

# Зонная структура $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ как возможная базисная фаза новых FeAs сверхпроводников

И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 ноября 2008 г.

Представлены результаты первопринципных FLA W-GGA расчетов зонной структуры недавно синтезированного слоистого тетрагонального (пр. группа  $I4/mmm$ ) арсенида  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  как возможной базисной фазы для новой группы FeAs-сверхпроводников. Для  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  определены энергетические зоны, распределения плотностей электронных состояний, топология поверхности Ферми, коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и молярной парамагнитной восприимчивости Паули, эффективные атомные заряды. Эти результаты обсуждаются в сопоставлении с аналогичными данными для слоистых тетрагональных кристаллов  $\text{LaFeAsO}$ ,  $\text{SrFeAsF}$ ,  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{LiFeAs}$  – базисных фаз семейства недавно открытых высокотемпературных ( $T_C \sim 26\text{--}56\text{ K}$ )  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs-сверхпроводников.

PACS: 71.15.Мб, 71.18.+у, 74.25.Jb

Одним из наиболее важных открытий 2008 г. в области сверхпроводимости явилось обнаружение [1] критического перехода ( $T_C \sim 26\text{ K}$ ) в допированном фтором оксиарсениде  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , которое инициировало интенсивный поиск родственных сверхпроводников (СП). За истекший период были успешно синтезированы и исследованы многочисленные так называемые FeAs СП, составившие (см. обзор [2]) четыре основные группы этих материалов:

– группу кислородсодержащих  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$  FeAs СП на основе слоистых (структурный тип  $\text{ZrCuSiAs}$ , простр. группа  $P4/nmm$ ) четырехкомпонентных оксиарсенидов  $\text{LnFeAsO}$  (где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce} \dots \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ), к которой принадлежит и упомянутый оксиарсенид  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ .

– группу изоструктурных бескислородных  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$  FeAs СП на основе четырехкомпонентных фторарсенидов  $\text{AFeAsF}$  (где  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu}$ );

– группу трехкомпонентных слоистых (структурный тип  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , простр. группа  $I4/mmm$ )  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  FeAs СП, базисными фазами которых являются  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  (где  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ );

– группу трехкомпонентных слоистых (простр. группа  $P4/nmm$ )  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs СП, базисными фазами которых являются  $\text{LiFeAs}$  и  $\text{NaFeAs}$ .

Все упомянутые материалы являются анизотропными (квазидвумерными) системами, кристаллическая структура которых включает отрицательно заряженные молекулярные слои  $[\text{FeAs}]^{\delta-}$ , которые чередуются с положительно заряженными слоями

$[\text{LnO}]^{\delta+}$ ,  $[\text{AF}]^{\delta+}$  (для  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$  фаз) либо с плоскими сетками ионов щелочноземельных или щелочных металлов – для  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  или  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  фаз, соответственно. Кроме того, для всех FeAs СП сверхпроводимость связана с состояниями слоев  $[\text{FeAs}]$ , которые дают определяющий вклад в прифермиевскую область этих материалов, тогда как разделяющие их слои  $[\text{LnO}]^{\delta+}$ ,  $[\text{AF}]^{\delta+}$  либо сетки ионов щелочноземельных или щелочных металлов играют роль так называемых слоев-резервуаров заряда, см. [2].

Имеющиеся данные [2] позволяют заметить [3] интересную корреляцию между пространственным разделением проводящих  $[\text{FeAs}]$  слоев в составе FeAs СП и величинами их критических температур  $T_C$ . Так, максимальные на сегодняшний день значения  $T_C$  (около 55–56 K) достигнуты для представителей  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$  фаз:  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$  [4] и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsF}$  [5]. В этих материалах расстояния ( $L$ ) между соседними слоями  $[\text{FeAs}]/[\text{FeAs}]$ , которые разделены молекулярными слоями  $[\text{LnO}]^{\delta+}$  или  $[\text{AF}]^{\delta+}$ , составляют  $\sim 8.7\text{ \AA}$ . Для  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  фаз, где соседние  $[\text{FeAs}]/[\text{FeAs}]$  слои разделены моноатомными сетками щелочноземельных металлов ( $L \sim 6.5\text{ \AA}$ ), величины  $T_C$  заметно понижены – до 38 K. Еще более низкие  $T_C \sim 18\text{ K}$  обнаружены для  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  фаз, где  $[\text{FeAs}]/[\text{FeAs}]$  слои разделены сетками щелочных металлов ( $L \sim 6.4\text{ \AA}$ ). В этом же ряду уместно упомянуть родственный железосодержащий СП  $\text{FeSe}$  с тетрагональной структурой (тип анти-PbO, простр. группа  $P4/nmm$ ) и непосредственно контактирующими слоями  $[\text{FeSe}]/[\text{FeSe}]$ , для которого в обычных условиях  $T_C$  не превышает 7–8 K [6]. Природа такой корреляции пока неясна.

