

金属 Zr 热力学性质的第一原理研究 *

聂耀庄^{1,2)} 谢佑卿²⁾ 李小波²⁾ 彭红建²⁾

1) 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083

2) 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083

摘要 应用基于密度泛函与密度泛函微扰理论的平面波赝势方法计算了一组不同晶格常数下 hcp 结构金属 Zr 的声子谱及相应的静态总能, 由此得到不同晶格常数下的自由能, 由准谐近似及自由能极小判据得到自由能与温度的关系, 进而计算了金属 Zr 热膨胀系数、体弹性模量、定容及定压摩尔热容与温度的关系, 计算结果在较宽的温度范围内与实验相符. 对热膨胀系数, 同时应用 Debye-Grüneisen 模型进行了计算, 并与第一原理方法的结果进行了比较. 对摩尔热容的计算考虑了电子的贡献, 表明在高温区电子热容的贡献不能忽略.

关键词 第一原理计算, 热力学性质, 声子, 赝势

中图分类号 O621.24

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)07-0693-06

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES OF METAL Zr

NIE Yaozhuang^{1,2)}, XIE Youqing²⁾, LI Xiaobo²⁾, PENG Hongjian²⁾

1) School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083

2) School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083

Correspondent: NIE Yaozhuang, lecturer, Tel: (0731)8660059, E-mail: yz-nie@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50271085)

Manuscript received 2006-10-30, in revised form 2007-03-18

ABSTRACT A first-principles study of the thermal properties of hcp metal Zr using the pseudopotential plane-wave method in the framework of the density-functional theory and density-functional perturbation theory is reported. The phonon spectra and static total energies are calculated for Zr with different lattice parameters, and free energies at different temperatures are obtained in the quasiharmonic approximation according to the criterion of free energy minimum. The temperature-dependent coefficients of thermal expansion, bulk modulus and specific heat at constant volume (pressure) are presented. Calculated results for the thermal properties are in good agreement with the available experimental data in a wide range of temperature. The coefficients of thermal expansion obtained from first-principles approach and Debye-Grüneisen model are compared. The electronic contribution to the specific heat is found to be not negligible at high temperature.

KEY WORDS first-principles calculation, thermal property, phonon, pseudopotential method

固体的热力学性质, 如比热和热膨胀, 对材料的使用与新材料的设计都非常重要. 例如, 航天飞机关键技术之一的防热瓦, 其技术性能指标除了导热系数、比热容外, 还对热膨胀系数提出了极为苛刻的要求. 对这些性质的理论计算, 一方面对材料设计有一定的指导意义, 另一方面也可对理论本身进行检验, 进而发展理论. 基于密度泛函理论的第一原理方法自 20 世纪 60 年代提出后, 已广泛

应用于各类材料的基态物理性质计算. 但对热力学性质的计算, 由于涉及到晶格动力学, 直到 20 世纪 90 年代才有较大发展. 对晶格动力学行为的简化处理是采用 Debye-Grüneisen 模型^[1], 静态总能可由第一原理方法算出, 晶格振动自由能则由 Debye 模型算出, Debye 温度、Grüneisen 参数与体积的关系由适当的简化模型给出, 由此可得出体系的热力学性质. 基于这个方案, 人们计算了一些立方结构金属^[2,3]和化合物^[4]的热力学性质. 随着计算技术的进步, 各种基于第一原理的晶格动力学计算方案相继被提出, 如冻声方法、分子动力学方法、密度泛函微扰理论^[5,6]等. 冻声方法由于要使用超元胞, 只能计算少量高对称波矢的声子频率, 使其应用受到限制. 第一原理

