13,14

# Динамика решетки $CaMoO_4$: расчет *ab initio*

© В.А. Чернышев

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.chernyshev@urfu.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2026 г.
В окончательной редакции 20 октября 2026 г.
Принята к публикации 20 октября 2026 г.

В рамках теории функционала электронной плотности рассчитана кристаллическая структура, зонная структура, частоты фононов, упругие постоянные молибдата кальция $CaMoO_4$. Согласно расчетам, зонная структура характеризуется прямым межзонным переходом в точке Г — центре зоны Бриллюэна. В фононном спектре $CaMoO_4$ расчет предсказывает существование фононной щели в диапазоне частот от 420 до 790 $cm^{-1}$. Оценено парциальное участие отдельных ионов в формировании фононных мод. Показано, что связь Mo−O в существенной степени ковалентная, тогда как связь Ca−O близка к ионной.

**Ключевые слова:** молибдат кальция, фононы, зонная структура, модули упругости, DFT.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64101.10703

## 1. Введение

Молибдат кальция $CaMoO_4$ со структурой шеелита, пространственная группа $I4_1/a$, привлекает внимание достаточно давно как перспективный лазерный материал при активации редкоземельными ионами [1–12]. Интерес к нему усилился с созданием наноструктур [3,4] и тонких пленок молибдатов на кремниевой подложке [12]. Кристаллическая структура $CaMoO_4$ исследована методом рентгеноструктурного анализа [1–3,7,8], а также из дифракции нейтронов [11]. Исследован структурный фазовый переход при давлении выше 15 GPa [6]. Измерена ширина запрещенной щели $CaMoO_4$ [3,7]. Спектр комбинационного рассеяния (КР) был исследован в ряде работ [1–3,8,9,12,13], однако большинство работ было сделано на поликристаллических образцах. Только в двух из этих работ КР-спектр был получен на монокристалле [9,13]. Спектры инфракрасного (ИК) поглощения $CaMoO_4$ исследованы значительно меньше. В работе [1] были определены семь ИК-мод из восьми, соответствующих симметрии решетки, в работе [7] — три моды. В работе [13] были приведены результаты расчета частот КР-мод. Расчет был сделан в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП), с негибридным обменно-корреляционным функционалом, в базисе плоских волн. Представляется актуальным провести ТФП-расчет кристаллической структуры, фононного спектра, упругих постоянных $CaMoO_4$ с гибридным функционалом, который учитывает вклад нелокального обмена в формализме Хартри−Фока (ХФ), в базисе кристаллических орбиталей.

## 2. Методика расчетов

В рамках ТФП можно успешно воспроизвести пространственную и электронную структуру кристалла, частоты фононов и упругие свойства [14]. Результат ТФП-расчета существенно зависит от выбора обменно-корреляционного функционала. В настоящее время широко используются гибридные функционалы, которые сочетают сильные стороны ТФП и преимущества метода ХФ. Они учитывают электронные корреляции и нелокальный вклад в обменное взаимодействие, рассчитанный в формализме ХФ.

На данный момент не существует „универсального“ обменно-корреляционного ТФП-функционала, который бы описывал соединения со всеми видами химической связи.

Для расчетов была использована программа CRYSTAL17 [15], предназначенная для моделирования периодических структур в приближении „молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей“ методами ХФ и ТФП.

Для описания электронных состояний кислорода и кальция были использованы полноэлектронные базисные наборы с диффузными $d$-орбиталями [16,17]. Для молибдена был использован псевдопотенциал [18], заменяющий внутренние оболочки с $n = 1-3$. Внешние оболочки молибдена, участвующие в химической связи, были описаны валентным базисным набором, включающем $f$-орбитали в качестве диффузных. Таким образом, можно надеяться на хорошее описание химической связи.

При вычислении двухэлектронных интегралов и самосогласованного поля задавалась точность не менее $10^{-8}$ at. units. Использовалась сетка $k$-точек Монкхорста–Пака $8 \times 8 \times 8$. Расчет фононного спектра, расчет тензора упругих постоянных выполнялся для структуры, которая была предварительно оптимизирована.

## 3. Результаты расчетов

Расчет кристаллической структуры, фононного спектра и упругих свойств $CaMoO_4$ был проведен с обменно-

