

## Схожість і відмінність фазового перетворення ГЦК – ОЦК в кальції і стронції

В.В. Поживатенко\*

Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського, вул. Нікольська, 24, 54030 Миколаїв,  
Україна

(Одержано 27.05.2016, у відредагованій формі – 22.11.2016, опубліковано online 29.11.2016)

Досліджено особливості поліморфізму в кальції і стронції з точки зору подібності фізичних процесів, що відбуваються при зміні тиску і температури. Відомі експериментальні факти доповнені розрахунковими (першопринципними і підгоночними) результатами, що ілюструють як схожість, так і відмінність структурних фазових переходів ГЦК – ОЦК в кальції і стронції. Показано збільшення подібності ефектів, пов'язаних з поліморфізмом, при збільшенні як тиску, так і температури.

**Ключові слова:** Розмиття станів навколо рівня Фермі, Лужно-земельні метали, Структурні фазові перетворення.

DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04010](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04010)

PACS numbers: 71.15.Nc, 71.20.Dg, 83.10.Tv

### 1. ВСТУП

Загальноновизнаним вважається подібність фазових переходів ГЦК – ОЦК в лужноземельних металах: кальції, стронції, і, певною мірою, барію, яка пов'язана з переносом електронів з *s*- в *d*-зону. Ця модель підтверджується при розрахунках, у тому числі і першопринципних, в яких досліджуються електронні конфігурації зазначених атомів лужноземельних металів у різних кристалічних структурах. В [1] параметри фазового переходу ГЦК – ОЦК пов'язуються з кількістю *d*-електронів, а сам перехід набуває вигляду електронного *s* – *d*-переходу. Цікаві наступні сліди такого підходу: 1) кальцій, який формально в електронній оболонці не має *d*-електронів, в розрахунках густини електронних станів одержує приблизно півелектрона і стає у цьому відношенні більш подібним до стронцію і барію, ніж до берилію і магнію; 2) при збільшенні тиску значення заповнення *d*-стану стає помітно більше одиниці, тобто перерозподіл електронної густини з тиском призводить до появи *d*-електронних станів; 3) порівняно зі стронцієм і барієм, які формально мають *d*-електрони при будь-якому тиску значення тиску фазового перетворення  $p_{pt}$  ГЦК – ОЦК у кальції найбільше; 4) повна подібність спостерігається в фазових переходах лише кальцію і стронцію, так як барій при тиску  $p = 0$  вже має ОЦК-структуру, тобто можна вважати, що перехід ГЦК – ОЦК у барії вже відбувся (першопринципні розрахунки приводять до від'ємних значень у декілька ГПа).

Ці чинники підтверджують подібність поведінки важких лужноземельних металів при помірному збільшенні тиску. Мета цієї роботи дослідити деталі зазначеного фазового перетворення, особливо розрахункові, що можуть вказувати на деякі відмінності кальцію і стронцію стосовно вищезгаданого фазового переходу.

### 2. ДЕТАЛІ РОЗРАХУНКІВ

Розрахунки проведено з використанням пакету

Quantum ESPRESSO [2]. Переважна більшість розрахунків, якщо не оговорюється інше, застосовує параметризацію Пед'ю – Барка – Ернцерахофа для обмінно-кореляційних вкладів [3] і ультрам'який псевдопотенціал Вандербільта [4]. Ця розрахункова схема далі позначається як PBE Van. Розмиття навколо рівню Фермі враховано за Марзарі – Вандербільттом [5]. Збіжність розрахунків досягнута при  $E_{cut} = 70$  Ry для хвильової функції і 700 Ry для густини.

### 3. ОСОБЛИВОСТІ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ КАЛЬЦІЮ І СТРОНЦІЮ

Електронна структура кальцію [6-9] і стронцію [9, 10] неодноразово вивчалася, як при експериментальному рівноважному об'ємі, так і при менших значеннях, що відповідають збільшенню тиску.