<sup>1)</sup>e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Одно из возможных объяснений [3] основано на гипотезе [7, 8] о важной роли спиновых флуктуаций в механизме сверхпроводимости FeAs материалов, когда рост пространственного разделения сверхпроводящих [FeAs]/[FeAs] слоев препятствует формированию дальнего антиферромагнитного порядка, что благоприятствует увеличению  $T_C$ .

В связи с изложенным большой интерес представляет недавнее сообщение [3] о синтезе новой пятикомпонентной фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  со слоистой тетрагональной структурой (простр. группа  $I4/mmm$ ), включающей (как и упомянутые группы  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs СП) молекулярные [FeAs] слои. Однако в отличие от последних, в структуре новой фазы [FeAs]/[FeAs] слои отстоят друг от друга на экстремально большом расстоянии:  $L \sim 17.4 \text{ \AA}$ . Эта особенность, по предположениям авторов [3], может стать благоприятным фактором для возникновения сверхпроводимости и делает  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  фазу (а также ее вероятных гомологов:  $(\text{Sr}_{n+1}\text{MnO}_{3n-1})\text{Fe}_2\text{As}_2$ , где  $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cu}$  и т.д.) перспективными матрицами для поиска новых FeAs сверхпроводников – например, при их электронном или дырочном допировании.

В настоящей работе представлены первые результаты исследования зонной структуры новой слоистой фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  как возможной матрицы прогнозируемой [3] группы FeAs сверхпроводящих материалов и проводится сравнение полученных результатов с аналогичными данными для LaFeAsF, LaFeAsO [9, 10], SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [11] и LiFeAs [12] – базисных фаз семейства  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs сверхпроводников.

Расчеты  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) [13] с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [14]. Набор плоских волн  $K_{\text{max}}$  определялся как  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 7.0$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проведено методом тетраэдров с использованием сетки  $6 \times 6 \times 6$  для 28  $k$ -точек в неприводимой части ЗБ. Критерий сходимости для полной энергии составлял 0.01 mRy, для зарядов – 0.1 м.е.

На первом этапе выполнена полная структурная оптимизация фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  (см. рис.1) как по параметрам решетки, так и по атомным позициям, табл.1. Рассчитанные параметры решетки составили:  $a = 4.0952 \text{ \AA}$  и  $c = 26.3935 \text{ \AA}$ , что хорошо соответствует экспериментальным данным [3]:  $a = 4.0678 \text{ \AA}$  и  $c = 26.8473 \text{ \AA}$ .

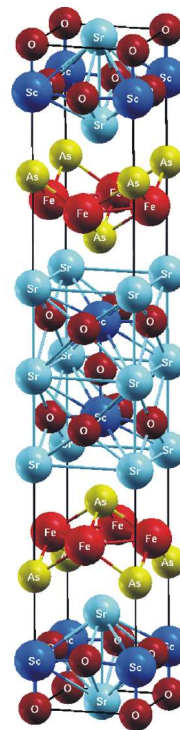


Рис.1. Фрагмент кристаллической структуры тетрагональной (пр. группа  $I4/mmm$ ) фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$

Таблица 1

Оптимизированные координаты атомов в ячейке тетрагональной (простр. группа  $I4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  по данным FLAPW-GGA расчетов

Тип атома	$x$	$y$	$z$
O <sub>1</sub> (2b)	0	0	1/2
O <sub>2</sub> (8g)	0	1/2	0.5856
Sc (4e)	0	0	0.4247
Sr <sub>1</sub> (2a)	0	0	0
Sr <sub>2</sub> (4e)	0	0	0.1427
Fe (4d)	0	1/2	1/4
Fe (4e)	0	0	0.2948

Зонная структура и плотности состояний (ПС)  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  представлены на рис.2 и 3. Группа низкоэнергетических зон (полоса плотности состояний A, рис.3) расположенных в интервале энергий от  $-12.3 \text{ эВ}$  до  $-10.8 \text{ эВ}$  ниже уровня Ферми ( $E_F$ ), образованы в основном As 4s-состояниями. Следующая по энергии группа занятых зон (полоса B) располагается в интервале от  $-5.3 \text{ эВ}$  до  $-2.5 \text{ эВ}$  и отделена от прифермиевских зон (полоса C) псевдощелью. Из рис.3 видно, что полоса B имеет смешанный состав с участием состояний Fe 3d – As 4p – Sc 3d – O 2p, что, с учетом распределения соответствующих атомов по