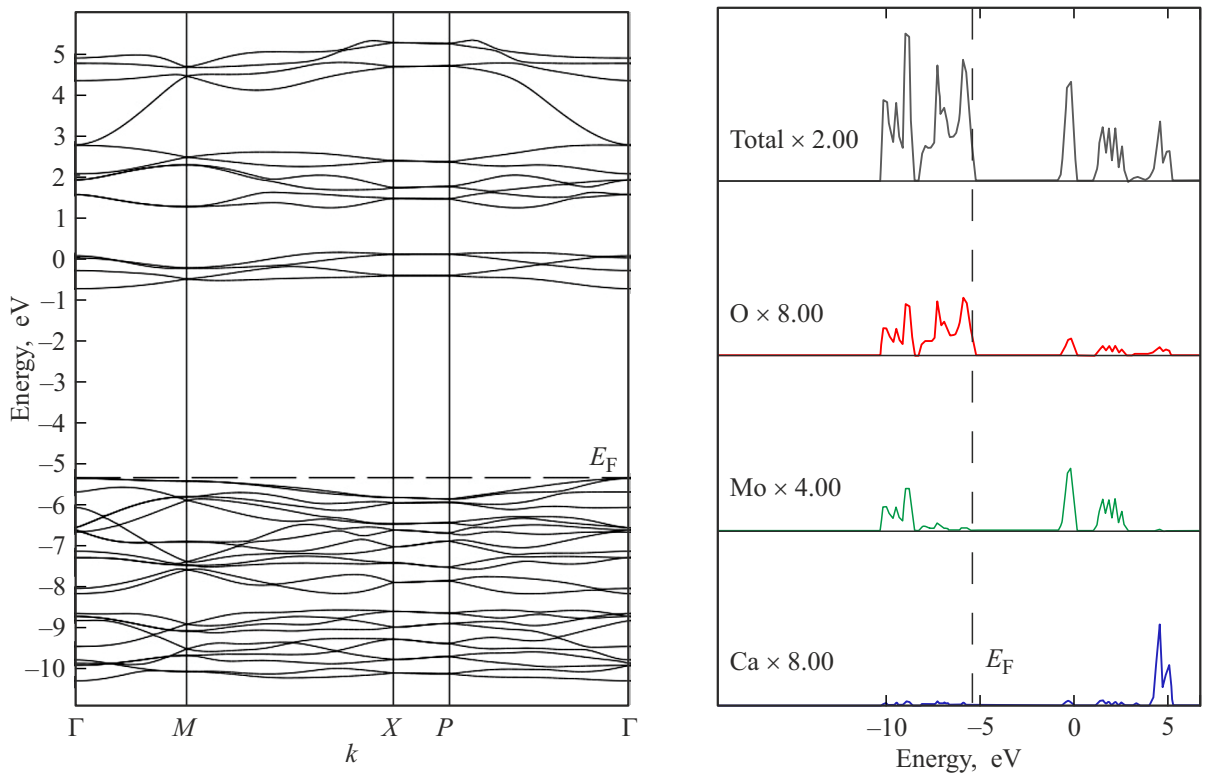



**Рис. 1.** Зонная структура и плотность электронных состояний $CaMoO_4$. Расчет с функционалом WC1LYP.

корреляционным гибридным функционалом B3LYP [19], который содержит вклад нелокального обмена в формализме ХФ (20%), что позволяет учитывать как сильные стороны теории функционала электронной плотности, так и преимущества метода ХФ. Функционал B3LYP содержит вклады уровня локальной спиновой плотности, уровня обобщенного градиентного приближения, а также вклад нелокального обмена в формализме ХФ. Три коэффициента, которые определяют доли этих вкладов, были получены из условия наилучшего воспроизведения энергии атомизации и ионизационных потенциалов порядка 100 соединений с ионной и ковалентной химической связью [19].

Результаты расчета кристаллической структуры $CaMoO_4$ в сравнении с экспериментальными данными по дифракции нейтронов [11] и рентгеноструктурному анализу [7] приведены в табл. 1.

Расчет согласуется с экспериментом достаточно хорошо.

Для соединений с ионно-ковалентной связью расчет зонной структуры с гибридными обменно-корреляционными функционалами как правило, завышает ширину запрещенной щели, а расчет с негибридными дает заниженную оценку относительно эксперимента. Чем больше в гибридном функционале вклад нелокального обмена, рассчитанного в формализме ХФ, тем больше ширина запрещенной щели. Чтобы рассчитать зонную структуру $CaMoO_4$, были проведены тестовые расчеты. Был проведен расчет с градиентным функционалом

**Таблица 1.** Постоянные решетки и межионные расстояния $CaMoO_4$, Å. Расчет и эксперимент

| Метод | $a$ | $c$ | Mo–O | Ca–O1 | Ca–O2 |
|---|---|---|---|---|---|
| Эксп. [11] | 5.226(1) | 11.43(1) | 1.757(5) | 2.459(5) | 2.471(5) |
| Эксп. [7] | 5.225(1) | 11.437(1) | – | – | – |
| B3LYP | 5.279 | 11.616 | 1.7852 | 2.4869 | 2.4999 |

**Таблица 2.** Величина запрещенной щели, eV. Расчет с различными обменно-корреляционными функционалами и эксперимент

| PBE | WC1LYP | B3LYP | Эксп. [7] | Эксп. [3] |
|---|---|---|---|---|
| 3.2 (Γ–Γ) | 4.6 (Γ–Γ) | 5.0 (Γ–Γ) | 3.75 | 3.9 |

Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [20], который не содержит вклада нелокального обмена, а также с гибридными функционалами WC1LYP [21] и B3LYP, содержащими 20 и 16% нелокального обмена соответственно. Расчеты со всеми функционалами предсказывают прямую щель Γ–Γ (табл. 2, рис. 1).