Розрахунки зонної структури приводять до подібних результатів для кальцію і стронцію. При рівноважному експериментальному об'ємі в ГЦК-фазі вони мають металічний характер, але є схожість з напівпровідниковим непрямым перетином зон, який має тенденцію зникати при прикладенні тиску і, відповідно, зменшенні об'єму. При збільшенні тиску виникає типова напівпровідникова зонна структура [7], тобто відбувається перехід метал – напівпровідник, але це більш притаманно для стронцію. Слід зазначити, що в роботі [7] не розглянутий напрям  $W - L$  у зоні Брилюена де можливо відбувається перетин зон. Ця проблема додатково розглянута в роботі [8], де проведено більш детальні і ресурсозатратні розрахунки, що вказують на існування дуже вузької забороненої зони  $\sim 0.001$  Ry в кальції при збільшенні тиску. Заборонена щільна в стронції досягає значно більшого значення  $\sim 0.007$  Ry [8]. Таким чином, ці результати вказують на те, що відбувається фазовий перехід метал – напівметал. Але напівпровідникову природу цього переходу теж можна простежити.

\* [pozhyvatenko@mail.ru](mailto:pozhyvatenko@mail.ru)

На Рис. 1 показана зміна забороненої зони в кальції і стронції з тиском, а на Рис. 2 для порівняння наведена аналогічна залежність для барію. Ці залежності одержані в першопринципних розрахунках без врахування ділянки  $W - L$  зони Брилюена для ГЦК-решітки. З експерименту відомо [11] і добре відтворюється в першопринципних розрахунках, що в кальції фазовий перехід ГЦК – ОЦК відбувається при приблизно  $0.6V_0$ , в стронції біля  $0.8V_0$ , де  $V_0$  – рівноважний об'єм ГЦК-фази. На Рис.1 бачимо відмінності у вигляді зміни величини забороненої зони зі стисненням: в кальції спостерігається чіткий максимум, в стронції – максимум має вигляд «плато», яке поділяється на дві частини в залежності від переходу:  $\Sigma - W$  або  $\Sigma - \Sigma$ , тобто в стронції існує і прямозонний перехід на відмінність, як від кальцію, так і від барію (Рис. 2). Позначення  $\Sigma$  відповідає певній точці на ділянці  $\Gamma - K$  зони Брилюена для ГЦК структури, що відповідає мінімуму забороненої зони. Тобто максимальні значення забороненої зони в кальції і стронції формуються різними переходами.

В кальції напівметалічна щільна значно менше за напівпровідниковий максимум, а в стронції вони порівняні (на Рис. 1 вказані значення для точок Q на ділянці  $W - L$ , які відповідають мінімальному значенню ширини забороненої зони). До того ж слід відзначити, що в барії величина забороненої зони на порядок менша ніж в кальції і стронції. В усіх важких лужноземельних металах ОЦК-фаза демонструє суто металічний характер.

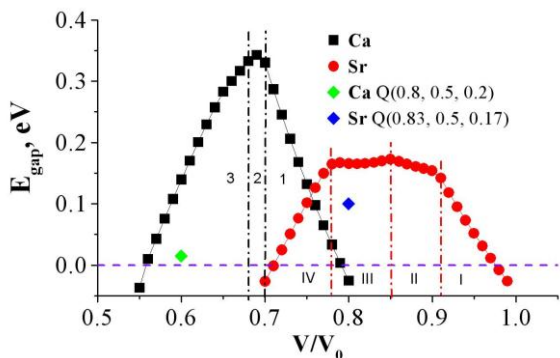


Рис. 1 – Залежність забороненої щільни від стиснення для кальцію і стронцію. Для кальцію 1:  $L - W$ , 2:  $X - W$ , 3:  $X - \Sigma$ , для стронцію: I:  $L - W$ , II:  $\Sigma - W$ , III:  $\Sigma - \Sigma$ , IV:  $X - \Sigma$

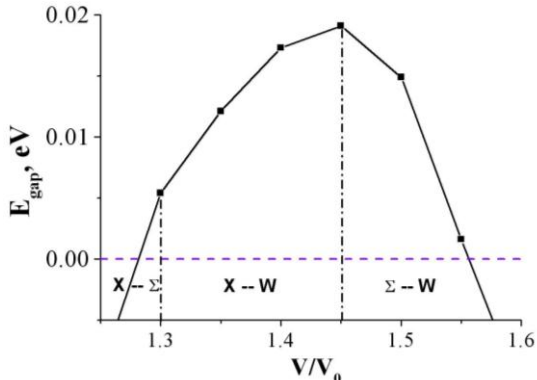


Рис. 2 – Величина забороненої зони в залежності від стиснення для барію

Поява напівметалічних і напівпровідникових властивостей зі збільшенням тиску може залежати, наприклад, від вибору способу врахування обмінно-кореляційних ефектів. При детальному розгляді цієї проблеми слід також враховувати, що метод функціоналу густини, який часто використовується в першопринципних розрахунках суттєво занижує величину забороненої зони, тому важко вирішити безпосередньо з подібних розрахунків напівпровідниковий чи напівметалічний характер має відповідний фазовий перехід.