* 国家自然科学基金资助项目 50271085

收到初稿日期: 2006-10-30, 收到修改稿日期: 2007-03-18

作者简介: 聂耀庄, 男, 1965 年生, 讲师, 博士生

分子动力学方法可以准确处理离子间的非谐相互作用, 但计算量巨大. 与其它方法相比, 密度泛函微扰理论能够以较小的计算量精确计算 Brillouin 区任一点的声子频率, 这使它得到广泛的应用. 现在已有越来越多的基于密度泛函微扰理论的晶格动力学计算. 不过, 对热膨胀的计算, 主要限于立方晶系 [7-10]. 这是因为, 计算热膨胀需取一组晶格参数, 分别计算其声子谱, 计算量较大. 尤其是对于非立方晶系, 晶格参数有几个分量, 这时计算量非常大. 应用密度泛函微扰理论计算热力学性质时, 要使用准谐近似, 即认为声子色散关系只是晶格参数的函数, 不直接与温度有关. 前述文献表明准谐近似在接近熔点时仍然成立. 然而准谐近似仅包含了部分非谐效应, 当非谐效应较强时, 准谐近似可能失效. 如 Zr 在 1136 K 时将发生 hcp→bcc 相变, 可以预料在接近相变点的高温区有很强的非谐效应. 为此, 本文应用准谐近似及密度泛函微扰理论计算 hcp 结构金属 Zr 的热力学性质, 给出摩尔定容热容、摩尔定压热容及热膨胀等物理量的温度变化曲线, 并对热膨胀系数的第一原理方法与 Debye-Grüneisen 模型结果进行了比较. 另外, 一般认为电子对热容的贡献仅在低温时重要, 在室温及高温区对热容的计算往往不考虑电子的贡献. 作为过渡族金属, Zr 有较高的低温电子常数. 本文计算表明, 在高温时电子对热容的贡献同样重要.

1 计算方法

采用 ABINIT^[11] 软件包计算 Zr 的 hcp 结构声子谱. 计算时使用 Troullier-Martins 模守恒赝势^[12], 交换关联势采用 LDA 近似. 平面波动能截断能量为 40 Ry. K 空间积分在 $12 \times 12 \times 8$ 的 Monkhorst-Pack^[13] 格点上进行, 声子频率的计算在 $6 \times 6 \times 4$ 的 q 点网格上进行. 这些参数的选择使得总能量收敛到 0.2 mRy 的水平.

对于给定的晶格常数, 计算出声子谱, 进而可由下式得到不同温度时的自由能

$$G(A, T) = E_s(A) + k_B T \sum_{q\lambda} \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{q\lambda}(A)}{2k_B T} \right) \right\} \quad (1)$$

式中, E_s 为静态总能; A 为晶格参量, 对 hcp 结构, 即为 a 和 c ; k_B 与 h 分别为 Boltzmann 常数与 Planck 常数; $\omega_{q\lambda}$ 为在晶格参数 A 下, 波矢为 q 的 λ 支声子频率, 求和遍及 Brillouin 区所有波矢.

由准谐近似, 原子间相互作用的非谐效应体现在不同晶格常数下晶体声子谱的不同. 计算热膨胀系数需求出不同晶格常数下的声子谱, 得出相应的自由能与温度的关系, 在特定温度下, 求自由能的极小值对应的晶格常数, 即为该温度下的平衡晶格常数. 对 hcp 结构的 Zr, 令晶格常数 a 和 c 与 0 K 时的 a_0 和 c_0 比值 a/a_0 和 c/c_0 由 0.99 变化至 1.02, 变化步长为 0.5%, 共取 49 组晶格常数值, 分别计算出相应的自由能. 再由二维样条插值, 得到任意晶格常数的自由能与温度的关系. 通过对总自由

能求极小, 得出任意温度下的平衡晶格常数. 进而可由下式求出线热膨胀系数

$$\alpha_a = \frac{a}{a_{293}} \frac{d a}{d T} \quad (2)$$

$$\alpha_c = \frac{1}{c_{293}} \frac{d c}{d T}$$

表示线膨胀的另一种方式由下式给出:

$$\varepsilon_a = \frac{a_T - a_{293}}{a_{293}}$$

$$\varepsilon_c = \frac{c_T - c_{293}}{c_{293}} \quad (3)$$

式 (2) 与式 (3) 中 a_T 与 c_T 分别为温度 T 时的平衡晶格参数. 对体膨胀有类似的定义.

