

02

Фононы и особенности, обусловленные ионной проводимостью, в спектрах отражения кристалла BiF_3

© А.Д. Молчанова¹, С.А. Климин¹, В.А. Чернышев², К.Н. Болдырев¹, А.Р. Валиев^{1,3}, Д.Н. Каримов⁴

¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

³ Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“, Факультет физики,
105066 Москва, Россия

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119333 Москва, Россия

e-mail: nastyamolchanova@list.ru

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

В окончательной редакции 04.05.2023 г.

Принята к публикации 08.05.2023 г.

Кристаллы фторида висмута BiF_3 , выращенные из расплава, впервые исследованы методами оптической спектроскопии и расчетов из первых принципов в области фононных возбуждений. Проведено исследование спектров ИК отражения в поляризованном свете. Получены параметры оптических фононов. В спектрах ИК отражения наблюдается характерный для проводящих материалов низкочастотный подъем в диапазоне частот $< 500 \text{ см}^{-1}$. Спектры отражения проанализированы в рамках модели Друде–Лоренца с учетом вклада ионной проводимости. Проведен расчет *ab initio* фононного спектра кристалла BiF_3 и проанализировано соотношение между теоретическими и экспериментальными данными.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, BiF_3 , расчет *ab initio* фононных мод, ионная проводимость.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56605.4941-23

Введение

Твердые электролиты вызывают колоссальный интерес в связи с их практическими применениями. С использованием таких материалов, включая фториды MF_2 и RF_3 , где М и R — двух- и трехвалентные ионы переходных металлов, создаются твердотельные аккумуляторы, конденсаторы большой емкости, датчики контроля примесей в атмосфере. Наличие ионной проводимости приводит к особенностям низкочастотных возбуждений, находящихся в области фононных возбуждений решетки. Возможность наблюдения колебаний ионной плазмы по спектрам динамической проводимости впервые предполагалась в [1]. Позднее в низкочастотных спектрах диэлектрической проницаемости и отражения супериоников также были обнаружены особенности, связанные с собственными возбуждениями суперионного состояния, которые были проинтерпретированы как плазменные колебания [2–4]. До сих пор эти вопросы до конца не изучены, в связи с чем исследование фононного спектра кристаллов твердых электролитов является актуальной задачей.

Фторид висмута BiF_3 (пр.гр. $Pnma$, $Z = 4$) является фтор-ионным проводником [5] и представляется ярким кандидатом для применения в области электрохимии. BiF_3 исследуется как привлекательный катодный материал конверсионного типа в Li-ионных аккумуляторах из-за высоких значений емкости и разрядного напряжения,

и при этом, согласно теоретическим предсказаниям, он подвержен малому изменению объема при делитизации [6–9]. Кроме того, BiF_3 и композиты на его основе на сегодняшний день являются наиболее часто используемыми катодными материалами в конверсионных фтор-ионных аккумуляторах [10–13].

В настоящей работе мы впервые исследовали фононный спектр кристаллов BiF_3 при помощи спектроскопии ИК отражения и расчетов из первых принципов с целью идентификации и симметричного анализа фононных мод, а также поиска особенностей, характерных для ионных проводников.

Методы исследования

Прозрачные кристаллы BiF_3 были выращены из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера. В качестве исходной шихты использовали тетрафторовисмутат аммония [14], полученный лабораторным способом из коммерческих реактивов особой чистоты. Выращивание производилось в активной атмосфере высокочистого CF_4 .

Рентгенофазовый анализ, проведенный на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$, показал, что полученные кристаллы BiF_3 однофазные и кристаллизуются в структурном типе $\beta\text{-YF}_3$ (пр.гр. $Pnma$ с параметрами решетки $a = 0.6562$, $b = 0.7014$, $c = 0.4841 \text{ nm}$).

Для проведения оптических исследований были вырезаны ориентированные вдоль кристаллографических осей плоскопараллельные пластины.

