

Исследование электронной структуры и химической связи гексацианоферрата (III) свинца

© В.М. Зайнуллина, М.А. Коротин*, Л.Г. Максимова

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: Veronika@ihim.uran.ru, mkorotin@optics.imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2003 г.)

В окончательной редакции 10 марта 2004 г.)

Неэмпирическим методом ТВ–LMTO в приближении LSDA + U выполнены расчеты электронной структуры гексацианоферрата (III) свинца. Изучено влияние вакансий в подрешетке свинца на электронный спектр, химическую связь и магнитные свойства $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$. Для этого соединения получен электронный спектр с полупроводниковым характером проводимости и показано, что наличие полупроводниковой щели связано с зарядовым упорядочением ионов железа (III).

Работа поддержана проектами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-03-32806, 01-02-17063. Один из авторов (В.М.З.) благодарит Фонд содействия отечественной науке.

Недавно синтезированы безводные гексацианоферраты (ГЦФ) (II, III) свинца и олова [1]. На основе рентгено- и нейтронографических данных установлено, что фазы состава $Pb_2Fe(CN)_6$, $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ и $Sn_2Fe(CN)_6$ имеют тригональную сингонию [2]. Эти соединения относятся к группе цианометаллатных комплексных соединений типа $A_k^{(II)}[Fe^{(II,III)}(CN)_6]_m^{n-}$ (A — катионы переходных элементов), большинство из которых характеризуется высокими значениями температуры Кюри и хорошими ионообменными свойствами (способность катионов переходных металлов первой координационной сферы комплекса обмениваться с тяжелыми одновалентными ионами щелочных металлов в растворе) [3–6]. Данные физико-химические свойства ГЦФ *p*-, *d*-элементов обуславливают возможность их использования в качестве неорганических сорбентов и прекурсоров для построения трехмерных молекулярных магнитов с регулируемыми магнитными моментами [3–6].

Известно, что существование магнитного порядка в ГЦФ связано с косвенными обменными взаимодействиями через (CN)-группы [3,4], в то время как прямые взаимодействия Fe–Fe отсутствуют, поскольку расстояния между ближайшими ионами железа составляют обычно более 6 Å. Магнитные взаимодействия между октаэдрами $Fe(CN)_6$ осуществляются через магнитный ион A по схеме $\dots - (NC)_5 - Fe^{III} - CN - A - NC - Fe^{III} - (CN)_5 - \dots$, где A = Fe, Co, Ni, Cr, Mn. В соединении $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ октаэдры $Fe(CN)_6$ связаны между собой ионами Pb^{2+} . Природа магнитных взаимодействий в ГЦФ свинца в настоящее время неизвестна. Квантово-химические исследования электронного спектра и химической связи цианометаллатных комплексов ограничиваются главным образом кластерными расчетами фрагментов кристаллической решетки типа $(CN)_5 - A - NC - B - (CN)_5$ [7,8]. Исключением являются работы [9–11]. Авторами [9]

рассчитаны электронная структура $Pb_2Fe(CN)_6$ и эффективные заряды на атомах (трехмерные интегралы от зарядовой плотности по пространственным областям, заключенным между точками минимума электронной плотности) методом дискретного варьирования с использованием модели „расширенного кластера“. Эффективный заряд на атомах железа варьировался в диапазоне от 2.35 до 2.75 и оказался выше их формальной степени окисления в $Pb_2Fe(CN)_6$. В [10,11] представлены результаты зонных расчетов электронного спектра и химической связи для фаз $Pb_2Fe(CN)_6$, $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ и $Sn_2Fe(CN)_6$ на базе неэмпирического линейного метода muffin-tin-орбиталей в приближении сильной связи (ТВ–LMTO) и зонного метода Хюккеля.

Для выяснения особенностей магнитных свойств $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ выполнены расчеты его электронной структуры в рамках неэмпирического метода ТВ–LMTO в приближении LSDA + U [12].