#### 4. ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ГЦК – ОЦК В КАЛЬЦІЇ І СТРОНЦІЇ

##### 4.1 Першопринципні розрахунки фазових перетворень в кальції і стронції

Першопринципні розрахунки фазових перетворень в кальції і стронції, які зазнають при помірних тисках перехід з однієї кубічної фази (ГЦК) в іншу кубічну фазу (ОЦК) завжди розглядалися, як тест для перевірки розрахункових схем. Експериментально відомі тиски фазових перетворень ГЦК – ОЦК для кальцію  $p_{pt} = 19.5$  ГПа і для стронцію  $p_{pt} = 3.5$  ГПа [11].

Відомо багато, у тому числі, першопринципних розрахунків, результати яких зібрані, наприклад, в [24, 25]. Основна вада цих розрахунків — невисока точність. Розрахунки з першопринципними псевдопотенціалами на даний час добре описують об'ємні характеристики, однак навіть похибки в цих розрахунках в 1 – 2 % приводять, наприклад, до того, що величини тисків фазових перетворень в лужноземельних металах занижуються часто не менш ніж удвічі. До того ж результати саме першопринципних розрахунків залежать від параметру, який не вважається параметром авторами більшості досліджень і тому його значення, що використано в роботі, наводиться як деяка константа, але тиск фазового переходу  $p_{pt}$  може суттєво залежити від нього. Цей параметр враховує розмиття станів навколо рівня Фермі і його використання в розрахунках металів необхідне для прискорення збіжності розрахунків, а іноді навіть для існування цієї збіжності. Першопринципні розрахунки фазових перетворень в кальції і стронції з врахуванням параметру розмиття  $\sigma$  [14] демонструють залежність результатів для всіх термодинамічних величин від нього. До того ж ця залежність може бути різною у кальції і стронції, що заперечує існуючі рекомендації по вибору цього параметру для розрахунків певних металів. Наприклад, якщо проводити розрахунки з PBE Van, то для кальцію при збільшенні параметру  $\sigma$  тиск фазового переходу  $p_{pt}$  зменшується навіть до зникнення самого фазового переходу, тобто ОЦК-фаза стає більш вигідною вже при  $p = 0$ , якщо  $\sigma > 0.06$  Ry. При цьому в розрахунках для стронцію відбуваються лише несуттєві зміни величини  $p_{pt}$  на рівні половини експериментального значення.

Розрахунки показують, що змінення значень тисків фазових перетворень  $p_{pt}$  при різних  $\sigma$  можуть також залежати від вибору псевдопотенціалу. На Рис. 3 представлені результати розрахунків тисків

фазових перетворень ГЦК – ОЦК в стронції з псевдопотенціалами Вандербілта [4] і Мартінса – Труал'є [15] (далі позначається як MT) і обмінно-кореляцією за Пед'ю – Барком – Ернцерхофом [3] і Пед'ю – Вангом [16] (далі позначається як PW91). Виявляється, що зміна способу врахування обмінно-кореляційних ефектів не впливає значно на результат, але зміна псевдопотенціалу приводить до залежності при розрахунках з PBE MT в стронції подібної до залежності для кальцію в розрахунках PBE Van. Тоді параметр розмиття  $\sigma$  в цих розрахунках для стронцію теж суттєво впливає на величини тисків фазових перетворень.

Недостатня точність першопринципних результатів для опису фазових переходів приводить до необхідності введення підгонки.

