энергетических полос, однако меняет их форму, а делокализованные вакантные  $Ti4s, 4p$ -состояния сдвигает в область более высоких энергий, что закономерно, поскольку их протяженность составляет до 2 — 3 периодов решетки.

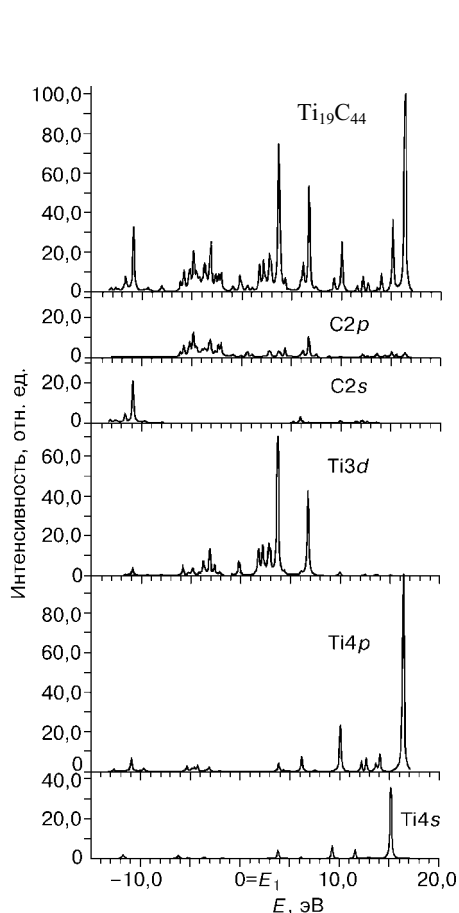


Рис. 2. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний кластера  $Ti_{19}C_{44}$

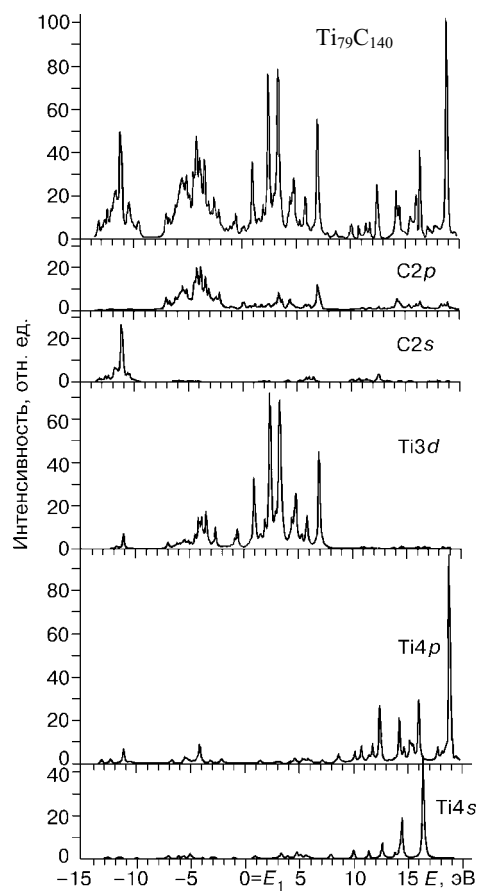


Рис. 3. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний кластера  $Ti_{79}C_{140}$

Электронное строение TiC, полученное в настоящих расчетах, хорошо согласуется с данными зонных расчетов этого соединения [19] и не вносит принципиальных изменений в результаты кластерных подходов (в том числе и ДВМ) для электронных состояний вблизи  $E_F$ , однако если ширина  $C2p$ - и  $Ti3d$ -полос в настоящей работе довольно близка к зонным параметрам, то для малых кластеров можно говорить только о согласии положений центров этих полос. Естественно, что характеристики делокализованных  $Ti4s,4p$ -состояний в малых кластерах в принципе не могут быть корректно воспроизведены.

На рис. 4 приведены полные и парциальные плотности состояний, полученные в расчете кластера  $Ti_{79}N_{140}$ . Сравнение рис. 3 и 4 дает хорошо известные отличия зонной структуры монокарбида и мононитрида титана [19]: энергии  $N2p$ -состояний на 2 эВ ниже, чем  $C2p$ , а  $N2s$ -полоса вообще не попадает в область от -15 эВ до  $E_F$ . Аналогичный сдвиг претерпевают и  $Ti3d$ -орбитали, в результате чего значительно растет плотность  $3d$ -состояний на  $E_F$ . Уменьшение энергии делокализованных МО также имеет место: на 1 эВ для  $Ti4p$  и на 2 эВ для  $Ti4s$ .

