

## Фононный спектр оксихлорида свинца $Pb_3O_2Cl_2$ : *ab initio* расчет и эксперимент

© Д.О. Закирьянов<sup>1</sup>, В.А. Чернышев<sup>1</sup>, И.Д. Закирьянова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: dm96i@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Впервые зарегистрированы ИК- и КР-спектры  $Pb_3O_2Cl_2$  в диапазоне  $50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . Проведены *ab initio* расчеты кристаллической структуры и фононного спектра  $Pb_3O_2Cl_2$  в рамках МО ЛКАО подхода методом Хартри–Фока, а также в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов. Результаты расчетов позволили провести интерпретацию экспериментальных колебательных спектров, а также выявить „молчаливые“ моды, не проявляющиеся в этих спектрах, но влияющие на оптические свойства кристалла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-00368а.

### 1. Введение

Оксихлорид свинца  $Pb_3O_2Cl_2$  (пространственная группа  $Pnma$ ), известный также как мандипит, относится к группе перспективных материалов — оксигалогенидов свинца, имеющих особые физико-химические свойства. В частности, на основе оксихлорида  $Pb_3O_2Cl_2$  недавно были получены нанотрубки, обладающие уникально большой величиной двулучепреломления [1], значение которой на порядок превышает соответствующие величины для природных неорганических материалов. Несмотря на то что имеются надежные данные о кристаллической структуре  $Pb_3O_2Cl_2$ , полученные методом рентгеноструктурного анализа [2] сведения о его фононных спектрах отрывочны, а приводимое в литературе отнесение колебательных полос носит предположительный характер.

В печати отсутствуют данные по *ab initio* расчетам структуры и фононных спектров мандипита. Между тем, такой расчет позволит интерпретировать экспериментальные спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния (КР), а также выявит моды, не активные в этих спектрах, но влияющие на оптические свойства кристалла. Кроме того, такой расчет даст дополнительную информацию о взаимодействии атомов в решетке и анизотропных свойствах кристалла.

### 2. Эксперимент

2.1. Подготовка реактивов и синтез оксихлорида  $Pb_3O_2Cl_2$ . Для приготовления оксихлорида свинца  $Pb_3O_2Cl_2$  использовали  $PbCl_2$  марки „ХЧ“ и  $PbO$  марки „ОСЧ“. Для удаления следов адсорбированной воды хлорид свинца сушили в вакууме при постепенном повышении температуры, затем переплавляли в атмосфере аргона. Оксид свинца сушили в инертной атмосфере при  $200^\circ\text{C}$ , затем плавляли в алуновом

тигле и выдерживали расплав при температуре  $940^\circ\text{C}$  в течение 1 h.

Оксихлорид  $Pb_3O_2Cl_2$  был синтезирован в результате реакции:



из перетертой смеси соответствующих стехиометрии соединения навесок  $PbO$  и  $PbCl_2$ , нагреванием в атмосфере сухого воздуха до температур на  $100$  градусов выше температуры его плавления ( $695 \pm 2^\circ\text{C}$  [3]) и выдержки при этих температурах в течение трех часов. Образование фазы  $Pb_3O_2Cl_2$  подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 1).

2.2. Методика регистрации ИК-спектров. Спектры регистрировали с помощью вакуумного ИК-Фурье спектрометра Vertex 70v (BRUKER) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приставке ATR с алмазным оптическим элементом в диапазоне  $50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . Условия регистрации: разрешение  $2\text{ cm}^{-1}$ , усреднение сигнала при 16-кратном сканировании, температура  $25^\circ\text{C}$ , атмосфера в рабочей камере прибора — вакуум.

2.3. Методика регистрации КР-спектров. Спектры регистрировались при комнатной температуре на рамановском микроскопе-спектрометре U 1000 (Renishaw, Великобритания), включающем микроскоп марки „Leica DMLM“ (объектив  $\times 50$ ), notch-фильтр, CCD-детектор, диодный лазер мощностью  $4\text{ mW}$  и длиной волны  $\lambda = 532\text{ nm}$ . При регистрации использовалась  $180$ -градусная оптическая схема рассеяния. Исследуемый спектральный диапазон составил  $50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , разрешение  $2\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Методы расчета

*Ab initio* расчеты были проведены в рамках МО ЛКАО подхода методом Хартри–Фока (ХФ), а также в рамках