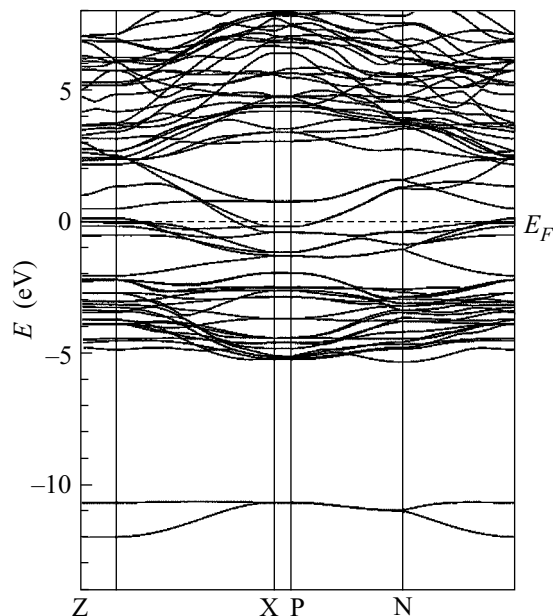


Рис. 2. Энергетические зоны  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$

слоям  $[\text{FeAs}]$  и  $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ , свидетельствует об образовании ковалентных связей Fe–As и Sc–O за счет гибридизации Fe 3d – As 4p и Sc 3d – O 2p-состояний, соответственно.

Особо отметим, что, согласно нашим расчетам, для  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ :

1) прифермиевские зоны (в области  $-2 \text{ эВ} \div +2 \text{ эВ}$ ) образованы преимущественно Fe 3d-состояниями – с незначительными примесями As 4p-состояний;

2) уровень Ферми расположен на высокоэнергетическом склоне интенсивного пика Fe 3d-полосы вблизи псевдощели, разделяющей связывающие и антисвязывающие Fe 3d-состояния (рис.3); следовательно, электронное или дырочное допирование  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  будет приводить к резким изменениям плотности состояний на уровне Ферми ( $N(E_F)$ ), существенно влияя на проводящие и магнитные свойства данного кристалла;

3) Fe 3d-подобные зоны вблизи  $E_F$  имеют квази-плоский характер с малой дисперсией  $E(k)$ , и при пересечении  $E_F$  образуют систему электронных и дырочных карманов (рис.2);

4) Поверхность Ферми  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  состоит из трех дырочных цилиндров в центре ЗБ (направление  $\Gamma$ –Z) и двух электронных листов – вдоль ее граней (направление P – X), рис.4.

Отмеченные особенности строения прифермиевских зон и ПФ, как и приводимые в табл.2 полные и парциальные вклады ПС на уровне Ферми ( $N(E_F)$ ), рассчитанные коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости  $\gamma$  и моляр-