由声子谱可以计算振动自由能, 进而可以由式 (4) 求出晶格振动对摩尔定容热容的贡献

$$c_V^p = k_B \sum_{q\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_{q\lambda}(A)}{2k_B T} \right)^2 \sinh^{-2} \left(\frac{\hbar \omega_{q\lambda}(A)}{2k_B T} \right) \quad (4)$$

电子对定容热容的贡献为

$$c_V^e = T \left. \frac{\partial S_e}{\partial T} \right|_V \quad (5)$$

式中, 电子的熵 S_e 可在计算总能的同时得到, 计算时用 Fermi-Dirac 方法即可得到有限温度的电子熵.

由热膨胀计算结果, 选取不同温度下的平衡晶格常数, 计算相应的弹性常数, 进而得出体弹性模量 K , 再由下式得到摩尔定压热容:

$$c_p = c_V + \alpha^2 B V T \quad (6)$$

式中, α 为体膨胀系数, V 为摩尔体积, $c_V = c_V^p + c_V^e$, 对 hcp 结构, 有

$$\alpha = 2\alpha_a + \alpha_c \quad (7)$$

为与第一原理方法进行比较, 下面给出根据 Debye-Grüneisen 模型求热膨胀的方法. 求出弹性常数, 就可以计算其它任何弹性物理量, 如体弹性模量、剪切模量、Youngs 模量及 Poisson 比等. 并且可以由 Christoffel 方程^[14] 给出沿任意方向的弹性波速. 对大量不同方向的波速求平均, 得到平均声速. 进而根据 Debye 模型, 由下式计算 Debye 温度:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 q}{V_0} \right)^{1/3} v_m \quad (8)$$

式中, q 与 V_0 为元胞中原子数与元胞体积, v_m 为平均声速.

对六方晶体结构, 线热膨胀系数公式^[15] 如下:

$$\alpha_a = \frac{c_V^p}{V} [(S_{11} + S_{12})\gamma_a + S_{13}\gamma_c]$$

$$\alpha_c = \frac{c_V^p}{V} [2S_{13}\gamma_a + S_{33}\gamma_c] \quad (9)$$

式中, S_{ij} 为柔顺系数, 可由弹性常数求出; γ_a 与 γ_c 为各向异性 Grüneisen 常数, 定义为

$$\begin{aligned} \gamma_a &= \frac{d \ln \theta_D}{d \ln a} \\ \gamma_c &= \frac{d \ln \theta_D}{d \ln c} \end{aligned} \quad (10)$$

在 Debye 模型中, 式 (9) 中的 c_V^p 由下式给出:

$$c_V^p = 9qk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (11)$$

再由式 (7) 可得体积膨胀系数.

2 计算结果

利用 ABINIT 软件包, 晶体基态的平衡晶格参数直接根据几何优化计算得出. 对于 hcp 结构, 元胞体积和 c/a 轴比同时优化. 弹性常数由线性响应方法^[11] 计算, 体弹性模量由弹性常数得出. 经计算得出金属 Zr 的平衡晶格常数 $a=0.3229$ nm, $c=0.5166$ nm; 体弹性模量 $K=101$ GPa. 经比较可见, 晶格参数理论值与实验值 ($a=0.3232$ nm, $c=0.5147$ nm) 的误差小于 0.5%, 体弹性模量理论值与实验值 (97.5 GPa)^[17] 的误差约为 3.6%.

六方结构晶体有 5 个独立的弹性常数, 见表 1, 其中 $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$. 表中弹性常数理论与实验的偏差多数小于 10%, 只有 C_{13} 与 C_{44} 的理论值与实验偏差大于 10%, 其中 C_{44} 偏差最大, 为 28%. 文献 [16] 对 Zr 的 C_{44} 计算也同样显著偏小. 根据弹性常数由式 (8) 得到 Debye 温度 $T=281$ K, 与从热容实验值^[14] 定出的 291 K 非常接近, 即 Debye 模型可以很好地描述晶格振动对定容热容的贡献.

