

УДК 548.31

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СУЛЬФАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2007 Ю.Н. Журавлев\*, Л.В. Журавлева, О.В. Головко

ГОУ ВПО "Кемеровский государственный университет"

Статья поступила 30 ноября 2006 г.

В рамках теории функционала локальной электронной плотности методом псевдопотенциала в базе численных атомных псевдоорбиталей рассчитано распределение валентной и разностной плотности в кристаллических сульфатах  $M_2SO_4$  (M: Li, Rb, Cs) и двойных сульфатах  $M\text{LiSO}_4$ . Показано, что в сульфате лития неэквивалентные в кристаллографическом отношении атомы кислорода находятся в разном зарядовом состоянии и имеют разную силу химического связывания с серой. Анионы связаны между собой посредством атомов лития, которые образуют с кислородом тетраэдрические комплексы. В сульфате рубидия электронные облака анионов перекрываются и образуются цепочные структуры. Химическая связь между анионом и катионом имеет ионный характер. Эти особенности электронного строения проявляются в двойных сульфатах, где также образуются комплексы  $\text{LiO}_4$ , связывающие анионные цепочки, а тяжелые металлы являются катионами.

**Ключевые слова:** функционал плотности, электронная плотность, подрешетки, разностная плотность, химическая связь, сульфат лития, сульфат рубидия, сульфат цезия, двойные сульфаты.

## ВВЕДЕНИЕ

Сульфаты щелочных металлов  $M_2SO_4$  (M: Li, Rb, Cs) обладают рядом уникальных электрических, оптических, механических свойств, что делает их объектом пристального внимания многих исследователей [1]. Не менее интересные свойства имеют их двойные соли  $M\text{LiSO}_4$ . Прежде всего, это связано с изучением многочисленных единичных или последовательных обратимых структурных переходов в пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические, сегнетоэластические и несоизмерные фазы.

Упорядоченные фазы сульфатов металлов относятся к трем структурным типам: моноклинная с пространственной группой  $C_{2h}^5$ , число формульных единиц  $Z = 4$  ( $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ); орторомбическая —  $D_{2h}^{16}$ ,  $Z = 4$  ( $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ); орторомбическая —  $D_{2h}^{17}$ ,  $Z = 2$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Высокотемпературные фазы имеют гексагональную структуру типа  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  (пространственная группа  $D_{6h}^4$ ,  $Z = 2$ ), которая может существовать лишь при наличии ориентационного разупорядочения тетраэдрических групп  $\text{SO}_4$ .

В двойных сульфатах  $M\text{LiSO}_4$  анионы образуют каркасную структуру типа тридимита за счет связи между собой через тетраэдры  $\text{LiO}_4$ . В некотором интервале температур симметрия этих кристаллов является орторомбической с пространственной группой  $D_{2h}^{16}$ . В зависимости от размера катиона M фазовые переходы в сегнетоэластическую фазу с пространственной группой

\* E-mail: zhur@kemsu.ru

$C_{2h}^5$  происходят при понижении температуры, либо непосредственно ( $CsLiSO_4$ ), либо через ряд промежуточных структурных форм, включая несоизмерную фазу ( $RbLiSO_4$ ).

На основе экспериментальных исследований [2—6] сформировалось представление о том, что в основе фазовых переходов  $D_{6h}^4 \rightarrow D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2h}^5$  лежат процессы упорядочения тетраэдрических групп. При этом вопросы образования химической связи как в чистых, так и двойных сульфатах, характер ее изменения при фазовых переходах в литературе практически не обсуждались, за исключением [7—9]. Поэтому в настоящей работе проводится систематическое изучение пространственного распределения валентной и разностной плотности, и на основе этого делаются выводы о механизмах образования химической связи в кристаллических сульфатах, характере ее изменения при фазовых переходах.