ИК спектры отражения были зарегистрированы при комнатной температуре на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR, оснащённом специальной отражательной приставкой, в геометрии, близкой к нормальному падению. Для поляризации падающего луча в дальней ИК (FIR, $10\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) области спектра использовался поляризатор с проволочной сеткой. Спектр регистрировался с помощью пироэлектрического приемника на основе ДТГС (дейтерированный триглицинсульфат). Полученные спектры были аппроксимированы в рамках модели независимых гармонических осцилляторов с использованием программы RefFIT [15]. Эта программа использует метод наименьших квадратов и выполняет расчеты по уравнению Френеля (1), в котором частотно-зависимый коэффициент отражения $R(\omega)$ при нормальном падении выражается через диэлектрическую функцию $\varepsilon(\omega)$:

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}} \right|^2. \quad (1)$$

Комплексная диэлектрическая проницаемость может быть представлена как сумма N затухающих осцилляторов:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}. \quad (2)$$

Здесь ω_j , f_j и γ_j — частота, сила осциллятора и затухание j -го осциллятора; ε_∞ — диэлектрическая проницаемость на высоких частотах.

Расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридных функционалов, учитывающих вклад нелокального обмена в формализме Хартри–Фока, а также негибридных функционалов. Для расчётов была использована программа CRYSTAL17 [16,17], предназначенная для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода. Для фтора был использован полноэлектронный базисный набор TZVP-типа [18]. Для описания внутренних оболочек висмута был использован релятивистский псевдопотенциал, при этом его внешние оболочки ($5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$), участвующие в химической связи, описывались посредством валентного базисного набора TZVP-типа с диффузными и поляризационными орбиталями [19]. Базис фтора и псевдопотенциал висмута с валентным базисным набором доступны на сайте программы CRYSTAL [17]. При решении системы одноэлектронных уравнений Кона–Шэма точность расчета самосогласованного поля была установлена 10^{-7} а.у. Точность расчета двухэлектронных интегралов — не менее 10^{-8} а.у. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака с сеткой k -точек $8 \times 8 \times 8$. Расчет фононного спектра был проведен с функционалом V3PW.

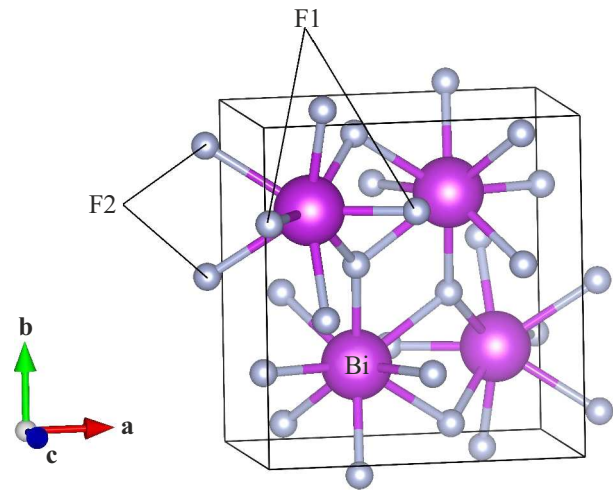


Рис. 1. Кристаллическая структура BiF_3 .

Структура и теоретико-групповой анализ

Примитивная ромбическая ячейка кристалла BiF_3 содержит четыре иона Bi^{3+} с ближайшим окружением из восьми ионов фтора F^- на расстоянии $2.22\text{--}2.50\text{ \AA}$ в двух кристаллографических позициях в решетке (рис. 1) [20,21]. Девятый анион находится на расстоянии 3.10 \AA . Такое искажение координационного полиэдра Bi^{3+} объясняется наличием у него стереохимически активной пары $6s^2$ -электронов. В литературе существует много ошибочных сведений о кубической модификации $\alpha\text{-BiF}_3$, которая в действительности соответствует высокотемпературному кубическому оксифториду BiOF [5,22], образуемому из-за высокой склонности фторида висмута к пиролизу. При высоких давлениях BiF_3 переходит в тригональную структуру тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) [23].