表 1 六方结构晶体弹性常数的实验与计算值

Table 1 Experimental and calculated elastic constants of hexagonal structure crystal

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Origin						(GPa)
Cal.	155	69.1	74.7	163	26.2	43.0
Ref. ^[16]	156	65	76	182	25	46
Exp. ^[17]	155	67.2	64.6	175	36.3	44.1

图 1a 给出体膨胀的理论值与实验值. 为了比较, 分别根据第一原理及 Debye-Grüneisen 模型计算了热膨胀系数, 见图 1b.

在较宽的温度范围内 (0—600 K), 体膨胀的第一原理理论值与实验值很好地符合; 随着温度增加, 误差有增加的趋势 (图 1a). 相对体膨胀第一原理计算值, 体膨胀系数第一原理理论曲线与实验值的偏差要大一些, 但在相应

的温度范围 (0—600 K) 也与实验基本符合 (图 1b). 在 800 K 时, 体膨胀的理论值与实验偏差约为 3.8%, 体膨胀系数偏差为 8.3% 左右. 在 1000 K 的温度, 误差分别为 6.1% 与 16%. 相对第一原理的结果, Debye-Grüneisen 模型的膨胀系数整体上显示出更大的偏差, 仅在室温以下与实验符合较好.

图 2 给出线膨胀理论曲线, 未能找到相应的实验资料. 理论计算显示出 hcp 结构金属 Zr 热膨胀的各向异性. 由于理论计算是先得出任一温度下的平衡晶格常数,

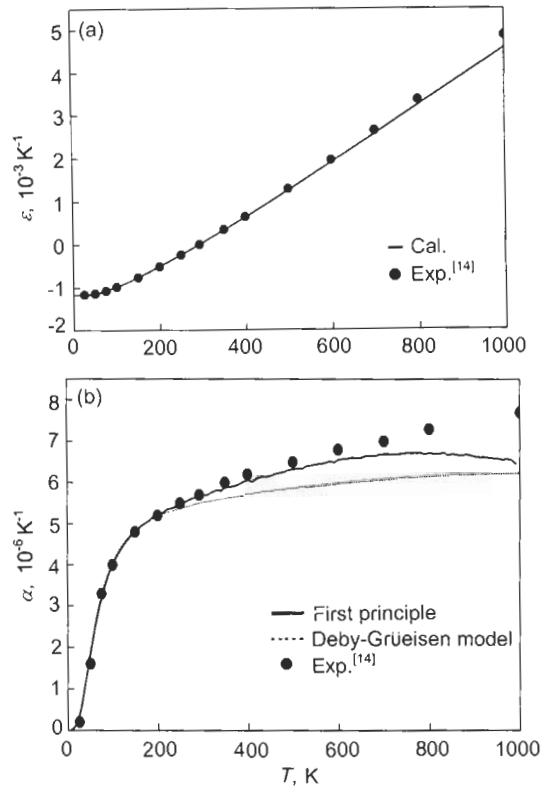


图 1 金属 Zr 的体膨胀温度曲线和热胀系数温度曲线

Fig.1 Temperature curves of volume thermal expansion (a) and coefficient of volume thermal expansion (b) of Zr

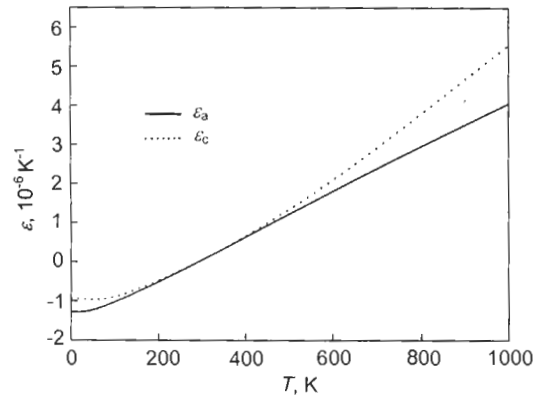


图 2 金属 Zr 的线膨胀温度曲线

Fig.2 Temperature curves of linear thermal expansion of Zr

a 和 c , 即先得出线膨胀, 再由 a 和 c 得出相应的体积, 即前述体膨胀是由线膨胀结果算出. 故从体膨胀与实验值的比较可以认为, 在相应的温度范围内, 线膨胀的理论值是可信的.