Валентную плотность рассчитывали в рамках теории функционала локальной электронной плотности с использованием нелокальных BSH-псевдопотенциалов в базе численных атомных псевдоорбиталей  $sp^3d^5$ , которые получали путем решения уравнения Шредингера с теми же псевдопотенциалами, а числа заполнения варьировали таким образом, чтобы получить близкую к экспериментально наблюдаемой диаграмму энергетических уровней атома. Для анализа механизмов образования химической связи использован метод подрешеток [10], посредством которого рассчитывают разностную плотность  $\Delta\rho$  вычитанием из валентной кристаллической плотности всех составляющих кристалл подрешеток. Из условия нормировки электронных плотностей на число электронов следует, что карты  $\Delta\rho$  будут содержать области как положительных, так и отрицательных значений, которые дают наглядное представление о перетоке заряда между подрешетками при их взаимодействии.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

При обычных условиях сульфат лития имеет упорядоченную моноклинную структуру [11] со слабо искаженным ГЦК окружением сульфатных групп и ионами лития в тетраэдрических полостях. В тетраэдре  $SO_4$  все связи являются неэквивалентными: S—O1 1,470, S—O2 1,471, S—O3 1,474, S—O4 1,478 Å. Атомы лития образуют две неэквивалентные подрешетки и находятся в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода, принадлежащих разным сульфатным группам, а все расстояния Li—O также различны: Li1—O4 1,914, 1,976, Li1—O1 1,963, Li1—O3 1,976 Å; Li2—O2 1,928, 1,990, Li2—O1 1,962, Li2—O3 1,981 Å.

При 851 К образуется суперионная фаза  $\alpha$ - $Li_2SO_4$  [12], которая обнаруживает высокую ионную проводимость, ионы  $Li^+$  в ней занимают разупорядоченные позиции, а атомы кислорода вращаются относительно атомов серы. При температуре 723 К и давлении 7,2 ГПа  $\epsilon$ - $Li_2SO_4$  имеет структуру, подобную  $Na_2SO_4(III)$  с группой симметрии  $D_{2h}^{17}$  и  $Z = 2$  [13].

При комнатной температуре кристаллографические параметры  $Rb_2SO_4$  приведены в [14],  $Cs_2SO_4$  — в [15]. Атомы кислорода образуют в сульфате рубидия три подрешетки: S—O1 1,492, S—O2 1,473, S—O3(4) 1,466 Å, металлы — две: Rb1—S 3,415, Rb2—S 3,544 Å, а сера — одну. Структуры этих кристаллов описаны в [16].

Сульфат лития образует с другими сульфатами кристаллические твердые растворы. Наиболее распространенным способом их получения является рост кристаллов  $MLiSO_4$  испарением из водного раствора эквимолекулярного состава  $Li_2SO_4 \cdot 4H_2O$  и  $M_2SO_4$ . Двойной сульфат  $RbLiSO_4$  (RLS) при комнатной температуре имеет моноклинную структуру (пространственная группа  $C_{2h}^5$ ,  $Z = 4$ ), в которой длины связей S—O1 1,4332, S—O2 1,4427, S—O3 1,4505, S—O4 1,4509, Li—O1 1,881, Li—O4 1,905, Li—O2 1,943, Li—O3 1,967 Å [17]. В интервале 438—474,5 К наблюдаются 6 фазовых переходов, характеристика которых приведена в [6]. Выше 474,5 К разупорядоченная параэлектрическая фаза орторомбическая. Эта структура является результатом равномерного распределения сульфат-ионов между двух разрешенных позиций, локализованных симметрично плоскости  $bc$ .

Кристаллическая структура  $CsLiSO_4$  (CLS) описана в [18]: при комнатной температуре структура орторомбическая, а при 163 К — моноклинная. Межатомные расстояния в ромбиче-

ской фазе равны S—O1 1,436, S—O2 1,449, S—O3(4) 1,462 Å и Li—O1 1,854, Li—O2 1,894, Li—O3(4) 1,956 Å.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

SO<sub>4</sub> — слабоустойчивая молекула, которая стабилизируется, присоединяя к себе два электрона, в результате чего получается анион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В свою очередь, изолированный анион также нестабилен, и в [19] показано, что он становится устойчивым, присоединив четыре молекулы воды. В анионе SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> заряд атома серы близок к нулю, и его электронная конфигурация  $3s3p^{2,4}3d^{2,6}$ , т.е. внешние 6 электронов атома серы находятся в возбужденном состоянии и заряды на атомах кислорода равны 0,5 *e* (*e* — заряд электрона).

Распределение валентной плотности  $\rho$  и разностной плотности  $\Delta\rho$  приводится в актуальных кристаллографических плоскостях в единицах  $e/\text{Å}^3$ . Используется равномерная шкала. Для указания пространственного масштаба следует применять приведенные выше межатомные расстояния.