Анализ заселенностей перекрытия, качественно характеризующих порядок связей [28], подтвердил известные ранее данные, что основным взаимодействием являются  $Ti3d - C(N)2p$ . На втором месте в TiC стоят  $Ti4p - C2p,2s$ -связи и на

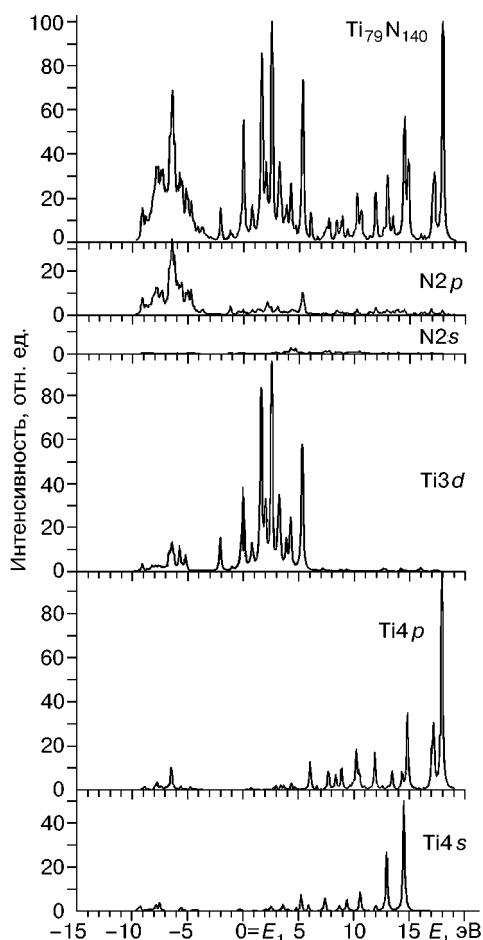


Рис. 4. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний кластера  $\text{Ti}_{79}\text{N}_{140}$

третьем —  $\text{Ti}4s$  —  $\text{C}2p$ . В  $\text{TiN}$  порядок несколько меняется:  $\text{Ti}4s$  —  $\text{N}2p$ -взаимодействие оказывается более сильным, чем  $\text{Ti}4p$  —  $\text{N}2p$ . Данный порядок связей получен для кластеров  $\text{Ti}_{79}\text{X}_{140}$ , в меньших группировках роль  $\text{Ti}4p$ -АО получается заметно большей и сравнимой с основным  $\text{Ti}3d$  —  $\text{X}2p$ -взаимодействием. Таким образом, большие заселенности перекрывания  $\text{Ti}4p$  —  $\text{X}2p$ -АО являются следствием небольших размеров кластеров. При переходе от 63-атомного к 219-атомному фрагменту они уменьшаются в два раза, а для малых кластеров всегда отмечался нереально большой вклад делокализованных состояний в связь. Кроме того, имеет место  $\text{Ti}$ — $\text{Ti}$ -взаимодействие (более слабое, чем  $\text{Ti}$  —  $\text{X}$ ) в основном за счет  $d$  —  $d$ -АО, причем оно растет при переходе от  $\text{TiC}$  к  $\text{TiN}$  и слабо зависит от размера кластера.

#### ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ В $\text{TiC}$ И $\text{TiN}$

Эффективные заряды  $Q_{\text{эф}}$  на атомах в настоящей работе вычислялись двумя способами: в традиционном малликеновском подходе, недостатки которого хорошо известны, и в интегральной процедуре. В последнем случае заряды на всех центрах определялись индивидуально, независимо от того, являлись ли они кристаллографически эквивалентными или нет, после чего  $Q_{\text{эф}}$  однотипных атомов усреднялись. Такая схема снижала случайные отклонения при численном интегрировании. Значения  $Q_{\text{эф}}$  оказались заметно чувствительнее к точности интегрирования по сравнению с энергиями МО и параметрами малликеновского анализа заселенностей, именно поэтому в настоящих расчетах использовалось такое большое число точек интегрирования ( $\text{Ti}$  — 2500,  $\text{X}$  — 1500). При достижении такой точности интегрирования изменение заряда на  $\text{Ti}$  не превышало 2 %, а средних  $Q_{\text{эф}}$  лигандов — менее 1 % (эффект усреднения  $Q_{\text{эф}}$  для 6 лигандов существенно повышал стабильность вычисляемых значений).