根据线膨胀与温度的关系, 可以得到任意温度下的平衡晶格常数, 在不同温度对应的晶格常数下求弹性常数, 就得出弹性常数与温度的关系, 并可得到其它弹性物理量与温度的关系. 图 3 给出体弹性模量比 K/K_0 与温度的关系, K_0 指基态的体弹性模量. 理论给出的 K/K_0 随温度下降慢于实验值, 在 1000 K 温度, K/K_0 理论与实验偏差约为 4%.

一旦求出声子谱, 就可由式 (4) 求出晶格振动对定容热容的贡献, 再由式 (5) 求出电子的定容热容, 进而可由式 (6) 得到定压热容. 为考察电子对定容热容的贡献, 由式 (6) 计算定压热容时, 对 c_v 中包括电子贡献与不包括电子贡献的情况都作了计算. 从图 4 中看到, 随着温度增加, 晶格振动定容热容 c_v^p 趋于经典极限 $3R$ (R 为普适气体恒量), 而电子定容热容与定压热容仍继续增加.

在高温区, 电子定容热容虽小于晶格振动定容热容,

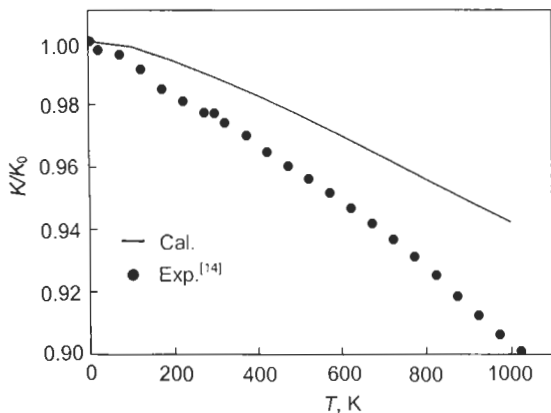


图 3 金属 Zr 的体弹性模量比

Fig.3 Temperature dependence of the ratio of bulk elastic modulus for Zr (K_0 -modulus of ground state)

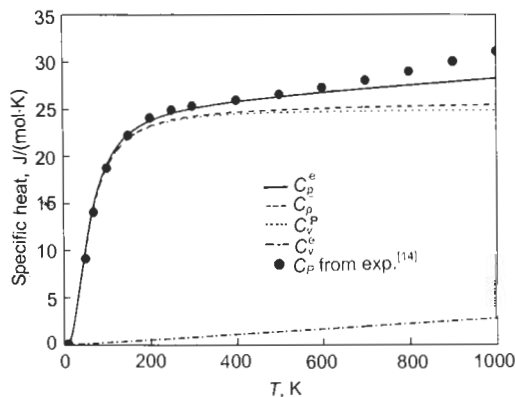


图 4 金属 Zr 的摩尔热容

Fig.4 Temperature dependences of heat capacities for Zr

但明显大于定压热容与定容热容的差值 $\alpha^2 KVT$. 因而, 如果忽略电子热容的贡献, 定压热容的理论值与实验值的误差就会相当大. 至于在极低温区, 电子对热容的贡献将大于晶格的贡献, 极低温区的理论计算与实验符合得很好, 见图 5.