**Сульфат лития.** Распределение валентной и разностной плотности в плоскости *ab* приведено на рис. 1, где на вставках указаны профили  $\Delta\rho$  вдоль линий S—O и Li—O. Атомы O1 находятся на расстоянии 0,319 Å над и под указанной плоскостью, O2 — 0,029, O3 — 0,708, O4 — 0,251, S — 0,317, Li1 — 0,343, Li2 — 0,374 Å. Расстояние между атомами кислорода соседних анионных групп O2—O2 2,735 Å и атомами Li2—Li2 2,806 Å. Эти четыре атома образуют параллелограмм со сторонами 1,928 и 1,990 Å. На вставке для линии S—O использованы следующие обозначения: S—O1 — сплошная жирная, S—O2 — пунктирная, S—O4 — сплошная тонкая, а для линий Li—O — пунктирная кривая соответствует короткой из них.

Максимальная валентная плотность приходится на позиции аниона, и она мала на катионе. Не наблюдается общих линий уровня  $\rho$  для соседних анионов, что свидетельствует о слабом перекрытии их волновых функций. Плотность на атомах серы составляет  $0,6 e/\text{Å}^3$ , и это значительно меньше, чем на кислороде. Плотность на атомах кислорода также на порядок больше, чем на литии, и для этих атомов не наблюдается общих контурных линий. Контуры валентной плотности заметной величины охватывают атомы кислорода и анион в целом.

Распределение разностной плотности указывает на то, что заряд вытекает из внутриатомных областей атомов и натекает во внешние области. Для атомов кислорода они имеют асимметричную форму *p*-орбиталей  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа (по отношению к линии S—O). Для атомов O1 и O2 заряд вытекает из *p* $\pi$ -области и натекает в *p* $\sigma$ -область, в результате чего на линиях связей

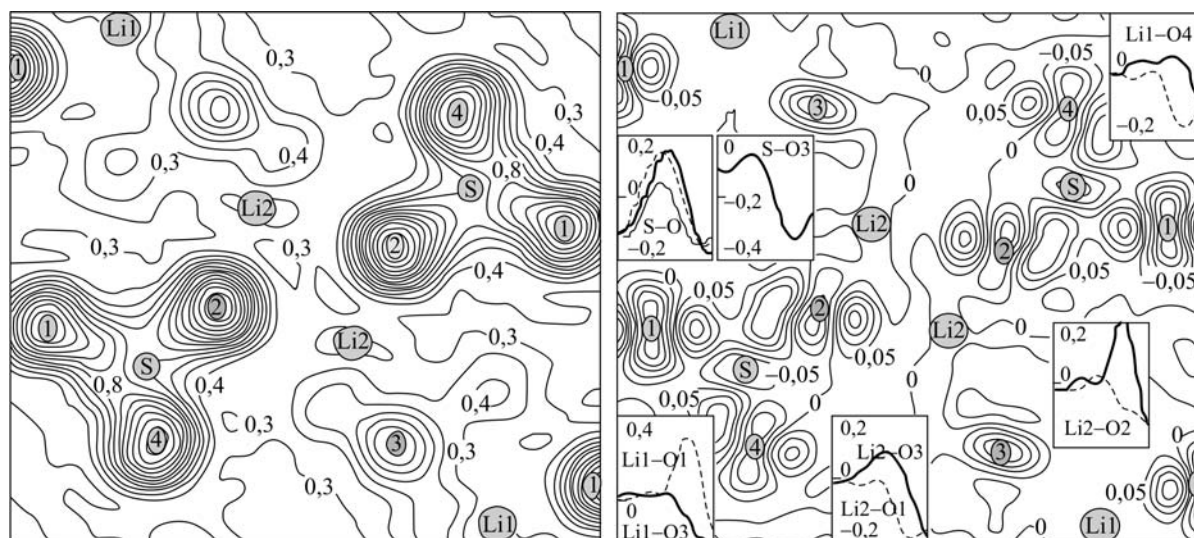


Рис. 1. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: распределение валентной (слева) и разностной (справа) плотностей в плоскости *ab*