1. Кристаллическая структура

Комбинацией порошковых рентгено- и нейтронографических данных по методу Ритвелда установлено, что безводный $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ имеет тригональную сингонию (пространственная группа $P\bar{3}$, $Z = 1$) с параметрами кристаллической решетки $a = 7.1879(3)$ Å, $c = 5.5092(4)$ Å [11]. Соединение $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ структурно фазе $Pb_2Fe(CN)_6$ (табл. 1). Оно состоит из слоев, образованных $[Fe(CN)_6]^{n-}$ -комплексами, где $n = 3, 4$ (рис. 1). Ионы железа Fe^{2+} , Fe^{3+} находятся внутри этих комплексов и координируются шестью (CN)[–]-группами. Ионы свинца располагаются внутри искаженных октаэдров, образованных шестью ионами азота, принадлежащими шести ближайшим $Fe(CN)_6$ -комплексам (три комплекса из одного слоя и

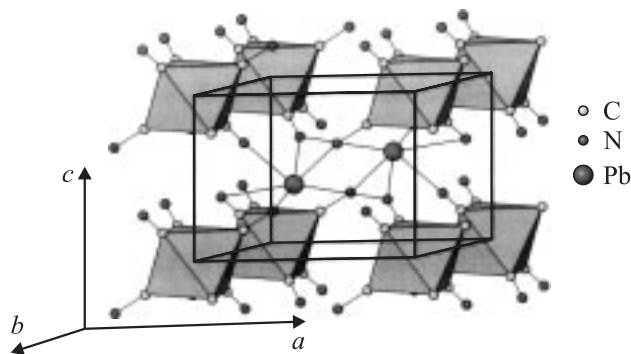


Рис. 1. Кристаллическая структура фазы $Pb_2Fe(CN)_6$.

три из другого). Межатомные расстояния Pb–N делятся на два типа: три длинных и три коротких. Соединения $Pb_2Fe(CN)_6$ и $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ являются слоистыми: тройки ближайших комплексов $[Fe(CN)_6]^{n-}$ с помощью мостиковых атомов свинца объединяются в слои. Эти же мостиковые атомы свинца (координационное число составляет $3 + 3$) соединяют ближайшую тройку комплексов из соседнего слоя. Взаимодействия между комплексами осуществляются с помощью связей типа азот–свинец–азот.

В отличие от $Pb_2Fe(CN)_6$ в кристаллической решетке $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ примерно $1/4$ часть позиций свинца оказывается вакантной. Вакансии в подрешетке свинца распределяются статистически.

Таблица 1. Структурные параметры фаз $Pb_2Fe(CN)_6$ и $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$

Атом (позиция)	x/a	y/b	z/c	N
$Pb_2Fe(CN)_6$				
Pb (2d)	1/3	2/3	0.6005 (2)	1.00
Fe (1a)	0	0	0	1.00
C (6g)	0.0654 (6)	0.2502	0.1956 (8)	1.00
N (6g)	0.3014 (5)	0.9053	0.3070 (7)	1.00
$Pb_{1.5}Fe(CN)_6$				
Pb (2d)	1/3	2/3	0.5959 (6)	0.91
Fe (1a)	0	0	0	1.00
C (6g)	0.0595 (7)	0.2455 (7)	0.1979 (9)	1.00
N (6g)	0.3016 (6)	0.9085 (5)	0.3093 (8)	1.00

Примечание. N — заселенность атомной позиции.

2. Детали расчета

В рамках функционала локальной спиновой плотности LSDA + U [12], учитывающего одноузельные кулоновские корреляции, выполнены расчеты электронной структуры ГЦФ (III) свинца.