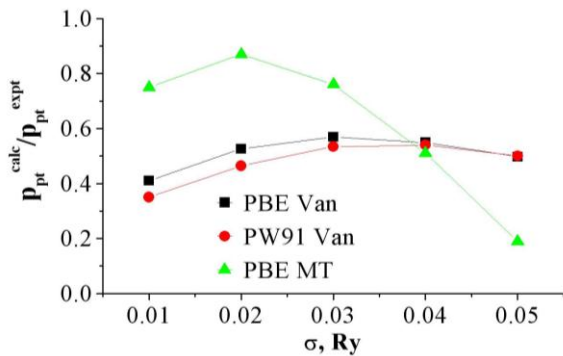


Рис. 3 – Першопринципні тиски фазових перетворень в залежності від параметру розмиття  $\sigma$  в стронції

#### 4.2 Врахування додаткових вкладів до повної енергії

Повна енергія з врахуванням поправок має вигляд [14]

$$E = E_0(\sigma) + \alpha V + E_{shift},$$

де  $E_0(\sigma)$  – повна енергія обчислена при певному значенні параметру розмиття  $\sigma$ , а  $\alpha$  і  $E_{shift}$  – параметри підгонки. Параметр  $\alpha$  входить до об'ємної поправки, яка жорстко зсуває залежність  $p(V)$ . Параметр  $E_{shift}$  жорстко зсуває саме енергетичну залежність  $E(V)$ .

Стандартні пакети для обчислень з функціоналом електронної густини дозволяють знаходити повну енергію вже з врахуванням розмиття станів навколо рівня Фермі за певною схемою:

$$E_0(\sigma) = E_0 - \sigma S,$$

де  $E_0$  – повна енергія, що не враховує розмиття навколо рівня Фермі,  $S$  – ентропія. Тоді перехід до ентальпії

$$H = E_0(\sigma) + pV$$

і до вільної енергії

$$F = E_0(\sigma) - TS$$

вже враховує розмиття станів навколо рівня Фермі. Загальний термодинамічний потенціал Гіббса з

врахуванням додаткових вкладів є

$$G = E_0(\sigma) + pV + \alpha V - TS + E_{shift}(T).$$

Для двох конкуруючих фаз різницею відповідних термодинамічних потенціалів Гіббса будемо вважати величину

$$\Delta G = G^{(1)} - G^{(2)} + \Delta E,$$

що визначається у тому числі одним відносним енергетичним зсувом

$$\Delta E = E_{shift}^{(1)} - E_{shift}^{(2)}$$

та двома параметрами  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  для ГЦК- і ОЦК-фази, відповідно.

Оптимальний параметр  $\sigma$  при розрахунках з PBE Van для кальцію краще обирати  $\sim 0.01$  Ry, а для стронцію  $\sim 0.04$  Ry [14]. Ці оптимальні параметри одержані в порівнянні з експериментальними значеннями для величин тисків фазових переходів, стиснень і стрибків об'ємів при фазовому переході.

Для експериментальних даних при  $T \sim 300$  K параметр  $\alpha_1$  в ГЦК-структурі використовується зазвичай для підгонки розрахункового рівноважного об'єму  $V_{300}$ , одержаного при кімнатній температурі до експериментального значення, відповідно параметр  $\alpha_2$  для підгонки до експериментального значення тиску  $p_{pt}$  при кімнатній температурі для фазового перетворення ГЦК – ОЦК. Звідки можна одержати відповідний об'єм  $V_{300}$  для ОЦК-структури.

#### 4.3 Фазові T – p діаграми ГЦК – ОЦК переходу

Першопринципні дослідження з врахуванням температури повинні включати внески до повної енергії, що враховують енергію коливань ґратки. Як і у випадку з розрахунком повної енергії та одержанням рівняння стану при фіксованій температурі, де малі відхилення у визначенні рівноважного об'єму приводять до значних розбіжностей в значеннях тисків фазових переходів, малі відхилення у врахуванні енергії коливань ґратки в розрахунках зі змінною температурою значно впливають на величини температур фазового переходу. Тому передбачення температур фазових переходів є важкою задачею.

Відомі також і непершопринципні підходи до врахування температурних доданків в повну енергію. Обговорення температурних вкладів і пояснення ОЦК – ГЦК переходу в кальції і стронції при  $p = 0$  тим, що вклад до ентропії більше в ОЦК-структурі та до того ж при зростанні температури швидше збільшується приведено в розрахунках з емпіричним потенціалом в [17].

В [18, 19] проведено розрахунки термодинамічних характеристик ГЦК-структури лужноземельних металів з модельними псевдопотенціалами з врахуванням температурних доданків (при цьому енергія коливань решітки також моделюється) для кальцію і стронцію, відповідно. В [20] наведені експериментальні залежності  $T(p)$  в інтервалі температур 0 – 1200°C, що далі будуть використані для підгонки величини  $\Delta E$ . В [21] одержана

експериментальна фазова діаграма для кальцію в інтервалі 0 – 300 К, а в [22] приведені результати розрахунків фазової діаграми для кальцію в більш ширшому інтервалі температур. Треба зазначити, що результати робіт [21] і [22] помітно відрізняються в інтервалі 0 – 300 К.