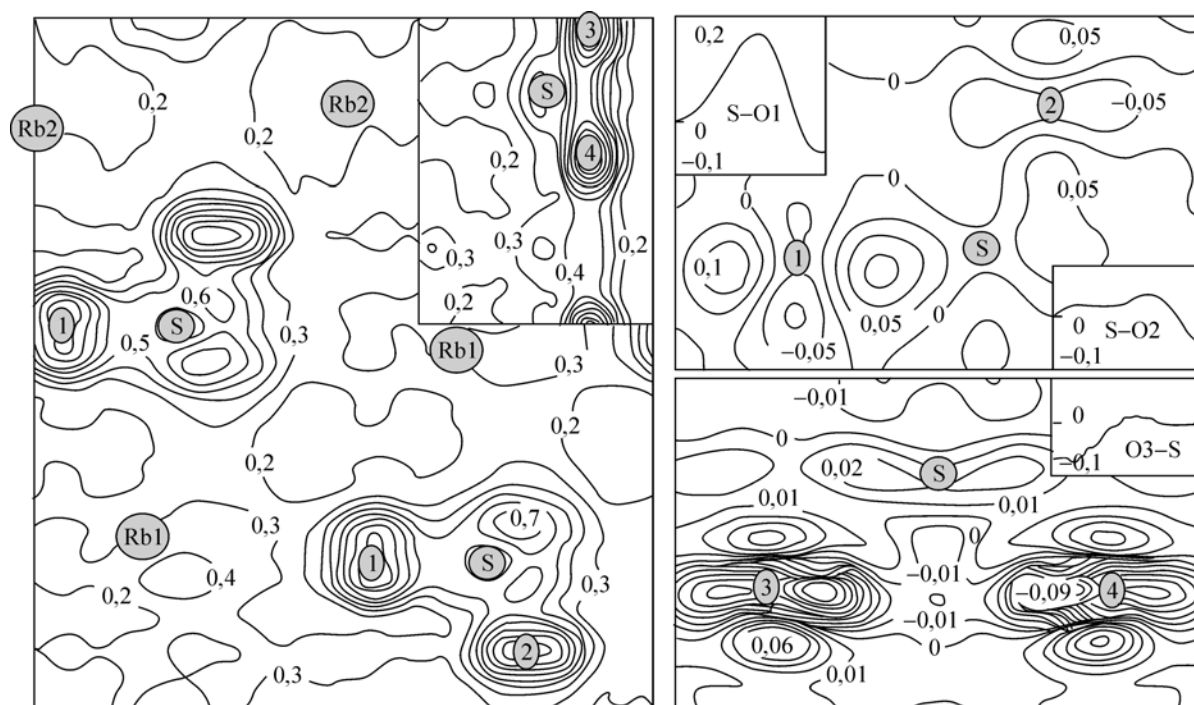


Рис. 2.  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ : распределение валентной плотности в плоскости  $ac$  (слева) и разностной плотности (справа) в плоскости  $S-O1-O2$  (сверху), плоскости  $O3-S-O4$  (снизу)

$S-O1$ ,  $O2$  появляются максимумы  $\Delta\rho$  заметной величины. Для атомов  $O3$ ,  $O4$  заряд вытекает из  $p\sigma$ -областей и натекает в  $pl$ -область так, что на линии связи  $S-O4$  появляется незначительный положительный разностный заряд, а для  $S-O3$  он и вовсе отсутствует. Таким образом, химические связи в сульфате лития будут не равнозначны, и связь  $S-O3$  является наименее прочной из всех остальных. Очевидно, здесь реализуется ковалентная связь  $\pi$ -типа. Различный характер перетока заряда в атомах кислорода свидетельствует о том, что они находятся в разном зарядовом состоянии. На позиции атомов серы приходится отрицательная область  $\Delta\rho$ , и они имеют положительный эффективный заряд.

Электронный заряд вытекает из окрестности ядра лития, так что эффективный заряд атома положительный. Для атомов  $Li2$  области натекания заряда атомов кислорода ориентированы так, что на линии  $Li2-O$  приходится небольшой избыточный электронный заряд, и в этом случае можно говорить о наличии слабой связи между кислородом и литием. Аналогичное распределение  $\Delta\rho$  наблюдается и для атомов  $Li1$ . Таким образом, в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , помимо сульфатных комплексов  $\text{SO}_4$ , образуются устойчивые образования  $\text{Li}_1\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_4$ .