В табл. 1 приведены  $Q_{\text{эф}}$ , полученные в расчетах четырех кластеров двумя способами. Прежде всего отметим, что заряды в  $\text{TiN}$  меньше, чем в  $\text{TiC}$ , в соответствии с изменением формальных валентностей  $\text{C(IV)}$  и  $\text{N(III)}$ , но существенно отличаются от них по величине. Полагаем, что и в ионных соединениях эффектив-

Т а б л и ц а 1

Эффективные заряды на атомах в кластерах, моделирующих TiC и TiN, полученные численным интегрированием и в малликеновском анализе заселенностей АО

	Заряд	Ti <sub>19</sub> C <sub>44</sub>	Ti <sub>79</sub> C <sub>140</sub>	Ti <sub>19</sub> N <sub>44</sub>	Ti <sub>79</sub> N <sub>140</sub>	Ti <sub>79</sub> C <sub>140</sub> (*)
Интегральные	$Q_{Ti}$	1,565	1,624	1,474	1,426	1,628
	$Q_X$	-1,651	-1,768	-1,508	-1,591	-1,744
Малликеновские	$Q_{Ti}$	0,936	0,961	0,817	0,815	0,965
	$Q_X$	-1,006	-0,976	-0,848	-0,828	-0,974

ные заряды вряд ли будут равны валентностям атомов, но почти двукратное расхождение этих величин указывает на значительную ковалентную составляющую в химической связи TiC и TiN.

Второе обстоятельство, заслуживающее внимания, — это различие зарядов металла и лиганда, причем для интегральных зарядов оно выше, чем для малликеновских, и совсем неожиданно, что с увеличением размеров кластера оно растет. Таким образом, интегральные  $Q_{эф}$  оказываются гораздо чувствительнее к конечным размерам кластера, чем параметры малликеновского анализа. Отчасти это связано и с используемой процедурой самосогласования. В описанных выше расчетах все атомы металла, не входящие в "ядро", были эквивалентны центральному Ti, а углерода — шести лигандам, ближайшим соседям центрального атома. Однако в итерационном процессе можно дать возможность нескольким типам атомов металла и металлоида, не входящим в "ядро", меняться "естественным" образом, и только самые граничные атомы кластера делать эквивалентными "ядру". Нами был выполнен расчет кластера Ti<sub>79</sub>C<sub>140</sub>, в котором к атомам "ядра" было добавлено по одному типу независимо меняющихся центров Ti и C (12 и 8 штук соответственно). Результаты этого расчета обозначены (\*) и приведены в конце табл. 1. Легко видеть, что различие между  $Q_{Ti}$  и  $Q_X$  сократилось.

Получено, что интегральные  $Q_{эф}$  в 1,5 — 2 раза больше малликеновских из-за известной переоценки в последних заселенностей делокализованных вакантных Ti<sub>4s,4p</sub>-состояний и соответствующей недооценки заполнения 2p-АО лигандов.

В большинстве выполненных к настоящему времени расчетов TiC и TiN вычисляли эффективные заряды на металле и лигандах. Краткий обзор значений  $Q_{эф}$ , полученных разными авторами, дан в табл. 2. Экспериментальные оценки этих величин чаще сводились к определению тенденций их изменения в ряду фаз внедрения. Нам известна только одна работа [29], где на основе данных о рентгеновской дифракции по схеме, подобной малликеновской, получены заселенности Ti<sub>3d,4s</sub>-, C<sub>2s,2p</sub>-, N<sub>2s,2p</sub>-АО и по ним вычислены эффективные заряды на атомах. Хотя авторы [29] указывают на приближенный характер используемой методики (в одной из ее версий они получили  $Q_{Ti}$  1,37 и 1,33 в TiC и TiN соответственно), тем не менее мы будем использовать их результаты в качестве базы для сравнения  $Q_{эф}$ .

В расчетах молекулы TiN или малых кластеров TiX<sub>6</sub> [30 — 32] использовались малликеновские или подобные ей процедуры, дававшие небольшие заряды, которые к тому же увеличивались от TiC к TiN. В методе РВ [33]  $Q_{эф}$  определялись в соответствии с использованным M—T-приближением, как заряды в соответствующей сфере, но и здесь  $Q_{Ti}$  в TiN в три раза больше, чем в TiC. Увеличение размеров кластера [34 — 36] в целом приводило к увеличению абсолютных величин  $Q_{эф}$ , и все в той же малликеновской схеме их значения оказались близкими к соответствующим результатам настоящей работы (см. табл. 1). Таким образом,