В расчетах использовалась ячейка состава $Pb_3[Fe(CN)_6]_2E_{39}$, где E — пустые сферы. Поскольку

данные методы разработаны и используются для плотноупакованных структур, в атомный базис ГЦФ с достаточно „рыхлой“ структурой вводились дополнительные пустые сферы. Их размещали главным образом между слоями железо-углерод-азотных октаэдров. Выбор состава расчетной ячейки для фазы $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ осуществлялся следующим образом. Во-первых, выбирался такой состав расчетной ячейки, который оптимально соответствовал составу исследуемой фазы. Во-вторых, для этого состава использовалась ячейка с минимальным атомным базисом. Выбранная таким образом ячейка состава $Pb_3[Fe(CN)_6]_2E_{39}$ была получена путем двукратной трансляции элементарной тригональной ячейки в направлении оси c и удалением одного из четырех атомов свинца. Симметрия такой ячейки ниже, чем симметрия ячейки фазы $Pb_2Fe(CN)_6$. В модельной структуре $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ имеется два типа неэквивалентных атомов железа (Fe1 и Fe2), три типа неэквивалентных атомов свинца и шесть типов атомов углерода и азота. Атом железа типа Fe2 располагается ближе к вакансии свинца. В основу используемой ячейки положено периодическое повторение дефектов (вакансий свинца), что является предположением данной модели.

В базис валентных орбиталей фазы $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ включались валентные ns -, np -орбитали атомов Pb, C, N, E и $4s$ -, $4p$ -, $4d$ -состояния Fe. Атомные $(n + 1)d$ -орбитали C, N и nd -состояния Pb учитывались только в рамках методики down-folding [13], основанной на теории возмущения Левдина [14]. Расчеты выполнялись для 32 k -точек на полную зону Бриллюэна (по 12 k -точек на ее неприводимую часть). Для $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ оптимальные отношения радиусов r_{Pb}/r_C и r_{Fe}/r_C составили 3 и 1.92 соответственно. Предполагалось, что для $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ пустая сфера, находящаяся в позиции атома свинца, приобретает его радиус.

Как оказалось, результаты немагнитных расчетов для фазы $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ противоречат экспериментальным данным. Отсутствие запрещенной щели на уровне Ферми в электронном спектре кристалла $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ вызвано игнорированием в LSDA-расчетах сильных корреляционных эффектов, характерных для соединений железа. Поэтому для фазы $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ были выполнены неэмпирические расчеты в приближении LSDA + U, позволяющем исследовать системы с сильными кулоновскими корреляциями. В расчетах использовались следующие параметры: $U = 8.0$ eV, $J = 0.88$ eV.

Анализ схем заполнения $3d$ -орбиталей ионов железа для фазы $Pb_{1.5}Fe(CN)_6$ выполнен с использованием расчета матриц заселенности ионов Fe^{3+} в локальной системе координат (ЛСК). ЛСК представляет собой декартову систему координат с атомом железа в точке отсчета, полученную путем преобразования тригональной системы координат в кубическую [15]. В результате группы $3d$ -орбиталей атомов железа типа E_2 и E_1 , A_1 , характеризующие тригональную сингонию рассматриваемых фаз, преобразуются в группы орбиталей типа e_g и t_{2g} .

Таблица 2. Атомные параметры, использованные в расчетах по методу Хюккеля: потенциалы ионизации валентных орбиталей H_{ii} , показатели экспонент ξ_i и весовые коэффициенты C_i при экспонентах в выражениях для атомных орбиталей слэтеровского типа [17]

Атом	Орбиталь	H_{ii}, eV	$\xi_1 (C_1)$ $\xi_2 (C_2)$
Pb	6s	15.7	2.35 (1.00)
	6p	8.0	2.06 (1.00)
Fe	4s	9.10	1.90 (1.00)
	4p	5.32	1.90 (1.00)
	3d	12.60	5.35 (0.5505) 2.0 (0.6260)
C	2s	21.4	1.625 (1.00)
	2p	11.4	1.625 (1.00)
N	2s	26.0	1.95 (1.00)
	2p	13.4	1.95 (1.00)

Анализ природы и прочности химических взаимодействий в $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ выполнен посредством полуэмпирического расширенного метода Хюккеля (PMX) [16]. Стандартные значения параметров, использованные в PMX-расчетах, табулированы в [17] и представлены в табл. 2.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Электронная структура, полученная в приближении LSDA, для фаз $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ обсуждалась нами ранее в [10,11]. В соответствии с результатами выполненных расчетов электронная структура $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ характеризуется большим числом острых узких пиков, наличие которых характерно для молекулярных кристаллов. В электронном спектре этих соединений можно выделить четыре полосы. В низкоэнергетической области располагается полоса 6s-состояний свинца и 4s-состояний железа, которая расщепляется на две самостоятельные зоны для фазы $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$. Широкая валентная зона состоит из гибридных 2p-состояний углерода и азота с существенным вкладом Fe3d- и Pb6s-состояний. Вблизи уровня Ферми наблюдается сильное расщепление 3d-состояний атомов железа на два узких пика, соответствующих t_{2g} - и e_g -типам кубической симметрии.