В центре параллелограмма  $O2-Li2-O2-Li2$  имеется локальный максимум валентной и разностной плотности, который является связующим звеном для молекулярных групп. Этот максимум обеспечивается, в том числе, за счет передачи заряда подрешеткой  $Li2$ . Аналогичным образом подрешетка  $Li1$  передает большую часть своего валентного заряда в область между атомами  $O4-O4$   $3,118 \text{ \AA}$ . Распределение валентной плотности в подрешетках  $Li1$ ,  $Li2$  характеризуется ее максимальными значениями на серединах линий, соединяющих ближайшие атомы, и минимальными на позициях ядер. Это означает, что взаимодействие атомов в подрешетках приводит к внутриатомной  $s-p$ -гибридизации, и уже в такой форме литий участвует в образовании химической связи. Таким образом, именно металлические подрешетки обеспечивают устойчивую конфигурацию анионных групп относительно друг друга.

Распределение валентной и разностной плотности в  $\epsilon\text{-Li}_2\text{SO}_4$  отличается от  $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$  и подобно  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [8]. В  $\epsilon$ -фазе атомы лития и кислорода образуют по две подрешетки, причем  $Li1-O2$  (4 атома)  $1,955$ ,  $Li1-O1(2)$   $1,982$ , а  $Li2-O2$  (2)  $1,898$ ,  $Li2-O1(2)$   $2,214 \text{ \AA}$ . Имеется заметное перекрытие электронных облаков прежде всего атомов кислорода вдоль направле-

ний O1—O1 (ось  $z$ ) и O2—O2 (ось  $x$ ). Разностная плотность показывает вытекание заряда вдоль линии O2—O2 и натекание на O1—O1 так, что на связи S—O образуются примерно одинаковые максимумы (механизм перетока заряда  $p\pi \rightarrow p\sigma$ ), но O2 имеет существенно больший отрицательный заряд. Li2 передает свой валентный заряд в область между атомами O1 соседних анионов, а Li1 — в область между атомами O2, стабилизируя тем самым каркасную структуру из анионных цепочек.

**Сульфаты рубидия и цезия.** Распределение валентной и разностной плотности в  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  приведено на рис. 2. Валентная плотность, так же как и в сульфате лития, максимальна на анионе и минимальна в межанионном пространстве. Область  $0,7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  вблизи атома серы в анионе является следствием пересечения плоскости  $ac$  линиями плотности, охватывающими эквивалентные атомы O3(4), расположенными в перпендикулярной плоскости. В этом направлении наблюдается заметное перекрытие волновых функций соседних анионов так, что они образуют цепочки. Формы электронных облаков атомов O1, O2 имеют форму эллипсоидов вращения.

Распределение разностной плотности  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  в целом подобно сульфату калия [9]. Области перетока электронного заряда здесь не имеют такой четкой направленности, как в  $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$ . Заряд натекает в связывающие и антисвязывающие области вдоль линии S—O. Наибольший избыточный электронный заряд приходится на линию связи S—O1 и наименьший — S—O3(4). Заряд вытекает из области вдоль линии O3—O4 и натекает во внешнюю область так, что образуется подобие зарядовой трубки, благодаря которой и образуется устойчивая цепочечная структура из анионов.

Атомы серы находятся в области положительных значений  $\Delta\rho$  и их эффективный заряд, в отличие от сульфата лития, является скорее отрицательным. Заряд также вытекает из обширных областей атомов рубидия, поэтому связь анионов и катионов здесь имеет преимущественно ионный характер.

**Двойные сульфаты.** На рис. 3 приведено распределение валентной и разностной плотности в плоскости  $ac$  моноклинной фазы RLS. Атомы рубидия расположены на расстоянии 0,06, 0,04  $\text{\AA}$ , лития — 0,02, 0,03  $\text{\AA}$ , серы — 0,01, 0,02  $\text{\AA}$ , O1 — 0,01, 0,006  $\text{\AA}$ , O4 — 0,48, 0,49  $\text{\AA}$  от рассматриваемой плоскости. На вставке приведена валентная и разностная плотность в плоскости O1—S—O2, разностная плотность в плоскости O3—S—O4, а также профили  $\Delta\rho$  вдоль линий