Эксперимент для поликристалла $CaMoO_4$ показывает ширину запрещенной щели 3.75, для наночастиц — 3.9 eV. Экспериментальное значение лежит между рас-

**Таблица 3.** Заряды ионов и заселенности перекрывания $CaMoO_4$ (по Малликену), в $|e|$ ($e$ — заряд электрона)

| Расчет | Ca | Mo | O | Mo–O | Ca–O1 | Ca–O2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B3LYP | +1.730 | +2.370 | −1.025 | 0.332 | 0.014 | 0.014 |

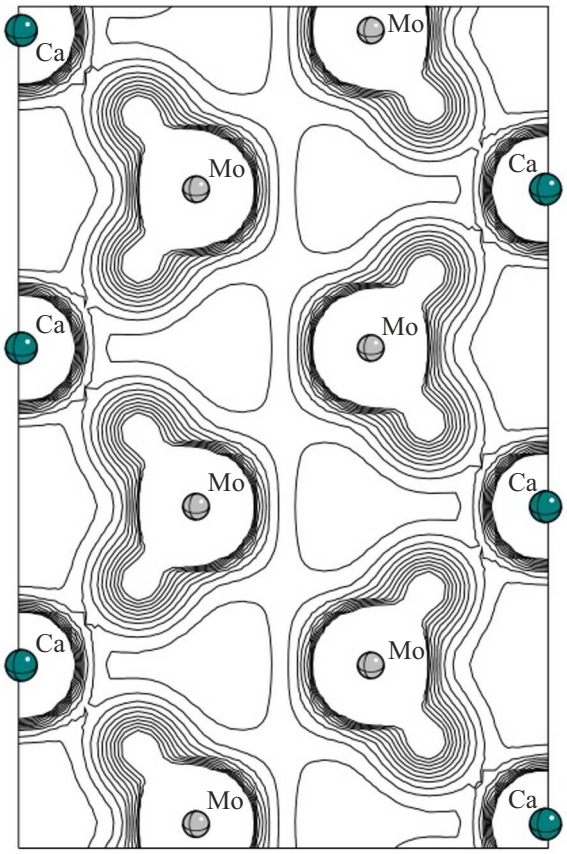



**Рис. 2.** Карта электронной плотности $CaMoO_4$. Расчет с функционалом B3LYP. Интервал между изолиниями электронной плотности 0.01 e/Bohr$^3$.