Т а б л и ц а 2

Эффективные заряды на атомах TiC и TiN, полученные различными методами

TiC		TiN		Метод расчета (размер кластера)
$Q_{Ti}$	$Q_C$	$Q_{Ti}$	$Q_N$	
2,05	-2,05	1,91	-1,91	Эксперимент [ 29 ]
-	-	0,401	-0,401	ФЛЭП КВ (молекула TiN) [ 30 ]
0,50	-	0,64	-	МВГ (TiC <sub>6</sub> , TiN <sub>6</sub> ) [ 31 ]
0,495	-	0,642	-	МВГ (TiC <sub>6</sub> , TiN <sub>6</sub> ) [ 32 ]
0,41	-	1,21	-	$X_\alpha$ РВ (TiC <sub>6</sub> , TiN <sub>6</sub> ) [ 33 ]
0,50	-0,50	-	-	ППДП/2 (Ti <sub>6</sub> C <sub>7</sub> ) [ 34 ]
0,79	-0,79	-	-	ГО ЛКАО (Ti <sub>6</sub> C <sub>6</sub> ) [ 35 ]
1,17	-0,97	-	-	$X_\alpha$ ДВ (Ti <sub>14</sub> C <sub>13</sub> ) [ 36 ]
0,92	-1,00	-	-	$X_\alpha$ ДВ (Ti <sub>13</sub> C <sub>14</sub> ) [ 36 ]
1,73	-1,73	1,98	-1,98	Зонный ЛКАО-РМХ [ 37 ]
1,29	-1,29	1,29	-1,29	ЛППВ [ 38 ]
0,36	-0,44	0,33	-0,38	ППВ [ 39, 40 ]
1,06	-1,06	1,124	-1,124	ЛМТО ПАС [ 41 ]
0,21	-0,21	0,38	-0,38	ЛМТО [ 42 ]

П р и м е ч а н и е. Для кластерных расчетов в скобках даны размеры кластеров. С расшифровкой названий методов и деталями расчетных схем можно ознакомиться в соответствующих работах, на которые даны ссылки.

маллиkenовские заряды существенно не меняются при переходе от 27- к 63- и 219-атомным кластерам.

В зонном полуэмпирическом расчете [ 37 ] получены заряды, по абсолютной величине наиболее близкие к экспериментальным, однако тенденция их изменения в ряду TiC — TiN неправильная. Аналогичное расхождение с экспериментальной зависимостью имеет место и для результатов ЛМТО расчетов [ 41, 42 ] и ЛППВ [ 38 ], где получились одинаковые заряды в TiC и TiN. Правильное уменьшение  $Q_{эф}$  при переходе от карбида к нитриду получено только в метода ППВ [ 39, 40 ], где, кроме того, отличаются заряды на металле и лиганде. Последнее было следствием способа выбора  $M-T$ -сфер, а электронейтральность выполнялась за счет электронной плотности в межсферной области. Однако абсолютные величины  $Q_{эф}$  сильно отличаются от наших и от [ 29 ].