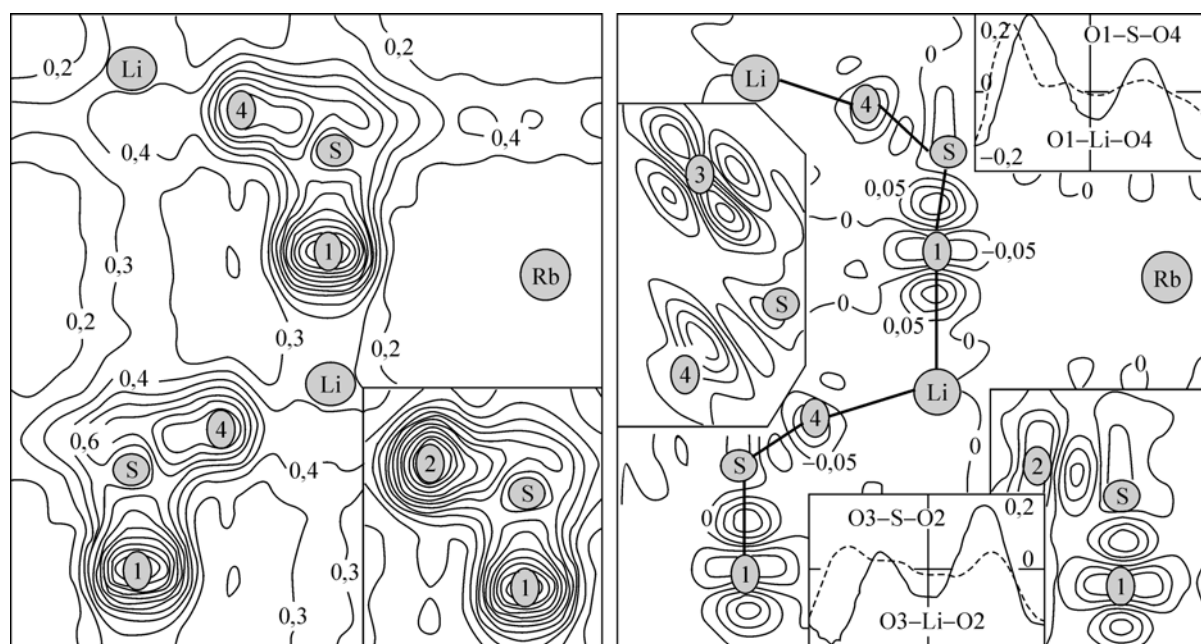


Рис. 3. Распределения валентной (слева) и разностной (справа) плотности в плоскости  $ac$  моноклинного  $\text{RbLiSO}_4$

S—O (сплошная линия) и Li—O (пунктир). Распределение валентной и разностной плотности в моноклинной фазе CLS имеет качественно подобный вид.

Валентная плотность максимальна на анионе и минимальна на атомах рубидия. Электронное облако атомов O1 имеет форму эллипсоида, и это согласуется с данными работы [20], где RLS изучали методом рентгеновской дифракции. Так же как и в сульфате рубидия, наблюдается образование анионных цепочек в основном за счет перекрывания электронных облаков атомов кислорода O1, O4 и серы в направлении оси *c*. Роль связывающих мостиков между ними играют атомы Li. Распределение валентной плотности в подрешетке лития отличается от  $\beta$ -Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: теперь ее максимум приходится на позиции, вблизи которых в кристалле располагаются атомы O1.

Для атомов O1 и O2 заряд вытекает из *p*л-области и натекает в *p*σ-область. В результате на линии связи наблюдается максимум разностного заряда, и химическая связь имеет выраженный ковалентный характер. Наоборот, для атомов O3, O4 заряд вытекает из *p*σ-области и натекает в *p*л-область (механизм *p*σ→*p*л). Разностный заряд на связях S—O3(4) теперь значительно меньше, чем для S—O1(2), поэтому они менее прочные. С другой стороны, в RLS заряд Δ*p* на связи S—O больше, чем в чистых сульфатах. Поэтому можно предположить, что образование двойных сульфатов с точки зрения химической связи более предпочтительно. Так же как и в сульфате рубидия, в анионно-связывающей области S—O1(2) имеется избыточный электронный заряд. Он приходится на линию O1—Li, и, таким образом, его можно рассматривать как заряд, связывающий эти атомы. Аналогичное распределение Δ*p* наблюдается и для атома O3. Для атомов O2, O4 небольшой разностный заряд на линии Li—O возникает за счет положительных *p*л-областей. Таким образом, в моноклинном RLS, так же как и в  $\beta$ -Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, образуются тетраэдрические комплексы LiO<sub>4</sub> с признаками ковалентного связывания атомов.

Атомы серы находятся в областях с отрицательной Δ*p*, что означает их положительный эффективный заряд. Вблизи атомов рубидия разностная плотность отрицательна, и они имеют положительный заряд.