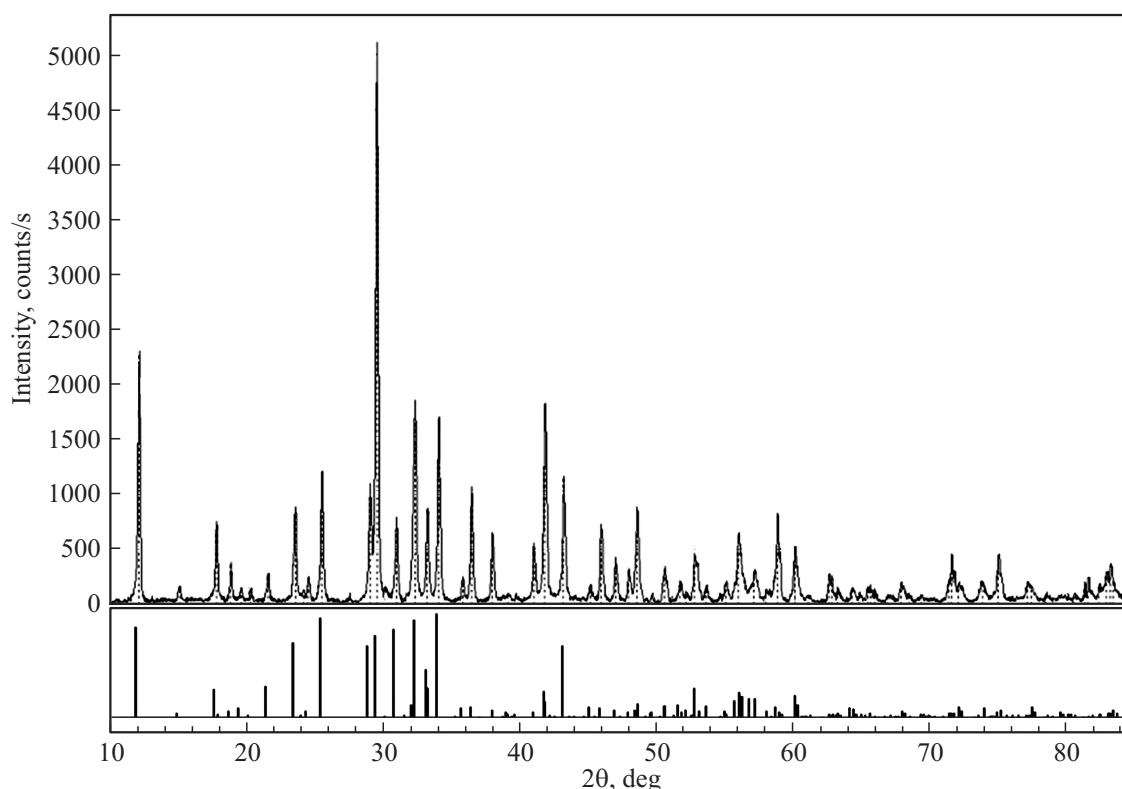


Рис. 1. Результаты РФА синтезированного оксихлорида  $Pb_3O_2Cl_2$ .

теории функционала плотности (DFT) с функционалами всех уровней: LDA, GGA и гибридными, учитывающими обменное взаимодействие частично в рамках ХФ-формализма. Ранее было показано, что для описания оксидов наиболее адекватны гибридные функционалы WC1LYP и B3LYP [4].

Расчеты проводились с использованием программы CRYSTAL09 [5], предназначенной для периодических систем. Фонный спектр в CRYSTAL рассчитывается методом замороженных фононов.

При описании атомных орбиталей были использованы полноэлектронные базисные наборы (Gauss-type orbitals)

для кислорода, а также псевдопотенциалы для описания внутренних оболочек Pb и Cl (их валентные орбитали при этом также описывались базисными наборами). Такое приближение позволяет с достаточной точностью описывать структуру и динамику кристаллической решетки, так как внутренние орбитали мало участвуют в химической связи и слабо влияют на частоты колебаний атомов.

Чтобы оптимизировать время расчета, были рассмотрены два варианта базисных наборов, отличающихся количеством диффузных и поляризационных орбиталей (табл. 1).