Для визначення залежності  $\Delta E$  від температури використаємо підгоночну схему, що включає наступні кроки:

1. Визначення на фазовій діаграмі  $T(p)$  залежності тиску фазового переходу ГЦК – ОЦК  $p_{pt}$  від температури фазового переходу  $T_{pt}$ . Для цього використана параболічна підгонка за трьома точками, які взято з відомих експериментальних значень [20], а також (при кімнатній температурі) з [11]. Таким чином, приходимо до залежностей для  $T_{pt}(p_{pt})$  (Рис. 4)

$$T_{pt} = -3.587p_{pt}^2 + 47.895214p_{pt} + 721$$

для кальцію і

$$T_{pt} = -20.3912p_{pt}^2 - 80.63079p_{pt} + 830$$

для стронцію. Далі вважаємо, що ці залежності задовільно представляють результати в широкому діапазоні температур 0 – 1000 К.

2. Проведення першопринципних розрахунків RVE Van з  $\sigma = 0.01$  Ry для кальцію та з  $\sigma = 0.04$  Ry для стронцію і визначення в результаті цих розрахунків теоретичних рівноважних властивостей металів.

3. Підгонка до експериментальних значень рівноважних об'ємів  $V_0$  ГЦК-фази для обох металів за допомогою доданку  $\alpha_1 V$ . Таким чином, після цього в ГЦК-фазі визначаються рівноважні об'єми при будь-якій температурі.

Для ГЦК-структури відомо багато експериментальних значень постійних ґраток і, таким чином, рівноважних об'ємів. В даній роботі для подальших підгонок обрані значення  $V_{291} = 294.442 \text{ bohr}^3$  для кальцію і  $V_{298} = 379.931 \text{ bohr}^3$  для стронцію [23]. Для визначення рівноважних об'ємів при змінній температурі використана залежність стиснення від температури [24] для кальцію:

$$\Delta L / L = -0.560 + 1.543 \cdot 10^{-3} T + 1.499 \cdot 10^{-6} T^2 - 8.863 \cdot 10^{-10} T^3$$

в діапазоні  $5 \text{ K} < T < 830 \text{ K}$ , а для стронцію:

$$\Delta L / L = -0.561 + 8.831 \cdot 10^{-4} T + 6.424 \cdot 10^{-6} T^2 - 9.957 \cdot 10^{-9} T^3$$

в діапазоні  $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . В діапазоні  $300 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$  для стронцію пропонується використовувати залежність

$$\Delta L / L = -0.561 + 8.831 \cdot 10^{-4} T + 6.424 \cdot 10^{-6} T^2 - 1.7 \cdot 10^{-7} T^{5/2}$$

4. Знаходження при відомих  $p_{pt}$  для  $T = 0$  (крок 1) рівноважних об'ємів ОЦК-фази металів, вважаючи,

що  $\Delta E = 0$  при  $T = 0$  і після того по формулам для стиснення одержання рівноважних об'ємів для ОЦК-фази для будь-яких температур.

5. Проведення розрахунків  $p_{pt}$  для ряду фіксованих значень температури. При відомих тисках фазових перетворень  $p_{pt}$  і рівноважних об'ємах при даній температурі в обох фазах знаходимо  $\Delta E$  як різницю повних енергій конкуруючих фаз. При збігу зі значенням тиску фазового переходу  $p_{pt}$  вона повинна дорівнювати нулеві, тобто всю різницю вважаємо спричиненою саме  $\Delta E$  при даній температурі.

Результат залежності  $\Delta E$  від температури представлено на Рис. 5. Аналізуючи цей результат бачимо, що при підвищенні температури до приблизно кімнатного значення вони мають навіть різний знак для кальцію і стронцію, причому особливість притаманна, імовірно, саме результатам для кальцію, в яких потім змінюється знак. Також з Рис. 5 випливає, що після подальшого підвищення температури залежність  $\Delta E$  для кальцію нагадує аналогічну залежність для стронцію. Можливо, це вказує на подібність до аналогічної залежності, що спостерігається при підвищенні тиску, коли збільшується кількість  $d$ -електронів у кальції і його властивості стають більш подібними до властивостей стронцію та барію.