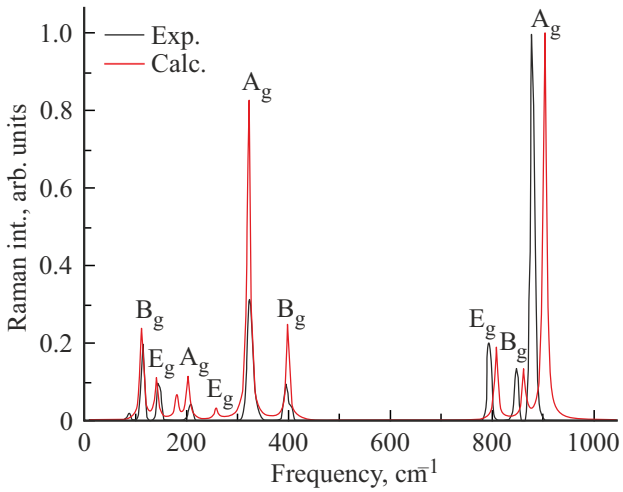



**Рис. 3.** КР-спектр $CaMoO_4$. Расчет и эксперимент [2]. Типы мод соответствуют расчету.

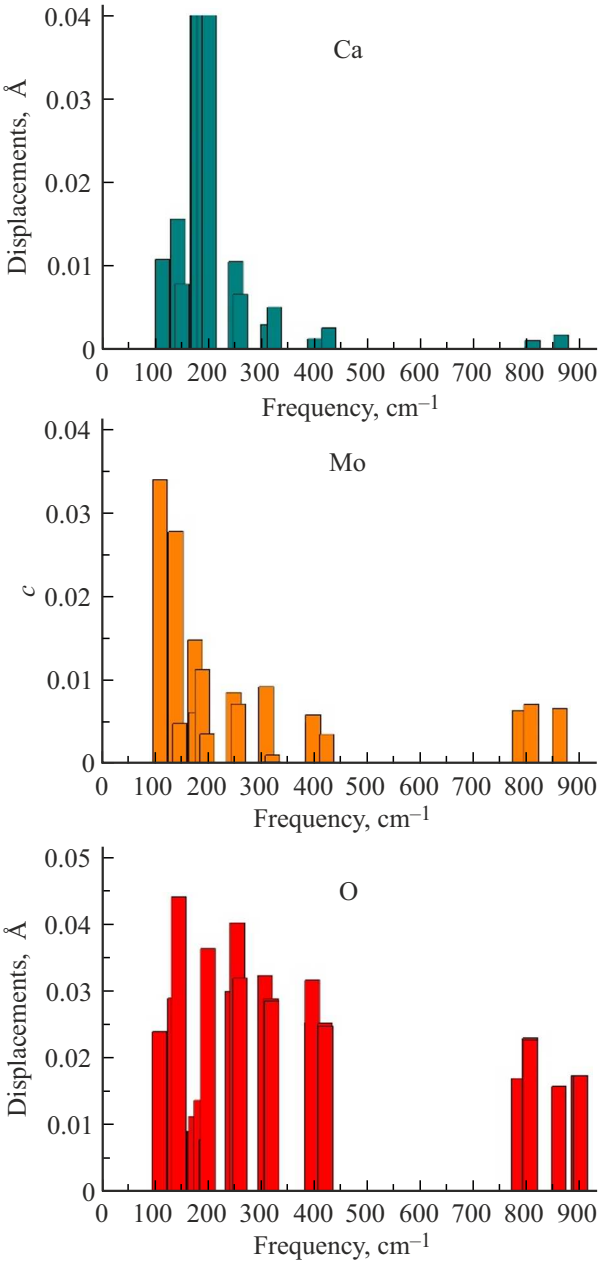



**Рис. 4.** Смещения ионов в фононных модах $CaMoO_4$.

четом с негибридным функционалом PBE и расчетами с гибридными функционалами WC1LYP и B3LYP.

На рис. 1 показаны зонная структура а также плотность электронных состояний $CaMoO_4$. Состояния кислорода локализованы вблизи потолка валентной зоны, вблизи дна зоны проводимости локализованы состояния молибдена.

Из DFT-расчета были получены заряды ионов и заселенности перекрывания (табл. 3).

Расчет предсказывает сильную ковалентность связи Mo–O, что соответствует ее малой длине. При этом расчет предсказывает, что связь Ca–O в существенной степени ионная. Заселенность перекрывания Ca–O на

**Таблица 4.** Частоты и типы фононных мод $CaMoO_4$ в Г-точке. Расчет с функционалом B3LYP

| Частота, $cm^{-1}$ | Тип | ИК | КР | Ионы-участники |
|---|---|---|---|---|
| | | Active/Inactive | Active/Inactive | |
| 111.0 | $B_g$ | *I* | *A* | Ca, $Mo^S$, $O^S$ |
| 140.1 | $E_g$ | I | A | Ca, $Mo^S$, $O^S$ |
| 147.1 | $E_u$ | *A* | *I* | $Ca^W$, $Mo^W$, $O^S$ |
| 176.6 | $A_u$ | *A* | *I* | $Ca^S$, Mo, $O^W$ |
| 179.4 | $E_g$ | *I* | *A* | $Ca^S$, $Mo^W$, O |
| 190.2 | $E_u$ | *A* | *I* | $Ca^S$, Mo, O |
| 199.2 | $B_g$ | *I* | *A* | $Ca^S$, $O^W$ |
| 201.8 | $A_g$ | *I* | *A* | $O^S$ |
| 249.1 | $A_u$ | *A* | *I* | Ca, $Mo^W$, $O^S$ |
| 257.5 | $E_g$ | *I* | *A* | $Ca^W$, $Mo^W$, $O^S$ |
| 262.4 | $B_u$ | *I* | *I* | $O^S$ |
| 310.0 | $E_u$ | *A* | *I* | $Mo^W$, $O^S$ |
| 320.7 | $A_g$ | *I* | *A* | $O^S$ |
| 322.0 | $B_g$ | *I* | *A* | $Ca^W$, $O^S$ |
| 397.6 | $B_g$ | *I* | *A* | $Mo^W$, $O^S$ |
| 398.5 | $E_g$ | *I* | *A* | $Mo^W$, $O^S$ |
| 422.2 | $B_u$ | *I* | *I* | $O^S$ |
| 423.7 | $A_u$ | *A* | *I* | $O^S$ |
| 787.0 | $A_u$ | *A* | *I* | $Mo^W$, O |
| 807.8 | $E_g$ | *I* | *A* | $Mo^W$, $O^S$ |
| 808.4 | $E_u$ | *A* | *I* | $Mo^W$, $O^S$ |
| 861.8 | $B_g$ | *I* | *A* | $Mo^W$, O |
| 899.6 | $B_u$ | *I* | *I* | O |
| 903.0 | $A_g$ | *I* | *A* | O |

Примечание. В последнем столбце: „*s*“ — сильное, „*w*“ — слабое смещение иона в моде. Максимальные смещения $\sim 0.045$ Å у ионов кислорода O в моде $E_u$ ($147\,cm^{-1}$) и у ионов Ca в моде $E_g$ ($179\,cm^{-1}$). Если величина смещения 0.02–0.04, смещение обозначено „*s*“, если величина смещения не превышает 0.01, то смещение обозначено „*w*“, если менее 0.005 — ион не упоминается в столбце „Ионы-участники“.

порядок меньше, чем Mo–O. Карта электронной плотности (рис. 2) иллюстрируют неоднородное распределение электронной плотности вблизи ионов молибдена, указывая на направленность химической связи.