Таблица 1. Варианты базисных наборов

Атом	Псевдопотенциал	Валентные орбитали
Вариант 1		
Pb Cl O	ECP60MDF [6] HAYWLC [8]	$(6s p)^8 (5d)^{10} (1s p)^2 (1s p)^0 (1s p)^0 (1s p)^0$ [7] $(3s p)^8 (1s p)^0$ [9] Полноэлектронный базисный набор $(6s)^2 (2s p)^8 (1s p)^0 (1s p)^0 (1s p)^0 (1d)^0$ [10]
Вариант 2		
Pb Cl O	HAYWLC [8] HAYWLC [8]	$(2s p)^2 (1s p)^0 (1s p)^0 (1d)^0$ [11] $(3s p)^8 (1s p)^0$ [9] Полноэлектронный базисный набор $(8s)^2 (4s p)^8 (1s p)^0 (1s p)^0 (1d)^0$ [12]

Таблица 2. Оптимизация базисов

Атом	Базисный набор 1		Базисный набор 2	
	Исходный	Оптимиз.	Исходный	Оптимиз.
Pb	0 1 1 0. 1. 0.17 1. 1. 0 3 1 0. 1 0.238 1.	При оптимизации изменений не потребовалась	0 1 1 0. 1. 0.14203115 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.1933887 1.0	0 1 1 0. 1. 0.1220315 1.0 1.0 0 3 1 0. 1. 0.1233887 1.0
Cl	0 1 1 0. 1. 0.131 1.0 1.0	0 1 1 0. 1. 0.1385 1.0 1.0	0 1 1 0. 1. 0.131 1.0 1.0	0 1 1 0. 1. 0.1385 1.0 1.0
O	0 1 1 0. 1.0 0.272 1.0 1.0 0 3 1 0. 1.0 1.25 1.0	0 1 1 0. 1.0 0.26375 1.0 1.0 0 3 1 0. 1.0 0.12 1.0	0 3 1 1.0 1.0 0.4509895 1.0	0 3 1 0.0 1.0 0.3509895 1.0

Таблица 3. Параметры решетки

Параметр	Базисный набор 1				Базисный набор 2			Эксп. [2]
	V3LYP	PBE0	WC1LYP	HF	V3LYP	PBE0	WC1LYP	
$a, \text{Å}$	12.213	12.020	12.070	12.545	12.265	11.984	12.139	11.808
$b, \text{Å}$	5.987	5.860	5.926	5.944	5.837	5.757	5.793	5.779
$c, \text{Å}$	10.097	9.811	9.866	10.228	10.041	9.660	9.805	9.478
$\Delta, \%$	8	4	5	11	8	3	5	
$a/b$	2.040	2.051	2.037	2.110	2.101	2.082	2.096	2.043
$a/c$	1.210	1.225	1.223	1.227	1.222	1.241	1.238	1.246
$b/c$	0.593	0.597	0.601	0.581	0.581	0.596	0.591	0.610
$\Delta, \%$	3	2	2	6	5	3	4	

В таблице число в скобках указывает на количество гауссовых примитивов, описывающих данную орбиталь, число над скобкой — количество электронов на орбитали.

Все базисы, приведенные в табл. 1, можно найти на сайте программы CRYSTAL [5]. Внешние орбитали в базисе атома, отвечающие за химическую связь, могут несколько меняться от соединения к соединению. Таким образом, необходимо варьировать показатели экспонент гауссовых примитивов, описывающих диффузные и поляризационные орбитали, с целью минимизировать энергию ячейки  $Pb_3O_2Cl_2$ . Это позволит получить оптимизированные для данного соединения базисные наборы. В данном случае в результате оптимизации уменьшение энергии ячейки (относительно расчетов с исходными базисами, опубликованными на сайте CRYSTAL) составило 0.12 eV и 0.35 eV для базисных наборов 1 и 2 соответственно (при точности расчета энергии  $\Delta = 10^{-8}$  eV). Несмотря на то что данные поправки к общей энергии ячейки составляют сотые доли процента, такое различие может быть важно при расчете свойств, зависящих от первых и вторых производных от энергии по координатам атомов (например, частот фононов). Параметры оптимизированных орбиталей приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, изменения в показателях экспонент

диффузных и поляризационных орбиталей при оптимизации для конкретного соединения составляют несколько сотых.