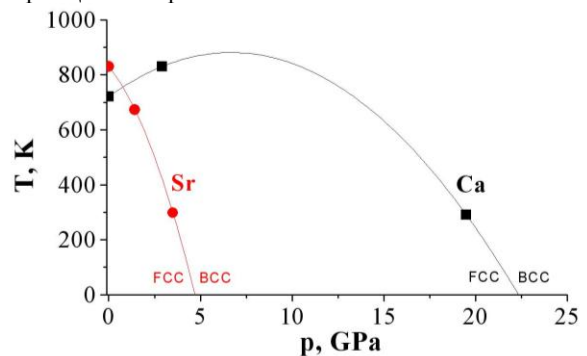


Рис. 4 – Параболічна підгонка даних  $T - p$  фазового перетворення ГЦК – ОЦК під відомі експериментальні значення

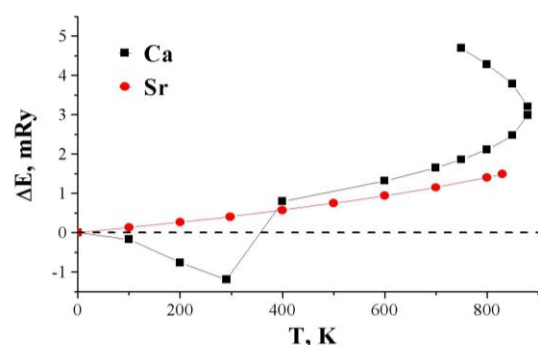


Рис. 5 – Підгонка енергетичним зсувом до фазового перетворення ГЦК – ОЦК в кальції і стронції, що враховує температурні ефекти

## 5. ВИСНОВКИ

Структурні фазові перетворення ГЦК – ОЦК в лужноземельних металах кальції і стронції не зважаючи на їх дуже близькі властивості можуть

суттєво відрізнятися в деталях, які можна з'ясувати використовуючи різні розрахункові, у тому числі і наближені, підходи. Результати модельних, першопринципних і підгоночних розрахунків описують з різною точністю термодинамічні величини металів і характеристики фазових переходів. В даній роботі з'ясовані результати, які одержані в стандартних псевдопотенціальних підходах в формалізмі теорії функціоналу густини.

Схожість фазових перетворень ГЦК – ОЦК для кальцію і стронцію підтверджують:

1. Сама наявність ГЦК – ОЦК переходів при помірному тиску, що мають характер електронного s – d-переходу.

2. Подібність електронної зонної структури і металічна поведінка ГЦК-фази при рівноважному експериментальному об'ємі.

3. Виродження  $i$ , при більш детальних розрахунках, зняття спін-орбітального виродження для ділянки W – L зони Брилюена, тобто напівметалічна поведінка.

4. Поява забороненої зони в ГЦК-фазі при збільшенні тиску.

5. Подібність фазового переходу ГЦК – ОЦК, який в деяких рисах нагадує перехід напівпровідник – метал, але більш імовірно є переходом напівметал – метал.

6. Металічний характер ОЦК-фази, яка з'являється в результаті фазового перетворення.

7. Використання різних псевдопотенціалів приводить до схожої залежності тиску  $p_{pt}(\sigma)$  і

оптимальних значень параметру  $\sigma$ .

До відмінностей фазового перетворення ГЦК – ОЦК в кальції і стронції слід віднести наступні факти:

1. Функціональна різна залежність напівпровідникової забороненої щільності від стиснення (в кальції максимум більш чіткий) (Рис. 1).

2. Суттєво різна величина напівметалічної щільності (Рис. 1).

3. Існування прямозонного переходу в стронції (Рис. 1).

4. Різні залежності тиску фазового переходу  $p_{pt}$  від параметру розмиття  $\sigma$  в розрахунках з ультрам'яким псевдопотенціалом Вандербільта (Рис. 3):

а) для стронцію  $p_{pt}$  практично не залежить від параметру  $\sigma$ , для кальцію є явна залежність;

б) вибір параметру  $\sigma$  для розрахунків термодинамічних величин повинен тоді суттєво відрізнятися для кальцію і стронцію.