Согласно результатам немагнитных расчетов, фаза $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ характеризуется металлическим типом проводимости. Уровень Ферми попадает на вершину узкого пика, состоящего главным образом из 3d-состояний ионов Fe.

Для учета корреляционных эффектов, которые, по видимому, достаточно сильны для фазы $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$, были выполнены расчеты в приближении LSDA + U.

Они привели к двум стабильным решениям (с близкими значениями полной энергии) для ферромагнитного порядка ионов железа. Первое решение соответствует полупроводнику со значением запрещенной щели 1.18 eV, второе — полуметаллу. Для обоих решений магнитный момент составил $2\mu_B$ на расчетную ячейку $\text{Pb}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{E}_{39}$. Полные и парциальные плотности состояний для $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ с металлическим и полупроводниковым типами проводимости представлены на рис. 2, 3. Полная плотность состояний для фазы $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ с металлическим типом проводимости (рис. 2) по форме и порядку расположения зон занимает промежуточное положение между электронными спектрами немагнитных фаз $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$. Расчетный магнитный момент на ионах железа Fe^{3+1} и Fe^{3+2} одинаков и равен $1\mu_B$. На основе анализа матриц заселенности ионов Fe^{3+} в ЛСК (см. раздел 2) предложена схема заполнения 3d-орбиталей этих ионов (рис. 4, a). Оба иона железа находятся в низкоспиновом состоянии (имеют один неспаренный электрон на 3d-орбиталях).

Электронный энергетический спектр для $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ с полупроводниковым типом проводимости, найденный из LSDA + U-расчетов (рис. 3), существенно отличается от электронного спектра, полученного на основе немагнитного расчета [11]. В области значений энергий -7.4 , -6.7 и 1.2 eV появляются три пика (C' , D' , C''), соответствующие 3d-состояниям Fe2. В интервале энергий от -1.2 до 0 eV наблюдаются три пика 3d-состояний ионов Fe1. Существенный вклад в плотность состояний пиков D и D' вносят валентные ns-, np-состояния

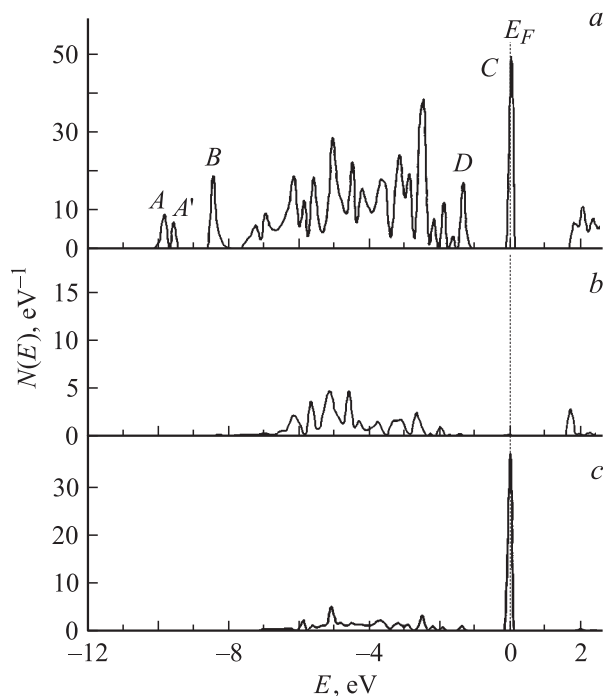


Рис. 2. Полная (a) и парциальные плотности 3d-состояний Fe1 (b) и Fe2 (c) для полуметалла $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$. LSDA + U-расчет.