После получения базисных наборов, оптимизированных для  $Pb_3O_2Cl_2$ , были проведены расчеты. Из условия минимума энергии была рассчитана кристаллическая структура, затем для нее был проведен расчет фонового спектра.

## 4. Результаты и обсуждение

4.1. Кристаллическая структура. Оксихлорид свинца состава  $Pb_3O_2Cl_2$  имеет пространственную группу симметрии  $D_{2h}^{16}$  (Pnma) и содержит четыре формульные единицы в элементарной ячейке. Кристаллическая структура мендипита (рис. 2) состоит из двойных цепочек  $[O_2Pb_3]^{2+}$ , образованных оксоцентрированными тетраэдрами  $OPb_4$ , объединенными по общим ребрам. Между собой цепочки связываются через слабые связи Pb—Cl [2].

Рассчитанные параметры кристаллической структуры приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, наилучшее согласие с экспериментом обеспечивают функционалы PBE0 и WC1LYP. Хорошее воспроизведение соотно-

шения длин постоянных решетки говорит об адекватном описании связей и анизотропных взаимодействий. В табл. 4 показаны в качестве примера координаты атомов в решетке, полученные при расчетах с функционалом WC1LYP и базисным набором 1. Согласие с экспериментом можно считать очень хорошим.

Заметим, что качество расчета кристаллической структуры фактически одинаковое при использовании обоих базисных наборов.

4.2. Зонная структура. В литературе отсутствуют экспериментальные данные по зонной структуре и ширине запрещенной зоны  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Однако, измерена

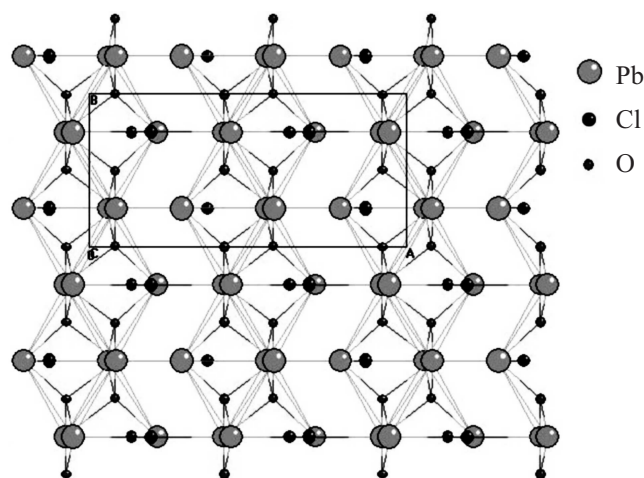


Рис. 2. Кристаллическая решетка  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ .

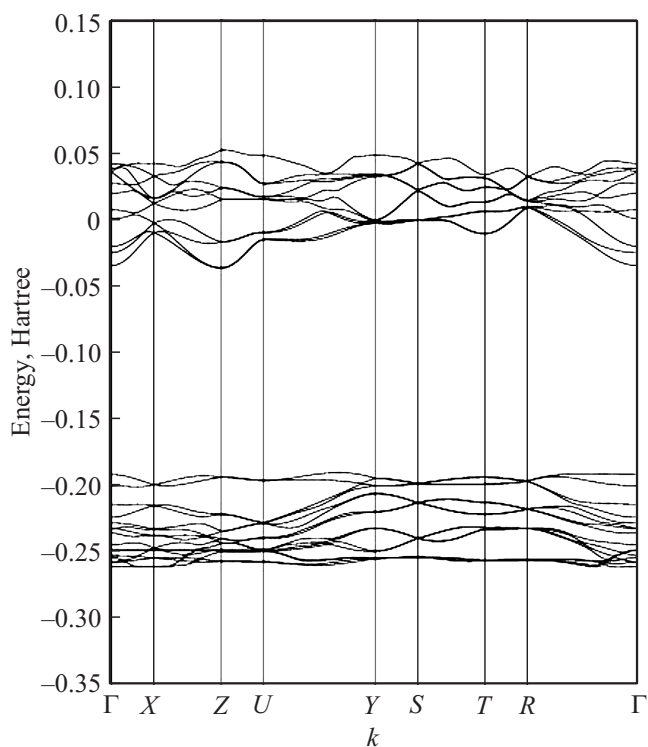


Рис. 3. Зонная структура  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ .

Таблица 4. Координаты атомов в решетке

Атом	$x_{\text{calc}}$	$x_{\text{exp}}$ [2]	$y_{\text{calc}}$	$y_{\text{exp}}$ [2]	$z_{\text{calc}}$	$z_{\text{exp}}$ [2]
Pb1	0.4168	0.4186			0.4193	0.4179
Pb2	0.7186	0.7182			0.3647	0.3683
Pb3	0.438	0.4402	0.25	0.25	0.8074	0.7959
Cl1	0.6404	0.6357			0.0635	0.0811
Cl2	0.6908	0.6897			0.6904	0.694
O	0.5783	0.5793	0.9963	0.9948	0.3803	0.3873

Таблица 5. Соотнесение колебательных частот, активных в КР-спектре

Эксп.	Волновое число, $\text{cm}^{-1}$	Неприводимое представление	Отнесение
	26	$A_g$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	33	$B_{1g}$	Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	34	$B_{3g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	37	$B_{2g}$	Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	55	$A_g$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
63	64	$B_{3g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, O
	65	$A_g$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
	68	$B_{1g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
	69	$B_{2g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
73	74	$B_{3g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	75	$A_g$	Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
81	78	$B_{3g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	85	$A_g$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	87	$B_{3g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
91	91	$B_{2g}$	Pb2, Cl1, Cl2
	91	$A_g$	Pb1, Pb2, Cl1, Cl2, O
	95	$B_{1g}$	Pb3, Cl1, Cl2
99	100	$B_{3g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O
	101	$A_g$	Cl1, Cl2
	114	$A_g$	Cl1, Cl2
116	118	$B_{3g}$	Cl1, Cl2
	126	$B_{2g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
	127	$B_{1g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
	131	$B_{1g}$	Cl1, Cl2
	134	$B_{2g}$	Cl1, Cl2
140	138	$B_{3g}$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
	143	$A_g$	Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2
	152	$A_g$	Cl1, Cl2
	163	$B_{3g}$	Cl1, Cl2
	170	$B_{3g}$	Cl2
274	271	$B_{2g}$	O
	271	$B_{1g}$	O
	298	$A_g$	O
	302	$B_{3g}$	O
340	338	$B_{1g}$	O
	339	$B_{2g}$	O
372	369	$B_{2g}$	O
	369	$B_{1g}$	O
	435	$A_g$	O
	441	$B_{3g}$	O
474	473	$A_g$	O
480	498	$B_{3g}$	O

**Таблица 6.** Соотнесение колебательных частот, активных в ИК-спектре

Эксп.	Волновое число, $cm^{-1}$	$I_{rel}$	Неприводимое представление	Отнесение
	30	0	$B_{2u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O</b>
	45	0	$B_{1u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, O</b>
	48	0	$B_{2u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	60	0	$B_{1u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	67	0	$B_{3u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3</b>
	70	3	$B_{2u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	73	2	$B_{1u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	86	11	$B_{2u}$	<b>Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	87	6	$B_{1u}$	<b>Pb3, Cl1, Cl2</b>
	92	33	$B_{3u}$	<b>Pb2, Cl1, Cl2</b>
	96	12	$B_{1u}$	<b>Pb1, Pb2, Cl1, Cl2</b>
	103	1	$B_{3u}$	<b>Pb2, Pb3, Cl1, O</b>
	108	11	$B_{2u}$	<b>Cl1, Cl2</b>
	112	6	$B_{1u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	113	2	$B_{2u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	120	5	$B_{2u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
	129	5	$B_{3u}$	<b>Cl1, Cl2, O</b>
	139	0	$B_{2u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1</b>
	139	3	$B_{1u}$	<b>Cl1, Cl2</b>
	145	0	$B_{1u}$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl2</b>
	155	0	$B_{2u}$	<b>Cl1, Cl2</b>
	162	5	$B_{1u}$	<b>Cl1, Cl2, O</b>
213	202	36	$B_{3u}$	<b>Cl2, O</b>
	297	0	$B_{3u}$	<b>O</b>
	347	100	$B_{3u}$	<b>O</b>
350	349	41	$B_{2u}$	<b>O</b>
	367	48	$B_{1u}$	<b>O</b>
431	427	10	$B_{2u}$	<b>O</b>
440	435	17	$B_{1u}$	<b>O</b>
	485	0	$B_{1u}$	<b>O</b>
	502	7	$B_{2u}$	<b>O</b>