На рис. 4 приведено распределение валентной и разностной плотностей в плоскости *ac* орторомбической фазы CLS. На вставке — распределение ρ, Δ*p* в плоскости S—O3(4), в которой наблюдается значительное перекрывание волновых функций анионов и разностной плотности в плоскости Li—O3—S, где близко расположены атомы O1 соседних анионов.

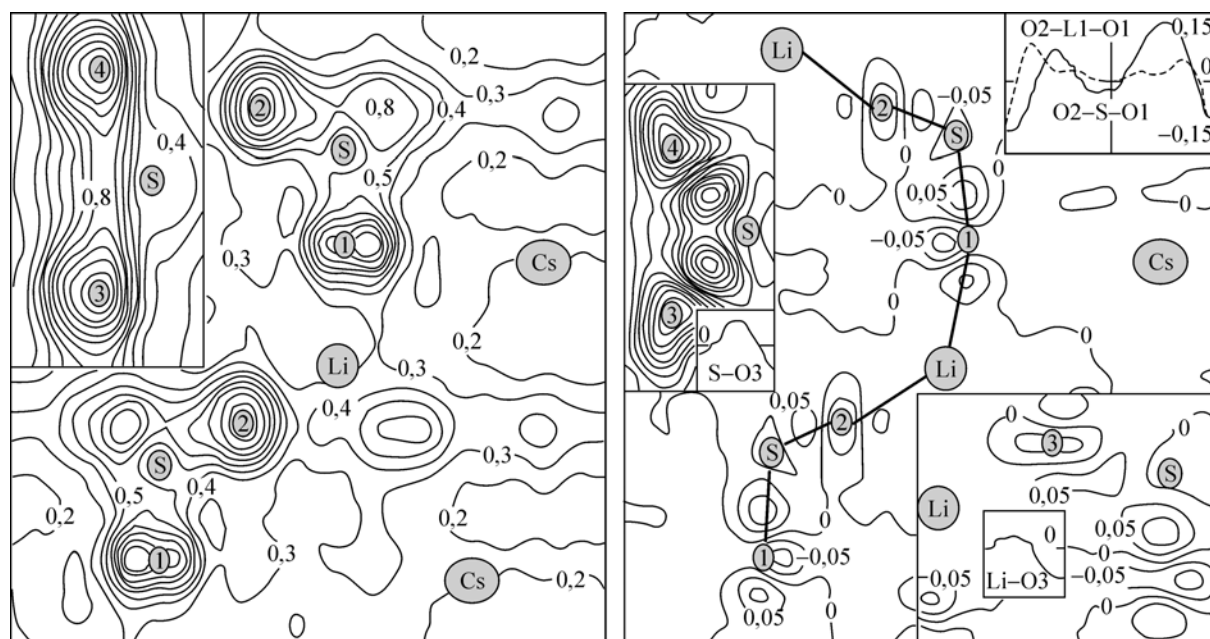


Рис. 4. Распределение валентной (слева) и разностной (справа) плотности в плоскости *ac* орторомбического CsLiSO<sub>4</sub>

Так же как и в моноклинной фазе, электронное облако O1 вблизи ядра имеет эллипсоидальную форму. Электронные облака анионов перекрываются в направлении O3—O4, перпендикулярном указанной плоскости, где также образуются цепочки. В распределении  $\rho$  им отвечают максимумы со значением  $0,7 \text{ e\AA}^{-3}$ .

В разностной плотности для атомов кислорода O1, O2, с кратчайшими расстояниями S—O и Li—O, заряд вытекает из  $p\pi$ -области и натекает в  $p\sigma$ -область, в результате чего на этих линиях образуются положительные максимумы разностного заряда. Натекание заряда наблюдается и на линии Li—O3(4), и в CLS также образуются комплексы LiO<sub>4</sub>. Заряд вытекает из обширной  $p\sigma$ -области ядер O3(4) и натекает в  $p\pi$ -область, в результате чего на линиях S—O3(4), Li—O3(4) образуются максимумы  $\Delta\rho$  меньшей, чем для атомов O1(2), величины.

При переходе из низкотемпературной упорядоченной моноклинной фазы в орторомбическую в CLS, RLS расстояния S—O, Li—O становятся меньше (за исключением в CLS расстояния Li—O3 (CLS), Li—O4 (RLS)). В разностной плотности это проявляется в уменьшении максимума  $\Delta\rho$  на линии самой короткой связи S—O и увеличении на линиях S—O3(4). При этом, величины избыточного заряда на атомах O1, O2 практически не изменяются, тогда как на O3(4) значительно возрастают. Зарядовые состояния этих атомов изменяются, и они имеют меньший отрицательный заряд. Также в сторону уменьшения изменяется заряд атомов серы.