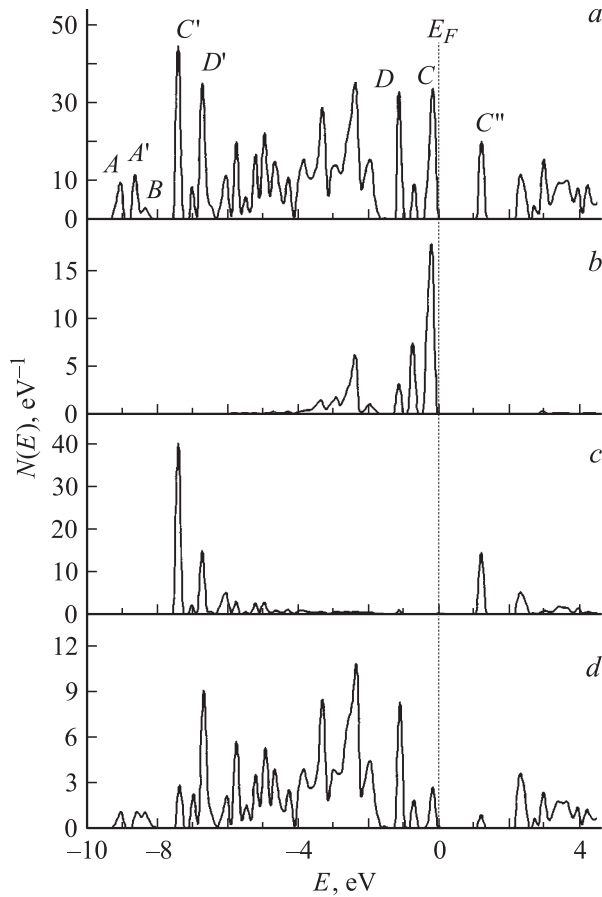


Рис. 3. Полная (a) и парциальные плотности $3d$ -состояний Fe1 (b) и Fe2 (c), $2p$ -состояний C (d) для полупроводника $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$.

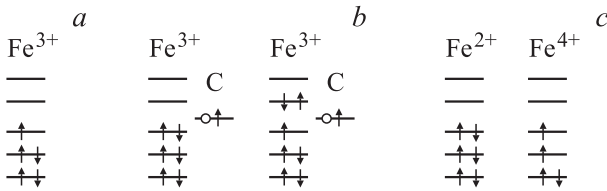


Рис. 4. Схемы зарядовой поляризации ионов железа для полуметаллического $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ (a), для полупроводника $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ при сильной $\text{Fe}3d-2p$ -гибридизации (b) и зарядовом упорядочении ионов железа (c).

ионов углерода, азота и свинца. Наблюдается сдвиг зон $6s$ -состояний свинца (пики A, A') и $4s$ -состояний железа (пик B) в более низкоэнергетическую область электронного спектра $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ по сравнению с их положением в спектре $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Расчетный магнитный момент на ионах железа в полупроводнике $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ равен нулю для Fe1 и $1.97 \mu_B$ для Fe2. На основании анализа матриц заселенности ионов Fe^{3+1} , Fe^{3+2} в ЛСК получены разные схемы заполнения $3d$ -орбиталей ионов железа. Ион железа типа Fe1 немагнитен, т.е. находится в низкоспиновом состоянии, а ион Fe2 имеет два неспарен-

ных электрона на $3d$ -оболочке (промежуточное состояние). Обычно трехвалентные ионы железа в низкоспиновом состоянии имеют электронную конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^2$ (рис. 4, a). Присутствие в полупроводнике $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ ионов железа Fe^{3+} с магнитными моментами, равными нулю и $1.97 \mu_B$, можно представить посредством одной из двух возможных схем. В первой схеме наличие таких магнитных моментов на трехвалентных ионах железа объясняется сильной гибридизацией $3d$ -орбиталей железа и $2p$ -орбиталей углерода (рис. 4, b), во второй схеме — зарядовым упорядочением ионов железа Fe^{2+} и Fe^{4+} (рис. 4, c).