Фононные частоты кристалла $CaMoO_4$ со структурой шеелита характеризуется фундаментальными колебаниями $\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$. Активны в КР моды $3A_g + 5B_g + 5E_g$. В ИК активны моды $4A_u + 4E_u$. Две моды трансляционные — $A_u$ и дважды вырожденная $E_u$. Три $B_u$ моды не активны ни в ИК, ни в КР, „молчащие“. Мы рассчитали фононные частоты в Г-точке с гибридным функционалом B3LYP (табл. 4).

В табл. 5 приведены КР-моды с рассчитанными интенсивностями.

Частоты мод, полученные из расчета, хорошо согласуются с экспериментом [2]. Типы мод в табл. 5 приведены в соответствии с расчетом.

На рис. 3 представлены рассчитанный и полученный из эксперимента [2] КР-спектр $CaMoO_4$. В программе CRYSTAL для моделирования спектра были использованы лоренцианы с полушириной $8\,cm^{-1}$ и полученная из расчета интенсивность для поликристалла. Расчет достаточно хорошо согласуется с экспериментом [2], который был сделан на поликристаллическом образце.

**Таблица 5.** КР-моды $CaMoO_4$. Расчет и эксперимент. Типы мод соответствуют расчету. Интенсивность КР-мод приведена для поликристалла

| Тип | Частота, $cm^{-1}$ | | | Интенсивность (нормирована к максимуму, $\times 1000$) | Ионы-участники |
|---|---|---|---|---|---|
| | Расчет | Эксп. [2] | Эксп. [13] | | |
| $B_g$ | 111.0 | 113 | 110 | 234 | Ca, $Mo^S$, $O^S$ |
| $E_g$ | 140.1 | 144 | 142 | 104 | Ca, $Mo^S$, $O^S$ |
| $E_g$ | 179.4 | – | 188 | 61 | $Ca^S$, $Mo^W$, O |
| $B_g$ | 199.2 | – | 203 | 14 | $Ca^S$, $O^W$ |
| $A_g$ | 201.8 | 206 | 215 | 101 | $O^S$ |
| $E_g$ | 257.5 | – | 265 | 28 | $Ca^W$, $Mo^W$, $O^S$ |
| $A_g$ | 320.7 | – | 320 | 494 | $O^S$ |
| $B_g$ | 322.0 | 324 | 325 | 357 | $Ca^W$, $O^S$ |
| $B_g$ | 397.6 | 393 | 390 | 147 | $Mo^W$, $O^S$ |
| $E_g$ | 398.5 | 404 | 401 | 103 | $Mo^W$, $O^S$ |
| $E_g$ | 807.8 | 794 | 792 | 188 | $Mo^W$, $O^S$ |
| $B_g$ | 861.8 | 848 | 846 | 122 | $Mo^W$, O |
| $A_g$ | 903.0 | 879 | 877 | 1000 | O |

**Таблица 6.** ИК-моды $CaMoO_4$. Расчет и эксперимент

| Частота, $cm^{-1}$ | | Тип | Интенсивность, km/mol | Ионы-участники |
|---|---|---|---|---|
| Расчет | Эксп. [1] | | | |
| 147.1 | 150 | $E_u$ | 185 | $Ca^W$, $Mo^W$, $O^S$ |
| 176.6 | – | $A_u$ | 214 | $Ca^S$, Mo, $O^W$ |
| 190.2 | 194 | $E_u$ | 1165 | $Ca^S$, Mo, O |
| 249.1 | 235 | $A_u$ | 541 | Ca, $Mo^W$, $O^S$ |
| 310.0 | 319 | $E_u$ | 459 | $Mo^W$, $O^S$ |
| 423.7 | 424 | $A_u$ | 94 | $O^S$ |
| 787.0 | 798 | $A_u$ | 2032 | $Mo^W$, O |
| 808.4 | 885 | $E_u$ | 4048 | $Mo^W$, $O^S$ |

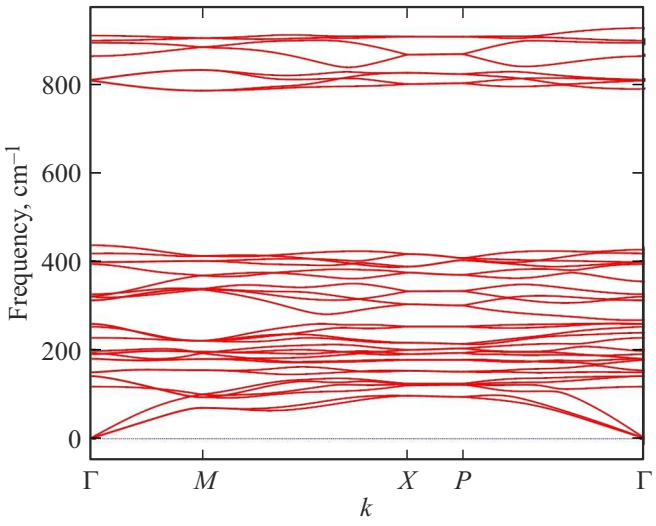



**Рис. 5.** Фононные дисперсионные кривые $CaMoO_4$.

В табл. 6 приведены ИК-моды, полученные из расчета, в сравнении с экспериментом [1].