**Таблица 7.** Колебательные частоты молчащих мод

Волновое число, $cm^{-1}$	Неприводимое представление	Отнесение
21	$A_u$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2, O</b>
65	$A_u$	<b>Pb1, Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
94	$A_u$	<b>Pb3, Cl1, Cl2</b>
104	$A_u$	<b>Pb2, Pb3, Cl1, Cl2</b>
129	$A_u$	<b>Cl1, Cl2, O</b>
202	$A_u$	<b>Cl2, O</b>
296	$A_u$	<b>O</b>
346	$A_u$	<b>O</b>

температурная зависимость проводимости [13]. Из данной зависимости можно оценить ширину запрещенной зоны по формуле

$$\varepsilon = \ln \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) / \left( \frac{1}{2k_B T_2} - \frac{1}{2k_B T_1} \right).$$

Расчет по этой двухточечной формуле для различных пар точек из работы [13] дает значения ширины

запрещенной зоны в интервале 2–4 eV. Проведенные разными методами (Хартри–Фока, DFT) расчеты дают небольшую разницу в значениях ширины запрещенной зоны со средним 4.2 eV. Расчеты всеми методами предсказали прямую щель. Зонная структура, полученная при расчетах с функционалом PBE0, показана на рис. 3.

#### 4.3. Колебательные частоты.

Рассчитаны колебательные частоты оксихлорида свинца. Проведенный расчет дает следующий набор колебательных мод:

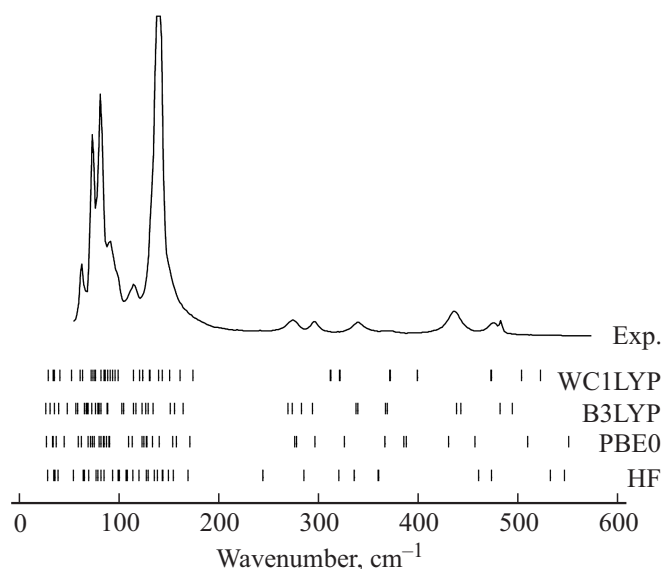
$$\Gamma = 13A_g + 8B_{1g} + 8B_{2g} + 13B_{3g} + 8A_u + 13B_{1u} + 13B_{2u} + 8B_{3u}.$$

Сравнение рассчитанных различными методами колебательных частот, активных в КР- и ИК-спектрах с экспериментальными данными представлено на рис. 4–7.

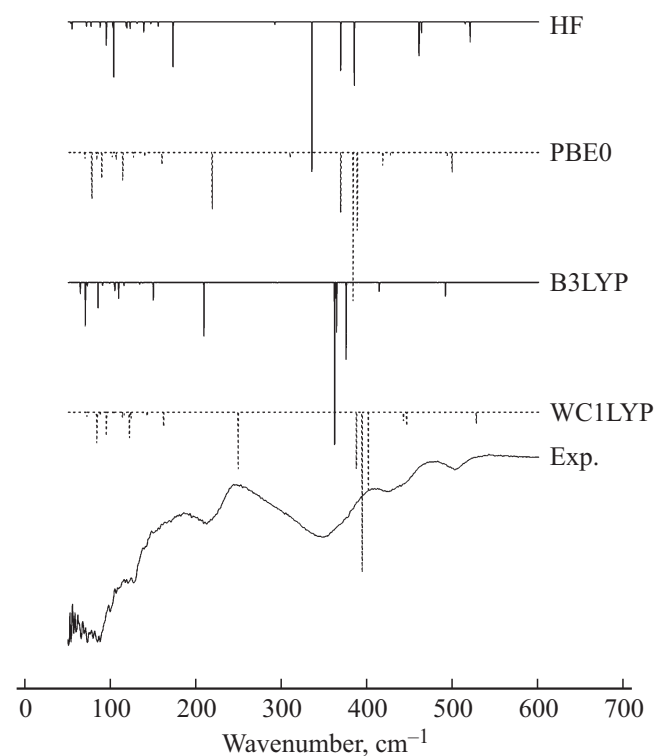
Как видно, наилучший результат дает расчет в рамках DFT с функционалом PBE0. Заметим, что при этом происходит дальнейшее улучшение согласия с экспериментальным спектром, если использовать базисный набор 2. Несмотря на то что этот набор содержит меньшее