В первом случае в результате сильной $\text{Fe}3d-C2p$ -гибридизации один ион углерода будет сбрасывать электрон на t_{2g} -уровень иона Fe^{3+1} , находящегося в низкоспиновом состоянии, а другой ион углерода — на e_g -орбитали иона Fe^{3+2} в промежуточном состоянии (рис. 4, b). Данная схема хорошо объясняет распределение электронов только в случае полупроводника, хотя неясно, каким образом орбитали типа t_{2g} ионов железа могут участвовать в гибридизации с $2p$ -орбиталями ионов углерода. В случае полуметалла схема сильной гибридизации не позволяет объяснить наличие единичного магнитного момента на ионах железа (III).

Более убедительным объяснением различия в расчетных величинах локальных магнитных моментов на ионах железа Fe1 и Fe2 в полупроводниковом $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ является предположение о существовании зарядового упорядочения ионов железа Fe^{2+} и Fe^{4+} (рис. 4, c). В его пользу свидетельствуют три аргумента. Во-первых, в этой схеме примерно одинаковая $\text{Fe}3d-C2p$ -гибридизация наблюдается для всех решений (полупроводник и полуметалл). Во-вторых, в пользу зарядового упорядочения ионов железа (III) в $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ свидетельствует выигрыш в энергии, когда высокоэнергетические e_g -состояния остаются незанятыми. И наконец, в-третьих, на правильность этого предположения указывают разные заряды на $3d$ -орбиталях внутри сфер ионов Fe1 и Fe2: их разность составила $0.5e$. Мы придерживаемся второй схемы объяснения зарядовой поляризации ионов железа, согласно которой зарядовое упорядочение ионов железа (III) (типа Fe^{2+} , Fe^{4+}) является причиной появления обнаруженных экспериментально [18] полупроводящих свойств в фазе $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Наряду с расчетами электронной структуры и магнитных характеристик $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ выполнен анализ химических взаимодействий с помощью РМХ.

Для оценки парных взаимодействий использовалась малликовская заселенность перекрывания связи Q — одна из характеристик ковалентной составляющей химической связи в твердом теле. Для кристалла с учетом трансляционной симметрии волновой функции φ_i заселенность перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО) между атомом, находящимся в точке I,

Таблица 3. Длина связи (L) и ЗПКО (Q) в фазах $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$

Кристалл		Pb–N1	Pb–N2	Fe–C	C–N
$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$L, \text{Å}$	2.429	2.901	1.926	1.131
	Q, e	0.258	0.018	0.571	1.699
$\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$	$L, \text{Å}$	2.442	2.911	1.932	1.145
	Q, e	0.264	0.042	0.569	1.667

и атомом с центром в точке \mathbf{m} имеет вид

$$Q_{lm} = 2 \sum_k \sum_{i \in l} \sum_{j \in m} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{l})) c_k^{i*} c_k^j \times \int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{m}) d\mathbf{r},$$

где k нумерует занятые кристаллические орбитали.

Результаты анализа ЗПКО, рассчитанных по приведенному выше уравнению, представлены в табл. 3. Для сравнения приводятся значения ЗПКО для $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Очевидно, что основную роль в химическом связывании в структуре ГЦФ играют сильные ковалентные взаимодействия Fe–C и C–N в слоях, образованных октаэдрами $\text{Fe}(\text{CN})_6$. ЗПКО для связей C–N почти в 3 раза выше, чем ЗПКО для связей Fe–C. Вклад длинных связей Pb–N2 мал. При переходе от $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ к $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ наблюдаются усиление связей Pb–N, незначительное понижение прочности связи Fe–C и ослабление взаимодействий C–N. Величины ЗПКО для связей Fe–C, C–N хорошо коррелируют со значениями их длин (табл. 3). Иная ситуация имеет место для взаимодействий Pb–N. При увеличении длины связи Pb–N в $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ ее прочность повышается. Наблюдаемая тенденция изменения прочности связей в ГЦФ (III) свинца свидетельствует о подвижности электронной плотности в системе связей $\dots - \text{Fe} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Pb} - \dots$. Усиление взаимодействий Pb–N вызвано переносом электронной плотности от атомов азота вблизи вакансии к атомам свинца. Эффект смещения электронной плотности от ионов железа к вакансии свинца через цепочку C–N-связей, приводящий к понижению прочности связи Fe–C и повышению прочности смежных с вакансией связей Pb–N, подтверждается магнитными расчетами электронного спектра. Наблюдается смещение $6s$ -состояний свинца в низкоэнергетическую область электронного спектра для фазы $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ (рис. 3, а) по сравнению с $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Итак, использование метода ТВ–LMTO в приближении LSDA + U позволило выполнить расчеты электронной структуры недавно синтезированного гексааноферрата (III) свинца. Полученный полупроводниковый характер проводимости $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ совпадает с экспериментальными данными. Особенность электронной структуры данного класса соединений заключается