Типы мод обозначены согласно расчету. Согласие расчета с экспериментом хорошее, за исключением высокочастотной моды $E_u$ ($808\,cm^{-1}$). Эта мода обусловлена в основном смещениями кислорода. Расхождение с экспериментом может быть связано с тем, что в эксперименте [1] ИК-спектр был снят на керамике $CaMoO_4$.

Из ТФП-расчета были получены вектора смещений. Анализ полученных векторов смещений позволил количественно оценить парциальное участие отдельных ионов в формировании фононных мод (рис. 4 и табл. 4–6, столбец „Ионы-участники“). Расчет предсказывает, что Ca в существенной степени участвует в модах с частотами до $\sim 250\,cm^{-1}$, ионы Mo — в модах с частотами до $\sim 200\,cm^{-1}$, а участие кислорода проявляется во всем диапазоне частот.

Анализ векторов смещений показал, что все КР-активные $A_g$-моды являются чисто кислородными. Коле-

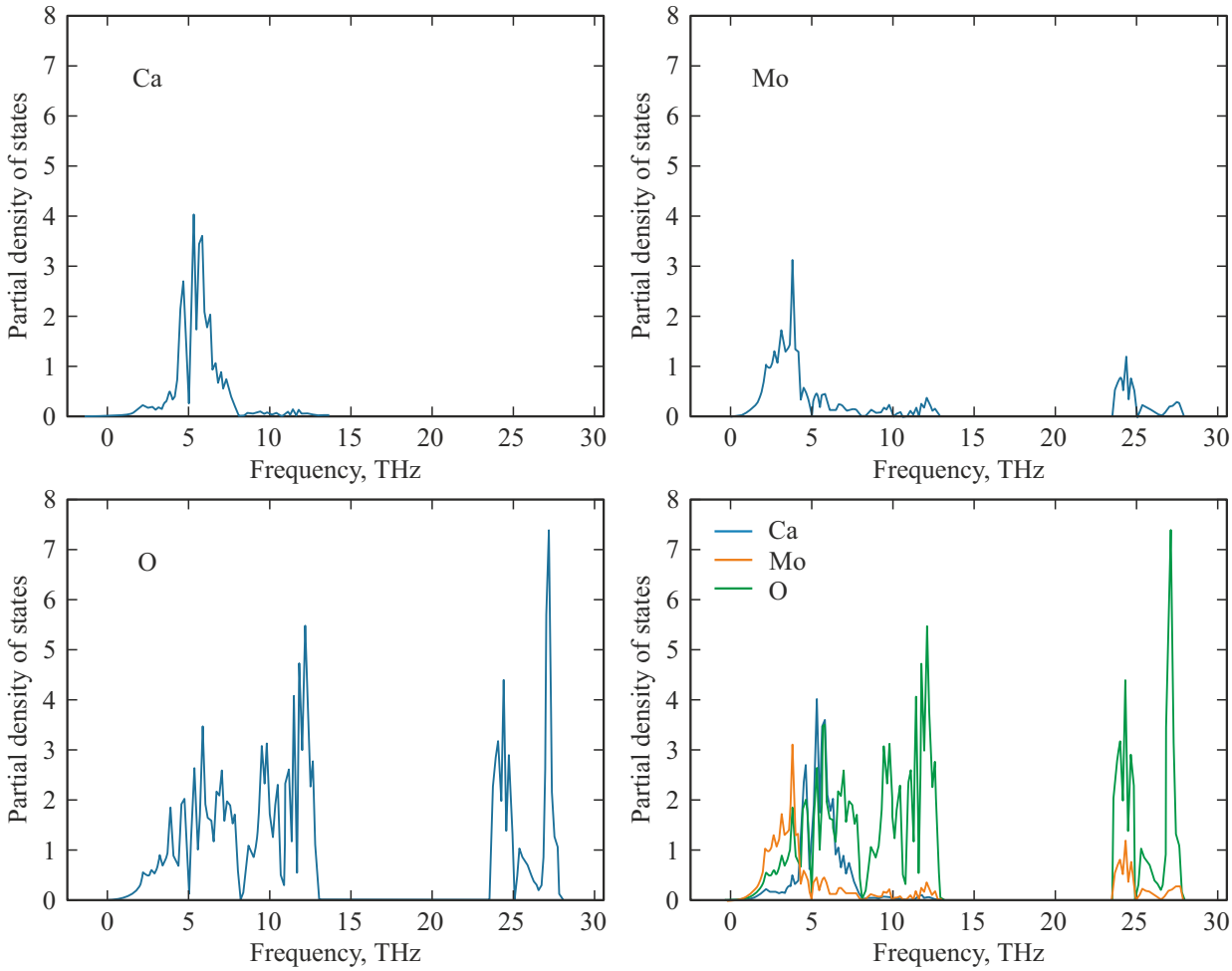



**Рис. 6.** Плотность фононных состояний $CaMoO_4$.

**Таблица 7.** Упругие постоянные $CaMoO_4$, GPa. Расчет с функционалом B3LYP и эксперимент

| Метод | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ | $C_{16}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Расчет | 139 | 57 | 48 | 114 | 33 | 43 | −12 |
| Эксп. [23] | 144 | 69 | 48 | 126 | 37 | 46 | \|13\| |
| Эксп. [24] | 144 | 66 | – | – | – | 45 | \|13\| |
| Эксп. [25] | 144 | 65 | 45 | 123 | 37 | 46 | −14 |

**Таблица 8.** Упругие модули $CaMoO_4$, GPa. Коэффициент Пуассона $\upsilon$

| Схема расчета | $B$ | $E$ | $G$ | $\upsilon$ |
|---|---|---|---|---|
| Фогт | 77.5 | 97.4 | 37.8 | 0.290 |
| Реусс | 76.4 | 93.6 | 36.1 | 0.296 |
| Хилл | 76.9 | 95.5 | 36.9 | 0.293 |
| Эксп. [25] | 79 | – | – | – |

бания симметрии $B_g$ и $E_g$ в интервале 322–808 $cm^{-1}$ также характеризуются преимущественным вкладом атомов кислорода. В ИК-моде $A_u$ с частотой 424 $cm^{-1}$ также преимущественно участвует кислород. В „молчащих“ модах $B_u$ участвуют только ионы кислорода.