количество диффузных и поляризационных орбиталей и является более примитивным, он обеспечивает лучший результат, поскольку он лучше оптимизирован для мандипита  $Pb_3O_2Cl_2$ .

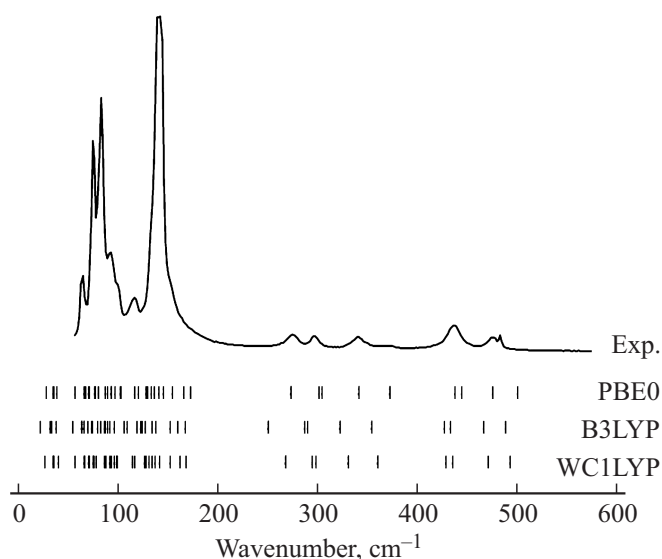
Для расчета, выполненного методом PBE0 с базисным набором 2, проведена интерпретация частот: произведено сопоставление пиков с колебаниями атомов, соответ-



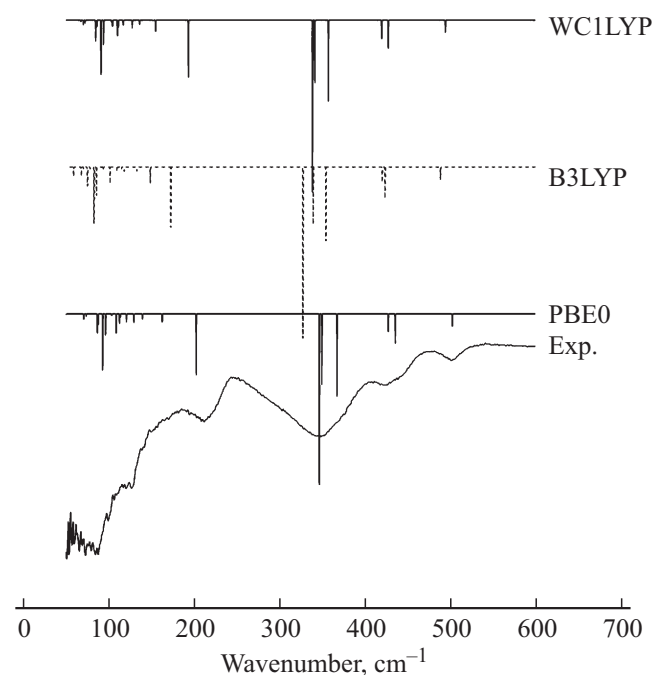
**Рис. 4.** Частоты, активные в КР-спектре  $Pb_3O_2Cl_2$ . Эксперимент и расчет разными методами (базисный набор 1).