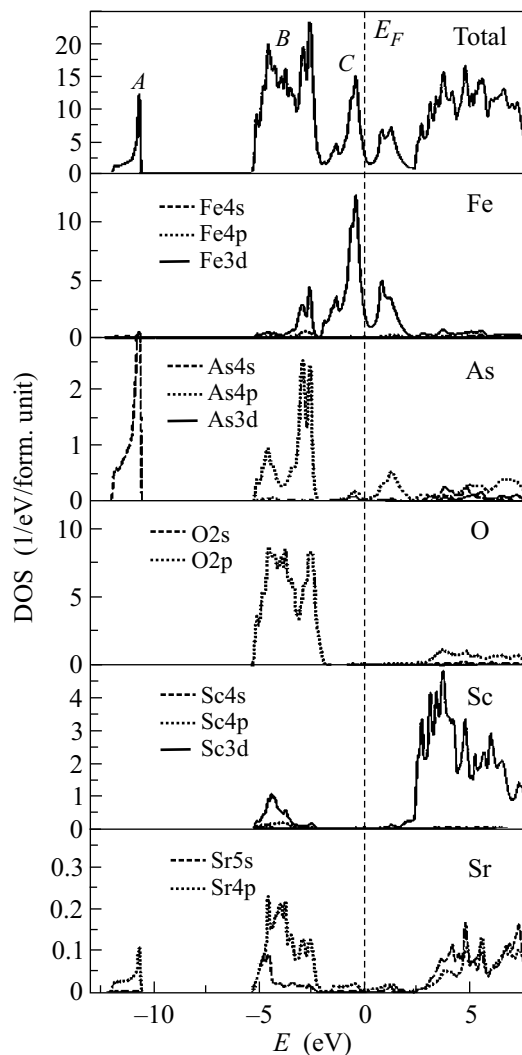


Рис. 3. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$

ной парамагнитной восприимчивости Паули  $\chi$  для  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  оказываются очень близкими таковым для  $\text{LaFeAsO}$ ,  $\text{SrFeAsF}$  [9, 10],  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  [11] и  $\text{LiFeAs}$  [12] – базисных фаз  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs-сверхпроводников.

Важным вопросом при изучении  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  является определение его магнитного состояния. Для этого мы провели FLAPW-GGA расчеты как немагнитной (НМ), так и ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ, со спиновым упорядочением G-типа) фаз. При самосогласовании ФМ состояние переходит в НМ, тогда как при стабилизации АФМ фазы (для которой магнитные моменты на атомах Fe составляют около  $1.4 \mu_B$ ) ее полная энергия оказывается на  $\sim 0.7 \text{ эВ/form.unit}$  больше, чем для НМ, что позволяет характеризовать

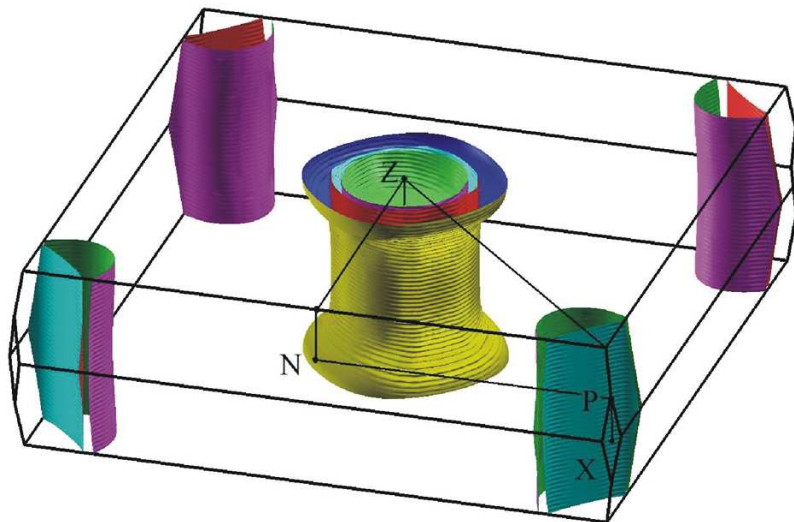


Рис.4. Поверхность Ферми  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$

Таблица 2

Полные  $N^{tot}(E_F)$  и парциальные  $N^l(E_F)$  плотности состояний на уровне Ферми (states/(эВ·form·unit)), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости  $\gamma$  ( $\text{mJ}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) и молярной парамагнитной восприимчивости Паули  $\chi$  (в  $10^{-4}$  э.м.е.·моль $^{-1}$ ) для тетрагональной фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  в сравнении с  $\text{SrFeAsF}$ ,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{LiFeAs}$

Фаза / параметр	$(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$	$\text{SrFeAsF}$	$\text{BaFe}_2\text{As}_2$	$\text{LiFeAs}$
$N^{Fed}(E_F)$	2.126 (1.063)*	[9]	[11]	[12]
$N^{As}(E_F)$	0.054	0.039	0.071	0.037
$N^{tot}(E_F)$	2.874	1.540	4.553	1.527
$\gamma$	6.774	3.630	10.73	3.60
$\chi$	0.925	0.496	1.47	0.49

\* В пересчете на атом Fe.

комплектную (недопированную) тетрагональную фазу  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  как парамагнитный металл.