Примитивная ячейка кристалла BiF_3 содержит 16 атомов, обладающих 48 степенями свободы, и соответственно кристалл обладает таким же количеством нормальных колебательных мод. Используя данные о позициях атомов в структуре [20,21], мы провели фактор-групповой анализ в соответствии с работой Porto [24]. Атомы Bi и F1 занимают высокосимметричные позиции $4c$ [20] и генерируют моды

$$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}.$$

Атом F2 находится в общей позиции $8d$ и дает моды

$$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}.$$

Суммируя все эти моды и вычитая акустические $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$, получаем следующее выражение для оптических колебательных мод:

$$\Gamma^{\text{vibr}} = 7A_g + 5A_u + 5B_{1g} + 6B_{1u} + 7B_{2g} + 4B_{2u} + 5B_{3g} + 6B_{3u}. \quad (3)$$

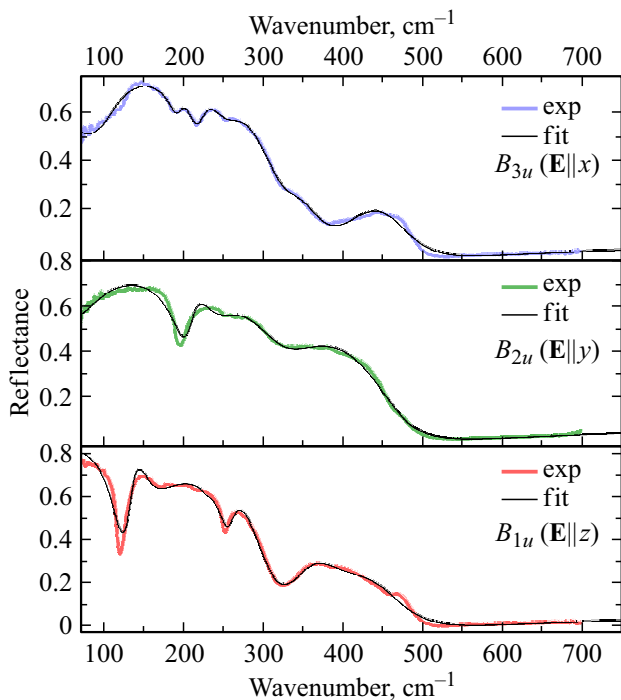


Рис. 2. Спектры ИК отражения (толстые цветные линии) кристалла BiF_3 , зарегистрированные при комнатной температуре при трех разных поляризациях падающего света ($\mathbf{E} \parallel x$, $\mathbf{E} \parallel y$, $\mathbf{E} \parallel z$). Спектры сравниваются с подгонкой (тонкие черные линии) на основе модели затухающих осцилляторов.

Среди этих мод A_u являются оптически неактивными, остальные четные (gerade) и нечетные (ungerade) моды являются КРС- и ИК-активными соответственно. Подчеркнем, что в силу правила альтернативного запрета в кристаллах с центром инверсии никакая колебательная мода не может быть активной одновременно и в ИК, и в КРС-спектрах. Для активности ИК мод в поляризованном свете верно следующее выражение:

$$\Gamma^{\text{IR}} = 6B_{1u}(\mathbf{E} \parallel z) + 4B_{2u}(\mathbf{E} \parallel y) + 6B_{3u}(\mathbf{E} \parallel x). \quad (4)$$

Обозначения в скобках относятся к разрешенным компонентам электрического дипольного момента.

Результаты и обсуждение

Спектры отражения, зарегистрированные для направлений поляризаций вдоль каждой из кристаллографических осей (x , y , z), представлены на рис. 2. Наблюдается явное отличие спектров для различных поляризаций. Следует отметить, что вид спектров кардинально отличается от обычной картины, характерной для диэлектриков. Во-первых, в зарегистрированных нами спектрах в низкочастотной области ниже $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается рост коэффициента отражения. Такая особенность характерна для спектров отражения кристаллов со свободными носителями заряда, в частности для ионных проводников [25,26]. В случае BiF_3 низкочастотный подъем в

спектре связан, очевидно, с наличием подсистемы квазисвободных анионов F^- . Во-вторых, необычную форму имеют фоновые моды. Они выглядят скорее как полосы поглощения, либо, в некоторых случаях, как инвертированные фононы. Такая особенность может говорить о взаимодействии колебательных мод с плазменным континуумом возбуждений подсистемы квазисвободных анионов.