**Рис. 5.** Частоты, активные в ИК-спектре  $Pb_3O_2Cl_2$ . Эксперимент и расчет разными методами (базисный набор 1).



**Рис. 6.** Частоты, активные в КР-спектре  $Pb_3O_2Cl_2$ . Эксперимент и расчет разными методами (базисный набор 2).



**Рис. 7.** Частоты, активные в ИК-спектре  $Pb_3O_2Cl_2$ . Эксперимент и расчет разными методами (базисный набор 2).

ствующими данной моде. Рассчитанные колебательные частоты и сопоставленные им экспериментальные, относительные интенсивности и информация о симметрии колебаний представлены в табл. 5, 6 и 7.

В таблицах жирным шрифтом выделены атомы, смещения которых по какой-либо координате в моде на порядок больше, чем у остальных колеблющихся атомов. В таблице учтены лишь атомы, смещения которых в моде составляют более 0.01 Å.

Как видно из данных, приведенных в табл. 6, наиболее интенсивные колебательные моды ИК-спектра лежат в области  $347\text{--}367\text{ cm}^{-1}$  с самой яркой модой  $347\text{ cm}^{-1}$ . Это хорошо согласуется с экспериментальными данными: наблюдается широкая интенсивная полоса в области  $350\text{ cm}^{-1}$ . Согласно проведенным расчетам, эта полоса образована тремя модами:  $B_{3u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$  с самой яркой модой  $B_{3u}$ .

В области малых волновых чисел на экспериментальный ИК-спектр  $Pb_3O_2Cl_2$  накладывается край полосы поглощения материала подложки. Кроме того, наблюдаемое перекрывание колебательных полос затрудняет их разрешение и не позволяет идентифицировать пики. В связи с этим, по полученным экспериментальным данным провести интерпретацию ИК-спектра в области малых частот не представляется возможным.

Тем не менее, проведенные нами расчеты позволили выявить фононные моды в низкочастотной области ИК-спектра.

В соответствии с рассчитанными данными, интенсивные пики, лежащие в низкоэнергетической области экспериментального КР-спектра, образованы 31 модой. Интерпретация в этом регионе затруднена из-за высокой плотности пиков и недостаточной точности расчетного метода. Пики КР-спектра, лежащие в области высоких частот, хорошо соотносятся с рассчитанными данными.

## 5. Заключение

Впервые были зарегистрированы ИК- и КР-спектры оксихлорида  $Pb_3O_2Cl_2$  в диапазоне  $50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ .

Впервые проведены *ab initio* расчеты кристаллической структуры и фононного спектра  $Pb_3O_2Cl_2$ . Получено хорошее согласие с экспериментальными данными, проведена интерпретация измеренных спектров.

Полученная в результате расчетов информация позволит в дальнейшем проводить интерпретацию экспериментальных фононных спектров изоструктурных кристаллических соединений со структурой типа мендипита.

Авторы выражают благодарность П.А. Архипову за синтез оксихлорида свинца  $Pb_3O_2Cl_2$ , ЦКП ИВТЭ УрО РАН „Состав вещества“ за регистрацию спектров и проведение рентгенофазового анализа.

## Список литературы

- [1] M.B. Sigman, jr, B.A. Korgel. J. Am. Chem. Soc. **127**, 10 089 (2005).
- [2] O.I. Siidra, S.V. Krivovichev, T. Armbruster, W. Depmeier. Z. Kristallogr. **223**, 204 (2008).
- [3] H. Podsiadlo. J. Thermal. Anal. **37**, 613 (1991).
- [4] I.I. Leonidov, V.P. Petrov, V.A. Chernyshev, A.E. Nikiforov, E.G. Vovkotrub, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov. J. Phys. Chem. C **118**, 8090 (2014).
- [5] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell. CRYSTAL09 User's Manual. (2010). 306 p.
- [6] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg. J. Chem. Phys. **113**, 2563 (2000).
- [7] G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rerat, R. Dovesi. Phase Transitions: A Multinat. J. **81**, 1069 (2013).
- [8] P.J. Hay, W.R. Wadt. J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985).
- [9] M. Prencipe. Laurea Thesis. Laurea University of Applied Sciences, Vantaa (1990). P. 87.
- [10] J. Baima, A. Erba, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. J. Phys. Chem. C **117**, 12 864 (2013).
- [11] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. Comp. Mat. Science **29**, 165 (2004).
- [12] T. Bredow, K. Jug, R.A. Evarestov. Phys. Status Solidi B **243**, 10 (2006).
- [13] H. Matsumoto, T. Miyake, H. Iwahara. Mater. Res. **36**, 1177 (2001).