В заключение рассмотрим особенности межатомных взаимодействий в  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Как следует из формальной валентности атомов-компонентов и с учетом их распределения по молекулярным слоям, ионная формула  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  может быть представлена как  $([\text{Sr}^{2+}]_3[\text{Sc}^{3+}]_2[\text{O}^{2-}]_5)^{2+}([\text{Fe}^{2+}]_2[\text{As}^{3-}]_2)^2$ . Следовательно, в составе  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$   $[\text{FeAs}]$  и  $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$  слои присутствуют в отрицательно и положительно заряженном состоянии, как и для групп  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs СП. Иными словами, ионные связи возникают как между разнорядными атомами в каждом слое, так и между соседними молекулярными слоями. Численные расчеты (в рамках схемы Бейдера [15], табл. 3) позволяют оценить величины эффективных зарядов как атомов, так и отдельных слоев. В частнос-

ти, видно, что “межслоевой” зарядовый перенос  $\Delta Q([\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5] \rightarrow [\text{FeAs}])$  составляет  $0.301e$ , что вновь оказывается близким к аналогичным величинам для других FeAs фаз, см. табл.3. Однако если ионные и металлические связи (Fe-Fe, внутри  $[\text{FeAs}]$  слоев, возникающие за счет делокализованных Fe 3d-состояний в прифермиевской области: от  $-2.0$  эВ до  $E_F$ ) для  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  и групп  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs СП оказываются подобными, то система ковалентных связей  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  фазы имеет ряд отличий. А именно, внутри  $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$  слоев образуются ковалентные связи Sc-O (за счет гибридизации Sc 3d – O 2p-состояний, рис.3), тогда как “межслоевые”  $[\text{FeAs}]/[\text{FeAs}]$  As-As связи, характерные для ряда других FeAs фаз [9], отсутствуют – за счет значительного пространственного разделения  $[\text{FeAs}]/[\text{FeAs}]$  слоев в структуре  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ .

Таким образом, в настоящей работе с использованием FLAPW-GGA метода изучена зонная

Заряды атомов и молекулярных слоев (в е) для тетрагональной фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ , рассчитанные в рамках схемы Бейдера, в сравнении с аналогичными величинами для  $\text{SrFeAsF}$  и  $\text{LaFeAsO}$

$(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$	$\text{LaFeAsO}$	$\text{SrFeAsF}$
+0.534/+0.415 (Sr)*; +1.754 (Fe); -2.055 (As); +1.071 (Sc); -0.612/ -0.603 (O)*	1.115 (La); 1.772 (Fe); 2.113 (As); -0.724 (O)	+0.465 (Sr); +1.741 (Fe); -2.050 (As); -0.157 (F)
+0.301 [ $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5$ ]; -0.301 [FeAs]	+0.391 [LaO]; -0.391 [FeAs]	+0.280 [SrF]; -0.280 [FeAs]

\*Для структурно-неэквивалентных атомов.

структура недавно синтезированного слоистого тетрагонального (пр. группа  $I4/mmm$ ) арсенида  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  – как возможной базисной фазы для новой группы FeAs-сверхпроводников.

Расчеты показывают, что  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  – немагнитная фаза, со сложной системой анизотропных ковалентно-ионно-металлических межатомных связей. Отмеченные различия в связях  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs-СП и новой фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  (наличие ковалентных взаимодействий Sc-O и отсутствие “межслоевых” As-As связей) не оказывают заметного влияния на основные особенности их энергетических зон, распределения плотностей электронных состояний вблизи уровня Ферми и топологию поверхности Ферми, которые определяются исключительно состояниями [FeAs]. Согласно проведенным оценкам, близкими оказываются и коэффициенты низкотемпературной теплоемкости, молярной парамагнитной восприимчивости Паули, а также зарядовых распределений для  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  и FeAs фаз, на основе которых обнаружена группа высокотемпературных сверхпроводников. Это дает основания утверждать, что механизмы возникновения сверхпроводимости для  $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ ,  $\langle\langle 122 \rangle\rangle$  и  $\langle\langle 111 \rangle\rangle$  FeAs-СП и новой фазы  $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$  могут быть подобными, что открывает перспективы дальнейших работ по поиску новых FeAs СП как на основе этой фазы, так и ее вероятных гомологов:  $(\text{Sr}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n-1})\text{Fe}_2\text{As}_2$ , где M= Sc, Ti, Cu и т.д.

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. А. Л. Ивановский, УФН **65**, №12 (2008), в печати.
3. X. Zhu, F. Han, G. Mu et al., arXiv:0811.2205 (2008).
4. C. Wang, L. Li, S. Chi et al., *Europhys. Lett.* **83**, 67006 (2008).
5. G. Wu, Y. L. Xie, H. Chen et al., arXiv:0811.0761 (2008).
6. F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. The et al., arXiv:0807.2369 (2008).
7. I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
8. K. Kuroki, S. Onari, R. Arita et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
9. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 781 (2008).
10. I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii, *Phys. Lett. A* **372**, 5838 (2008).
11. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 115 (2008).
12. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 378 (2008).
13. B. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
14. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, *International Series of Monographs on Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1990.