5. Залежність  $T(p)$  для фазових переходів ГЦК – ОЦК з експериментальних даних виявляє існування максимуму для кальцію (Рис. 4).

6. Вибір  $\Delta E$  для підгонки температурних ефектів приводить до суттєвої різниці в залежності від температури, тобто залежність  $\Delta E(T)$  стає подібною в кальції і стронції лише при збільшенні температури до кімнатної і вище.

## Сходство и отличие фазового перехода ГЦК – ОЦК в кальции и стронции

В.В. Поживатенко

*Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского, ул. Никольская, 24, 54030 Николаев, Украина*

Исследованы особенности полиморфизма в кальции и стронции с точки зрения подобия физических процессов, которые происходят при изменении давления и температуры. Известные экспериментальные факты дополнены расчётными (первопринципными и подгоночными) результатами, которые иллюстрируют как сходство, так и отличие структурных фазовых переходов ГЦК – ОЦК в кальции и стронции. Показано увеличение подобия эффектов, связанных с полиморфизмом, при увеличении, как давления, так и температуры.

**Ключевые слова:** Размытие состояний вокруг уровня Ферми, Щёлочно-земельные металлы, Структурные фазовые переходы.

## Similarity and difference of phase transition FCC – BCC in calcium and strontium

V.V. Pozhivatenko

*V.O. Sukhomlynskyi National University of Mykolaiv, 24, Nikol's'ka st., 54030 Mykolaiv, Ukraine*

Features of polymorphism in calcium and strontium from the point of view of similarity of physical processes which occur at change of pressure and temperatures are researched. The known experimental facts are added calculated (first principal and fit) by results which illustrate both similarity, and difference of structural phase transitions FCC – BCC in calcium and strontium. The increase in similarity of the effects connected with polymorphism is shown, at increase both pressure, and temperatures.

**Keywords:** Smearing technique for the density of states, Alkaline-earth metals, Structural phase transitions.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H.L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1768 (1982).
2. P. Giannozzi, S. Baroni, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Uniari, R.M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Mat.* **21**, 395502 (2009).
3. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
4. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
5. N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3296 (1999).
6. G.M. Wang, D.A. Papaconstantopoulos, E. Blaisten-Barojas, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 185 (2003).
7. E.G. Maksimov, M.V. Magnitskaya, V.E. Fortov, *Phys.-Usp.* **48**, 761 (2005).
8. M.V. Magnitskaya, N.L. Matsko, V.S. Baturin, Yu.A. Uspenski, *J. Phys.: Conf. Ser.* **510**, 012028 (2014).
9. D. Belger, Z. Hüsages, E. Voloshina, B. Paulus, *J. Phys.: Condens. Mat.* **22**, 275504 (2010).
10. Y. Kubo, *J. Phys.: Met. Phys.* **17**, 383 (1987).
11. H. Olijnik, W.B. Holzapfel, *Phys. Lett. A* **100**, 191 (1984).
12. F. Jona, P.M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Mat.* **18**, 4623 (2006).
13. S.L. Qiu, P.M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Mat.* **21**, 435403 (2009).
14. V.V. Pozhivatenko, *Phys. Solid State* **55**, 1991 (2013)).
15. N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
16. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
17. J.E. Hearn, R.L. Johnston, S. Leoni, J.N. Murrell, *J. Chem., Faraday Trans.* **92**, 425 (1996).
18. N.K. Bhatt, P.R. Vyas, V.B. Gohel, A.R. Jani, *Eur. Phys. J. B* **58**, 61 (2007).
19. N.K. Bhatt, P.R. Vyas, A.R. Jani, *Philos. Mag.* **90**, 1599 (2010).
20. A. Jayaraman, W. Klement, G.C. Kennedy, *Phys. Rev.* **132**, 1620 (1963).
21. B. Li, Y. Ding, W. Yang, L. Wang, B. Zou, J. Shu, S. Sinogeikin, Ch. Park, G. Zou, H.-k. Mao, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 16459 (2012).
22. V.E. Fortov, A.M. Molodets, V.I. Postnov, D.V. Shakhrai, K.L. Kagan, E.G. Maksimov, A.V. Ivanov, M.B. Magnitskaya, *JETP Lett.* **79**, 346 (2004).
23. *Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. W.M. Haynes) (Boca Raton: CRC Press: 2014).
24. Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, *Thermal expansion. Metallic Elements and Alloys* (N.Y.: Springer: 1975).