в сильном расщеплении $3d$ -состояний атомов железа на два узких пика, соответствующих t_{2g} - и e_g -типам кубической симметрии вблизи уровня Ферми. Полупроводниковый характер проводимости в $\text{Pb}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ возможен при зарядовом упорядочении ионов железа (III) типа Fe^{2+} , Fe^{4+} . Сильные ковалентные взаимодействия наблюдаются в железо-углерод-азотных октаэдрах. Взаимодействия Pb–N имеют смешанный ионно-ковалентный характер.

Список литературы

- [1] Е.В. Поляков, Т.А. Денисова, Л.Г. Максимова, Н.А. Журавлев, Л.Ю. Булдакова. ЖНХ **45**, 2, 334 (2000).
- [2] V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, I.F. Berger, L.G. Maksimova, T.A. Denisova, E.V. Polyakov, I.G. Luplun. Solid State Sci. **3**, 3, 361 (2001).
- [3] И.В. Танаева. Химия ферроцианидов. Наука, М. (1971).
- [4] В.В. Павлищук. Теорет. и эксперим. химия **33**, 6, 341 (1997).
- [5] Massaaki Ohba, Nobuo Fukita, Hisashi Okawa. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **10**, 1733 (1997).
- [6] И.А. Коваль, К.Б. Яцимирский, С. Трофименко, В.В. Павлищук. Теорет. и эксперим. химия **34**, 6, 351 (1998).
- [7] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaisserman, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain. Coord. Chem. Rev. **190-192**, 1023 (1999).
- [8] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet. Science **262**, 1554 (1993).
- [9] М.В. Рыжов, Т.А. Денисова, В.Г. Зубков, Л.Г. Максимова. ЖСХ **41**, 6, 1123 (2000).
- [10] V.P. Zhukov, V.M. Zainullina, V.G. Zubkov, T.A. Denisova, A.P. Tyutyunnik. Solid State Sci. **3**, 5, 539 (2001).
- [11] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Г. Зубков, А.П. Тютюнник, Л.Г. Максимова. Т.А. Денисова. ЖСХ, в печати.
- [12] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen. Phys. Rev. B **52**, 8, R 5467 (1995).
- [13] W.R.L. Lambrecht, O.K. Andersen. Phys. Rev. B **34**, 4, 2439 (1986); O.K. Andersen, O. Jepsen. Phys. Rev. Lett. **53**, 27, 2571 (1984).
- [14] P.-O. Löwdin. J. Chem. Phys. **19**, 11, 1396 (1951).
- [15] K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams, J. Kübler. Phys. Rev. B **30**, 8, 4734 (1984).
- [16] M.-H. Whangbo, R. Hoffman. J. Am. Chem. Soc. **100**, 6093 (1978).
- [17] S. Alvarez. Tables of parameters for extended Huckel calculations. Universitat de Barcelona, Barcelona (1989).
- [18] В.М. Зайнуллина, В.Г. Зубков, А.П. Тютюнник, Л.Г. Келлерман, С.Н. Шкерин, Л.Г. Максимова. Т.А. Денисова. В сб.: XXI Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии. Киев (2003).