Описать вклад свободных зарядов можно в рамках модели „квазисвободных ионов“, предполагая существование в ионных проводниках „ионного газа“, аналогичного электронной плазме. Тогда в выражении (3) помимо гармонических осцилляторов, соответствующих обычным колебаниям ионов, учитывается осциллятор Друде с нулевой частотой, описывающий свободное движение ионов неупорядоченной подрешетки. Таким образом,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\gamma_p\omega} + \sum_{j=1}^N \frac{f_j\omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (5)$$

где γ_p — затухание „ионного плазмона“,

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N(Ze)^2}{m\varepsilon}}$$

— плазменная частота; Z , N , m — заряд, концентрация и масса ионов проводимости, ε — диэлектрическая проницаемость. Спектры отражения, вычисленные с использованием модели диэлектрической проницаемости в соответствии с уравнением (5), после подгонки параметров затухающих гармонических осцилляторов и ионного плазмона хорошо описывают экспериментально полученные частотно-зависимые функции коэффициента отражения (рис. 2). Таким образом, по спектрам отражения зарегистрированы все 16 ИК активных фононных мод: $6B_{1u}$, $4B_{2u}$, $6B_{3u}$. С помощью подгонки определены их ТО-частоты, константы затухания и силы осцилляторов. Параметры фононов B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} приведены в таблице.

Плазменные частоты ω_p , полученные из моделирования спектров отражения, составляют 404 , 552 и 516 cm^{-1} для направлений поляризации падающего света $\mathbf{E} \parallel x$, $\mathbf{E} \parallel y$ и $\mathbf{E} \parallel z$, соответственно. В [3,4] предполагалось, что колебания ионной плазмы проявляются в оптических спектрах в частотных диапазонах ниже частот стандартных колебаний решетки. Определенные нами значения ω_p в несколько раз больше минимальной наблюдаемой в ИК спектрах фононной частоты. Для моделирования диэлектрического вклада, обусловленного ионной проводимостью, ранее предлагалась модель, в которой помимо осциллятора Друде с нулевой частотой (плазмон) учитывался также так называемый релаксатор — осциллятор с невысокой ТО-частотой и большой константой затухания [4]. Соответствующие две добавки вносят компенсирующие вклады в диэлектрическую проницаемость на низких частотах. Однако учет релаксатора вводит дополнительные параметры,

Параметры ИК активных колебательных мод кристалла BiF_3 : рассчитанные $\omega_{\text{TO,calc}}$ (cm^{-1}) и экспериментальные $\omega_{\text{TO,exp}}$ (cm^{-1}) ТО-частоты, константы затухания γ (cm^{-1}) фононных мод; рассчитанные $\epsilon_{\infty,\text{calc}}$ и экспериментальные $\epsilon_{\infty,\text{exp}}$ диэлектрические проницаемости на высоких частотах, а также плазменные частоты ω_p (cm^{-1})

| B_{1u} | | | | B_{2u} | | | | B_{3u} | | | |
|--|--------------------------|----------|------|--|--------------------------|----------|------|--|--------------------------|------------|------|
| $\epsilon_{\infty,\text{exp}} = 2.8, \epsilon_{\infty,\text{calc}} = 2.97, \omega_p = 516$ | | | | $\epsilon_{\infty,\text{exp}} = 3.1, \epsilon_{\infty,\text{calc}} = 3.14, \omega_p = 552$ | | | | $\epsilon_{\infty,\text{exp}} = 2.85, \epsilon_{\infty,\text{calc}} = 3.2, \omega_p = 404$ | | | |
| $\omega_{\text{TO,calc}}$ | $\omega_{\text{TO,exp}}$ | γ | f | $\omega_{\text{TO,calc}}$ | $\omega_{\text{TO,exp}}$ | γ | f | $\omega_{\text{TO,calc}}$ | $\omega_{\text{TO,exp}}$ | γ^1 | f |
| 118 | 135.8 | 12.7 | 2.27 | 110 | 102.5 | 78.7 | 28.3 | 110 | 120.5 | 51.5 | 14.2 |
| 167 | 174.5 | 74 | 2.55 | 194 | 210 | 22.8 | 0.7 | 172 | 193.6 | 19.9 | 0.23 |
| 223 | 230 | 15 | 0.02 | 227 | 249.9 | 74.3 | 0.77 | 195 | 221.5 | 25.4 | 0.31 |
| 257 | 259.1 | 22.1 | 0.13 | 277 | 345.6 | 110.6 | 0.5 | 276 | 256.16 | 52.2 | 0.22 |
| 342 | 349.8 | 62.9 | 0.34 | | | | | 378 | 337.1 | 65.2 | 0.12 |
| 447 | 409.36 | 125.1 | 0.25 | | | | | 416 | 420.5 | 86.3 | 0.30 |