Таким образом, примененная в настоящей работе методика вычисления эффективных зарядов на атомах TiC и TiN дает наиболее разумные величины, которые могут быть обозначены этим термином. Дальнейшая проверка данного подхода может быть сделана либо после получения более корректных экспериментальных величин  $Q_{эф}$ , либо при воспроизведении полученного экспериментально немонотонного изменения этих величин (причем желательно небольшого изменения) в ряду каких-либо соединений. Поиск таких объектов для расчета сейчас проводится.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. — М.: Металлургия, 1968. — 410 с.
2. *Товбин М.В.* Физическая химия. — Киев: Высш. шк., 1975. — 488 с.
3. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979. — 677 с.
4. *Локализация и делокализация в квантовой химии.* / Под ред. О. Шевалье, Р. Додель, С. Дине, Ж.-П. Мальрье. — М.: Мир, 1978. — 411 с.
5. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. — М.: Мир, 1983. — Т.1. — 310 с.; Т. 2. — 331 с.
6. *Давыдов А.С.* Теория твердого тела. — М.: Наука, 1976. — 639 с.
7. *Нефедов В.И., Вовна В.И.* Электронная структура химических соединений. — М.: Наука, 1987. — 346 с.
8. *Ghosh P.K.* Introduction to photoelectron spectroscopy. — N.Y.: Wiley, 1983. — 377 p.
9. *Немошкаленко В.В., Алешин В.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. — Киев: Наук. думка, 1983. — 280 с.
10. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. — М.: Химия, 1984. — 255 с.
11. *Carlson T.* Photoelectron and Auger spectroscopy. — N.Y.: Plenum, 1976. — 417 p.
12. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л.* Квантовая химия твердого тела. — М.: Наука, 1984. — 334 с.
13. *Губанов В.А., Ивановский А.Л., Рыжков М.В.* Квантовая химия в материаловедении. — М.: Наука, 1985. — 331 с.
14. *Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А.* Прикладная квантовая химия. — М.: Химия, 1979. — 295 с.
15. *Skriver H.L.* The LMTO method. — Berlin: Springer, 1984. — 113 p.
16. *Слэтер Д.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. — М.: Мир, 1978. — 668 с.
17. *Рыжков М.В.* // Журн. структур. химии. — 1998. — **39**, № 6. — С. 1134 — 1140.
18. *Гольдшмидт Д.* Фазы внедрения. — М.: Мир, 1971. — Т. 1. — 424 с.
19. *Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А.* Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. — М.: Наука, 1990. — 210 с.
20. *Ivanovsky A.L., Zhilyaev V.A.* // Phys. Stat. Sol. (b). — 1991. — **168**, N 1. — P. 9 — 28.
21. *Ivanovsky A.L., Shveikin G.P.* // Ibid. — 1994. — **181**, N 4. — P. 251 — 289.
22. *Ivanovsky A.L., Gubanov V.A.* Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids / Ed. D.E. Ellis. — N.Y.: Kluwer Acad. Press, 1995. — P. 223 — 261.
23. *Ивановский А.Л., Гусев А.Л., Швейкин Г.П.* Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов IIIб, IVб подгрупп. — Екатеринбург: Наука, 1996. — 339 с.
24. *Жуков В.П.* // Журн. структур. химии. — 1997. — **38**, № 3. — С. 554 — 583.
25. *Ellis D.E., Benesh G.A., Byrom E.* // Phys. Rev. B. — 1979. — **20**, N 3. — P. 1198 — 1207.
26. *Press M.R., Ellis D.E.* // Ibid. — 1987. — **35**, N 9. — P. 4438 — 4454.
27. *Gunnarsson O., Lndqvist B.I.* // Ibid. — 1976. — **13**, N 10. — P. 4274 — 4298.
28. *Mulliken R.S.* // Ann. Rev. Phys. Chem. — 1978. — **29**. — P. 1 — 30.
29. *Dunand A, Flack H.D., Yvon K.* // Phys. Rev. B. — 1985. — **31**. — P. 2299 — 2315.
30. *Saba M. Mattar.* // J. Chem. Phys. — 1993. — **97**, N 13. — P. 3171 — 3180.
31. *Shveikin G.P., Gubanov V.A., Kurmaev E.Z.* // Mat. Res. Bull. — 1978. — **13**, N 3. — P. 1433 — 1439.
32. *Ивановский А.Л., Новиков Д.Л., Митрофанов Б.В. и др.* // Журн. неорганич. химии. — 1986. — **31**, № 1. — С. 48 — 53.
33. *Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., Кучеренко Ю.Н. и др.* // Докл. АН СССР. — 1980. — **252**, № 3. — С. 602 — 606.
34. *Lowther J.E.* // Less Common Metals. — 1984. — **99**, № 2. — P. 291 — 298.
35. *Самсонов Г.В., Горячев Ю.М., Охремчук Л.Н. и др.* // Изв. вузов: Физика. — 1977. — **1**. — С. 42 — 50.
36. *Gubanov V.A., Ivanovsky A.L., Shveikin G.P., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. — 1984. — **45**, N 7. — P. 719 — 730.
37. *Pai V.A., Sathé A.P., Marathe V.R.* // J. Phys.: Condens. Matter. — 1990. — **2**, N 11. — P. 9363 — 9371.
38. *Blacha P., Redinger J., Schwarz K.* // Phys. Rev. B. — 1985. — **31**, N 4. — P. 2316 — 2325.



39. Redinger J., Eibler R., Herzig P. et al. // J. Phys. Chem. Sol. – 1985. – **46**, N 3. – P. 383 – 398.
40. Herzig P., Redinger J., Eibler R., Neckel A. // J. Sol. St. Chem. – 1987. – **70**, N 2. – P. 281 – 294.
41. Zhukov V.P., Gubanov V.A., Jepsen O. et al. // Phil. Mag. – 1988. – **58**, N 2. – P. 139 – 152.
42. Haglund J., Grimvall G., Jarlborg T., Guillermet A.F. // Phys. Rev. B. – 1991. – **43**, N 18. – P. 14400 – 14417.

*Институт химии твердого тела УрО*

*РАН*

*ул. Первомайская, 91  
Екатеринбург 620219  
E-mail: ryz@ihim.uran.ru*

*Статья поступила*

*16 июня 1998 г.*

---