При переходе от моноклинной к орторомбической фазе наблюдается уменьшение разностного заряда в областях между атомами лития и кислорода. Таким образом, фазовый переход в двойных сульфатах сопровождается изменением силы химического связывания между атомами кислорода и лития, что и приводит к большей степени свободы вращательного движения сульфатных групп.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования химической связи в сульфатах щелочных металлов используется разностная плотность, которая указывает направления перетока электронного заряда, вызванного взаимодействием составляющих кристалл подрешеток. В сульфате лития заряд вытекает из внутриатомных областей и натекает во внешние области кислорода таким образом, что на линиях S—O и O—Li образуются максимумы различной величины. Это приводит к образованию между атомами кислорода и серы  $\sigma$ - и  $\pi$ -ковалентной химической связи. Наличие избыточного заряда в связывающих областях O—Li указывает на связь между ними, однако отсутствие заметного перекрывания электронных облаков атомов не позволяет трактовать ее как ковалентную. Таким образом, в этом соединении сульфатные группы SO<sub>4</sub> связаны между собой концевыми атомами кислорода через атомы лития, которые благодаря внутриатомной  $s$ — $p$ -гибридизации образуют устойчивые комплексы LiO<sub>4</sub>.

В сульфатах рубидия, цезия зарядовые состояния кислорода и сила их химического связывания с серой также различаются, однако доминирующим фактором образования кристалла является ионное взаимодействие сульфат-ионов и катионов.

В двойных сульфатах наблюдается комбинированное взаимодействие, когда перекрывание электронных облаков SO<sub>4</sub> приводит к образованию цепочечной структуры, связующим звеном которой являются ионы лития, а тяжелые металлы—катионы, обеспечивают стабилизацию каркасной структуры в целом. При фазовых переходах происходит ослабление взаимодействия лития с кислородом и повышение вращательных степеней свободы сульфатных групп.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). – Новосибирск: Наука, 1993.
2. Флеров И.Н., Карташев А.В., Гранкина В.А. // Физика твердого тела. – 2005. – 47, № 4. – С. 696 – 704.
3. Lemos V., Camargo F., Hernandez A.C., Freire P.T.C. // J. Raman Spectr. – 1992. – 24, N 3. – P. 133 – 137.
4. Silveria E.S., Freire P.T.C., Pilla O., Lemos V. // Phys. Rev. B. – 1995. – 51, N 1. – P. 593 – 596.
5. Lim A.R., Chon S.H., Jeong S.-Y. // J. Phys. : Condens. Matter. – 2000. – 12. – P. 9293 – 9305.
6. Katkanant V. // Phys. Rev. B. – 1995. – 51, N 1. – P. 146 – 152.
7. Журавлев Ю.Н., Журавлева Л.В., Поплавной А.С. // Изв. вузов. Физика. – 2003. – № 1. – С. 72 – 77.

8. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 2. – С. 216 – 222.
9. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 1. – С. 39.
10. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 6. – С. 1056 – 1063.
11. Nord A.G. // Acta Crystallogr. B. – 1976. – **32**. – P. 982 – 983.
12. Suleiman B.M., Gustavsson M., Karawacki E., Lunden A. // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1997. – **30**. – P. 2553 – 2560.
13. Parfitt D.C., Keen D.A., Hull S. et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – **72**, N 5. – P. 4121 – 4128.
14. Nord A.G. // Acta Crystallogr. B. – 1974. – **30**. – P. 1640 – 1641.
15. Nord A.G. // Acta Chem. Scand. A. – 1976. – **30**. – P. 198 – 202.
16. Mata J., Solans X., Calvet M.T. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**. – P. 5211.
17. Mashiyama H., Hasebe K., Tanisaki S. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1979. – **47**. – P. 1198 – 1201.
18. Круглик А.И., Симонов Б.А., Железин Е.П., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. – 1979. – **247**, №7. – P. 1384 – 1386.
19. Wang X.-B., Nicholas J., Wang L.-S. // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**, N 24. – P. 10837 – 10840.
20. Hasebe K., Asahi T. // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**, N 10. – P. 6794 – 6800.