Расчет предсказывает большую щель в фононном спектре, с $\sim$ 424 до 787 $cm^{-1}$ (рис. 4, табл. 4), что согласуется с сильным различием масс ионов (кислорода и кальция, молибдена) и различием химической связи: связь Mo–O в существенной степени ковалентная, а Ca–O — ионная.

Был сделан расчет фононных дисперсионных кривых. Для построения дисперсионных кривых была использована программа Phonopy [22], а необходимые для этого расчеты производных энергии кристалла с супер-ячейкой $2 \times 2 \times 2$ были выполнены в программе CRYSTAL. Расчет фононных дисперсионных кривых (рис. 5) показывает устойчивость смоделированной кристаллической решетки и подтверждает наличие широкой

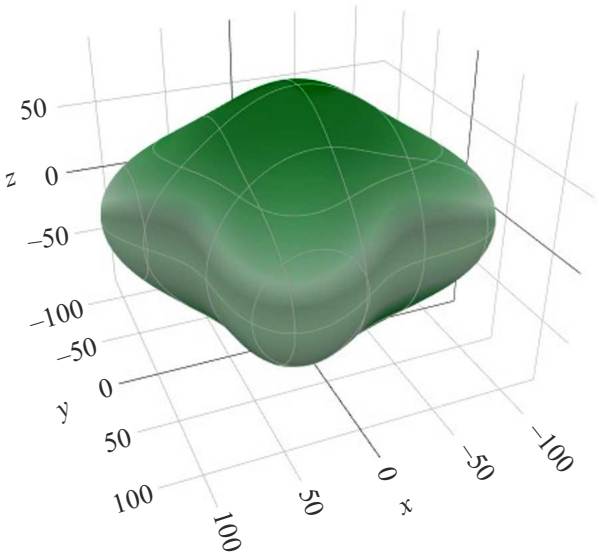



**Рис. 7.** Зависимость модуля Юнга (GPa) от направления в кристалле $CaMoO_4$. Для построения рисунка использована программа ELATE [28].

щели 420–790 $cm^{-1}$ в фононном спектре $CaMoO_4$. Это же демонстрирует и расчет плотности фононных состояний (рис. 6), показывая, что низкочастотная область спектра (до 180 $cm^{-1}$) формируется преимущественно колебаниями ионов молибдена. Вклад ионов кальция в плотность фононных состояний локализован в области 100–260 $cm^{-1}$. В интервале 260–420 $cm^{-1}$ колебательный спектр определяют ионы кислорода. Над щелью в интервале 790–900 $cm^{-1}$ преимущественный вклад в плотность фононных

состояний также вносят ионы кислорода, однако здесь появляется примесь состояний молибдена. Это можно связать с тем, что связь Mo–O в существенной степени ковалентная.

Тензор упругих постоянных, полученный в результате расчета, приведен в табл. 7.

Результаты расчета достаточно хорошо согласуются с экспериментом [23–25].

Полученный из расчета тензор упругих постоянных удовлетворяет критерию устойчивости Борна [26]. Результаты расчета модулей упругости представлены в табл. 8.

Различие между оценками Фогта и Реусса [14,27] для модулей упругости мало́, что говорит о сравнительной изотропии упругих свойств; это же иллюстрирует и зависимость модуля Юнга от направления в кристалле (рис. 7). Это можно связать с наличием структурной единицы Mo–O с ковалентной связью.