определение которых в рамках используемой нами модели не является однозначным. Для более достоверной оценки вклада ионной проводимости была бы полезна оценка ω_p по формуле

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N(Ze)^2}{m\epsilon}}$$

Однако для вычисления ожидаемого значения плазменной частоты необходимо знание концентрации свободных носителей N , недоступное из имеющихся у нас экспериментальных сведений. Таким образом, оценка вклада „колебаний ионной плазмы“ проведена нами только качественно.

Расчеты фононного спектра из первых принципов проводились в следующей последовательности. Сначала осуществлялась оптимизация кристаллической структуры. Постоянные решетки BiF_3 , полученные при расчете, составили $a = 0.66035, b = 0.71206, c = 0.49230$ nm, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в настоящей работе ($a = 0.6562, b = 0.7014, c = 0.4841$ nm). Затем для оптимизированной кристаллической структуры, соответствующей минимуму энергии, выполнялся расчет фононного спектра. Частоты фононного спектра рассчитывались в Г-точке. В программе CRYSTAL фононный спектр рассчитывается в гармоническом приближении, при этом вычисляется динамическая матрица. Первые производные по смещениям ионов вычисляются аналитически, вторые — численно [27]. Полученные в результате расчета данные приведены в таблице. Как можно видеть, экспериментальные и рассчитанные частоты хорошо согласуются для большинства фононных мод. Однако для некоторых мод наблюдается значительное расхождение. Возможно, это связано с „подвижностью“ фторовой подрешетки, которая не учитывалась в расчетах, сделанных в предположении идеальной кристаллической структуры BiF_3 . Также в случае эффективного взаимодействия некоторых фононов с плазменными колебаниями возможно

образование связанных фонон-плазмонных мод, частоты которых могут сильно отличаться от значений частот чисто фононных возбуждений [28].

Помимо значений ТО-частоты были рассчитаны диэлектрические проницаемости на высоких частотах ϵ_{∞} для трех направлений поляризации падающего излучения, которые неплохо согласуются со значениями ϵ_{∞} , полученными из моделирования экспериментальных спектров отражения (таблица).

Заключение

Проведено исследование фононного спектра фтор-ионного проводника BiF_3 методами ИК спектроскопии и *ab initio* расчетов. Зарегистрированы ИК спектры отражения для трех различных поляризаций падающего света. При помощи моделирования спектров отражения определены параметры фононных мод BiF_3 . Получено хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных частот для большинства мод. Различие частот для некоторых мод объясняется необходимостью учета „подвижности“ фторовой подрешетки в расчете и вероятным проявлением в эксперименте связанных плазмон-фононных мод.

В низкочастотной области спектров наблюдается рост коэффициента отражения, характерный для соединений со свободными носителями заряда. Выявленная особенность проинтерпретирована в рамках модели Друде–Лоренца.