## 4. Заключение

В рамках теории функционала электронной плотности с гибридными функционалом, учитывающим вклад нелокального обмена в формализме Хартри–Фока, проведен расчет фононного спектра в Г-точке, построены фононные дисперсионные кривые. Показано, что фононный спектр имеет щель в диапазоне частот с 420 до 790 $cm^{-1}$, а низкочастотная область спектра до 180 $cm^{-1}$ формируется преимущественно колебаниями ионов молибдена. Вклад ионов кальция в плотность фононных состояний локализован в области 100–260 $cm^{-1}$. В области частот выше 260 $cm^{-1}$ колебательный спектр определяют ионы кислорода.

Результаты расчетов ИК- и КР-спектров $CaMoO_4$ могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных.

Показано, что зонная структура характеризуется прямым межзонным переходом в точке Г — центре зоны Бриллюэна. Результаты расчета зонной структуры в дальнейшем могут быть использованы для расчета электронной структуры редкоземельных примесных центров в $CaMoO_4$.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2026-0014).

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] E.-C. Xiao, Q. Ren, Z. Cao, G. Dou, Z.-M. Qi, F. Shi. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **31**, *7*, 5686 (2020). https://doi.org/10.1007/s10854-020-03135-x
[2] S. Vidya, S. Solomon, J.K. Thomas. Physica Status Solidi A **209**, *6*, 1067 (2012). https://doi.org/10.1002/pssa.201127620
[3] G. Botelho, I.C. Nogueira, E. Moraes, E. Longo. Mater. Chem. Phys. **183**, 110 (2016).
[4] X. Wang, T. Chen, M. Li, B. Ding, Y. Liu, H. Zhang, J. Liao. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **28**, *7*, 5215 (2016). https://doi.org/10.1007/s10854-016-6178-6
[5] G.-K. Choi, S.-Y. Cho, J.-S. An, K.S. Hong. J. Eur. Ceram. Soc. **26**, *10–11*, 2011 (2006).
[6] W.A. Crichton, A. Grzechnik. Z. Kristallogr. NCS **219**, *1–4*, 337 (2004).
[7] F.K.F. Oliveira, M.C. Oliveira, L. Gracia, R.L. Tranquilin, C.A. Paskocimas, F.V. Motta, E. Longo, J. Andrés, M.R.D. Bomio. J. Phys. Chem. Solids **114**, 141 (2018).
[8] Y. Liu, L. Gan, J. Jiang, J. Wang, T. Zhang. J. Mater Sci: Mater. Electron. **33**, *7*, 3566 (2022).
[9] S.P.S. Porto, J.F. Scott. Phys. Rev. **157**, *3*, 716 (1967).
[10] T. Qin, Q. Wang, D. Yue, W. Shen, Y. Yan, Y. Han, Y. Ma, C. Gao. J. Alloys. Compd. **730**, 1 (2018).
[11] E. Gürmen, E. Daniels, J.S. King. J. Chem. Phys. **55**, *3*, 1093 (1971).
[12] A.P.A. Marques, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo. Nanoscale Res. Lett. **3**, *4*, 152 (2008). https://doi.org/10.1007/s11671-008-9129-1

[13] V. Panchal, N. Garg, H.K. Poswal, D. Errandonea, P. Rodriguez-Hernandez, A. Muñoz, E. Cavalli. Phys. Rev. Mater. **1**, *4*, 043605 (2017).
[14] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **58**, *6*, 1129 (2016). https://doi.org/10.1134/S1063783416060251 [D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. Phys. Solid State **58**, *6*, 1166 (2016).]
[15] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. WIREs Comput. Mol. Sci. **8**, *4*, e1360 (2018). https://doi.org/10.1002/wcms.1360
[16] T. Bredow, K. Jug, R.A. Evarestov. Phys. Status Solidi B **243**, *2*, R10 (2006).
[17] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. Z. Phys. Chem. **220**, *4*, 893 (2006).
[18] J. Laun, T. Bredow. J. Comput. Chem. **43**, *12*, 839 (2022).
[19] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, *7*, 5648 (1993).
[20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, *18*, 3865 (1996).
[21] R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, R. Dovesi. Int. J. Quantum Chem. **110**, *2*, 406 (2010).
[22] Welcome to phonopy. https://phonopy.github.io/phonopy
[23] B.W. James. J. Appl. Phys. **45**, *7*, 3201 (1974).
[24] D.Y. Chung, A.F. Hoyte, Y. Li. J. Appl. Phys. **44**, *5*, 2424 (1973).
[25] J.M. Farley, G.A. Saunders, D.Y. Chung. J. Phys. C **8**, *6*, 780 (1975).
[26] F. Mouhat, F.X. Coudert. Phys. Rev. B **90**, *22*, 224104 (2014). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104
[27] R. Hill. Proc. Phys. Soc. A **65**, *5*, 349 (1952). https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307
[28] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.X. Coudert. J. Phys.: Condens. Matter **28**, *27*, 275201 (2016).

*Редактор Е.В. Толстякова*