Финансирование работы

А.Д.М. благодарит грант РФФ № 21-72-00134. Работа С.А.К. и К.Н.Б. поддержана проектом FFU 2022-0003 госзадания ИСАН. В части выращивания кристаллических образцов работа выполнялась в рамках государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.C. Kimball. *Solid State Commun.*, **32** (11), 1025 (1979). DOI: 10.1016/0038-1098(79)90821-4
- [2] T. Awano. *Phys. Technol.*, **51** (5), 458 (2008). DOI: 10.1016/j.infrared.2007.12.018
- [3] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, Г.И. Мирзоянц, А.М. Прохоров. Доклады Академии наук СССР, **284** (4), 846 (1986).
- [4] T. Awano, T. Nanba, M. Ikezawa. *Solid State Ion.*, **53–56**, 1269 (1992). DOI: 10.1016/0167-2738(92)90324-i
- [5] Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин. *Кристаллография*, **68** (2), 285 (2023). DOI: 10.31857/S0023476123020182
- [6] J.F. Baumgärtner, F. Krumeich, M. Wörle, K.V. Kravchyk, M.V. Kovalenko. *Commun. Chem.*, **5** (1), 6 (2022). DOI: 10.1038/s42004-021-00622-y
- [7] M.F. Oszejca, K.V. Kravchyk, M. Walter, F. Krieg, M.I. Bodnarchuk, M.V. Kovalenko. *Nanoscale*, **7** (40), 16601 (2015). DOI: 10.1039/c5nr04488j
- [8] M. Bervas, F. Badway, L.C. Klein, G.G. Amatucci. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (4), A179 (2005). DOI: 10.1149/1.1861040
- [9] M. Bervas, A.N. Mansour, W.-S. Yoon, J.F. Al-Sharab, F. Badway, F. Cosandey, L.C. Klein, G.G. Amatucci. *J. Electrochem. Soc.*, **153** (4), A799 (2006). DOI: 10.1149/1.2167951
- [10] V.K. Davis, C.M. Bates, K. Omichi, B.M. Savoie, N. Momčilović, Q. Xu, W.J. Wolf, M.A. Webb, K.J. Billings, N.H. Chou, S. Alayoglu, R.K. McKenney, I.M. Darolles, N.G. Nair, A. Hightower, D. Rosenberg, M. Ahmed, C.J. Brooks, T.F. Miller, R.H. Grubbs, S.C. Jones. *Science*, **362** (6419), 1144 (2018). DOI: 10.1126/science.aat7070
- [11] M. Anji Reddy, M. Fichtner. *J. Mater. Chem.*, **21** (43), 17059 (2011). DOI: 10.1039/c1jm13535j
- [12] C. Rongeat, M.A. Reddy, T. Diemant, R.J. Behm, M. Fichtner. *J. Mater. Chem. A*, **2** (48), 20861 (2014). DOI: 10.1039/C4TA02840F
- [13] M.A. Nowroozi, I. Mohammad, P. Molaiyan, K. Wissel, A.R. Munnangi, O. Clemens. *J. Mater. Chem.*, **9** (10), 5980 (2021). DOI: 10.1039/d0ta11656d
- [14] E.B. Merkulov, A.A. Udovenko, A.B. Slobodyuk. *J. Solid State Chem.*, **314**, 123421 (2022). DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123421
- [15] A.B. Kuzmenko. *Rev. Sci. Instrum.*, **76** (8), 083108 (2005). DOI: 10.1063/1.1979470
- [16] R. Dovesi. *CRYSTAL17 User's Manual*. [Электронный ресурс]. <https://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf>
- [17] *CRYSTAL17 a computational tool for solid state chemistry and physics*. [Электронный ресурс]. <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [18] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow. *J. Comput. Chem.*, **34** (6), 451 (2013). DOI: 10.1002/jcc.23153
- [19] E. Heifets, E.A. Kotomin, A.A. Bagaturyants, J. Maier. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (5), 3738 (2017). DOI: 10.1039/c6cp07986e
- [20] Von O. Greis, M. Martinez-Ripoll, Z. Anorg. Allg. Chem., **436** (1), 105 (1977). DOI: 10.1002/zaac.19774360112
- [21] A.K. Cheetham, N. Norman. *Acta Chem. Scand.*, **28a**, 55 (1974). DOI: 10.3891/acta.chem.scand.28a-0055
- [22] M. Kawasaki, H. Kiuchi, K. Shimoda, G. Kano, H. Fujimoto, Z. Ogumi, T. Abe. *J. Electrochem. Soc.*, **167** (12), 120518 (2020). DOI: 10.1149/1945-7111/abad6d
- [23] А.В. Новоселова. *Журн. неорганической химии*, **26**, 1727 (1981).
- [24] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto. *J. Raman Spectrosc.*, **10** (1), 253 (1981). DOI: 10.1002/jrs.1250100152
- [25] K. Funke, A. Jost. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, **75** (5), 436 (1971). DOI: 10.1002/bbpc.19710750508
- [26] G.L. Bottger, A.L. Geddes. *J. Chem. Phys.*, **46** (8), 3000 (1967). DOI: 10.1063/1.1841169
- [27] F. Pascale, M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.*, **25** (6), 888 (2004). DOI: 10.1002/jcc.20019
- [28] J. E. Maslar, W. S. Hurst, C. A. Wang. *J. Appl. Phys.*, **104** (10), 103521 (2008). DOI: 10.1063/1.3021159