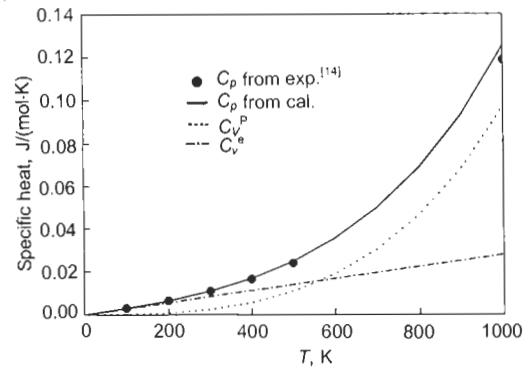


图 5 低温区金属 Zr 的摩尔热容

Fig.5 Temperature dependences of heat capacities for Zr

3 讨论

对比热膨胀与热膨胀系数的理论与实验偏差, 可以发现前者小于后者. 或者说, 可以较为准确地计算不同温度下的晶格常数, 但对热膨胀系数的计算与实验偏差相对较大. 这是因为晶格常数的改变近似与热膨胀系数和温度改变的乘积成正比, 考虑到 ϵ 与 α 的数量级分别为 10^{-3} 与 10^{-6} , 即使 α 与实验的偏差较大, 在不太大的温区内, 由此产生的 ϵ 偏差也是较小的. 另外, 热膨胀系数的计算用到数值导数, 对原始数据的噪声非常敏感. 因而在前面的计算中 ϵ 与实验符合得较好, 而 α 则偏差较大. 在高温区较大的偏差也有误差的累积效应, LDA 近似低估晶格常数并且高估弹性模量, 这样将低估热膨胀系数, 于是进一步低估晶格常数且高估弹性模量 (见图 3), 这种效应累积使得在高温区热膨胀系数的偏差越来越大. 另外, 在高温区, 热膨胀系数理论与实验的偏差较大, 且随着温度升高较快地增加, 可能表明了准谐近似的失效. 准谐近似只是考虑了部分非谐效应. 对大多数材料来说, 非谐效应是比较小的, 但当温度升高时, 非谐效应会变得比较重要. 对于 Zr, 在 1136 K 将发生 hcp \rightarrow bcc 相变, 可以预料有很强的非谐效应. 在准谐近似下, 非谐效应对晶格振动频率的影响表现在振动频率随晶格参数变化, 但在特定晶格参数下, 振动频率与温度无关. 实际上由于非谐效应的影响, 晶格振动频率也直接与温度有关. 非谐效应使简谐近似下的振动频率发生偏移, 在高温区, 振动频率偏移量与温度近似成正比^[18], 且与频率有关.

根据 Debye-Grüneisen 模型对热膨胀系数的计算, 也可等价地表示为 Grüneisen 关系, $\alpha = \gamma c_v^p / (VK)$. 在此模型中的 Grüneisen 参数 γ 为常数, 体弹性模量 K

为基态 ($T=0$ K) 晶格参数下理论值, 也是常数. 这就导致膨胀系数 α 与温度的关系完全由晶格振动热容 c_p^0 决定, 因而在高温区将随着 c_p^0 趋于常数. 实际上, 一般情况下 Grüneisen 参数 γ 将随温度增大, 而体弹性模量 K 随温度减小, 因而热膨胀系数将随温度持续增加. 在 Debye-Grüneisen 模型中的体弹性模量为 0 K 晶格参数值下求得, Grüneisen 参数也是根据基态附近 Debye 温度的变化求出, 这就决定了由此计算出的热膨胀系数只在 0 K 附近较为准确. 文献 [1] 报道了由此方案计算的立方结构材料的热膨胀系数在 300 K 以下与实验符合得较好. 为此提出了一些改进方案 [3], 使得在 Debye-Grüneisen 模型下的计算得到改进. 由于采用了一些近似假定, 这些方案下的计算精度仍然不如第一原理. 特别是这些改进方案很难推广到非立方结构材料, 因而基于密度泛函微扰理论计算非立方结构材料热膨胀系数, 是一种较好的方案.

由式 (10) 得出 $\gamma_a=1.32$ 和 $\gamma_c=1.49$. 根据式 (9), 各向异性热膨胀起因于非谐振动的各向异性与弹性的各向异性. 非谐振动的各向异性由 Grüneisen 参数描述, 弹性的各向异性可由比值 $\lambda = (S_{13} + S_{33}) / (S_{11} + S_{12})$ 表征. 对立方系材料, $\lambda=1$; 对接近理想轴比的 hcp 结构 Mg, $\lambda=1.04$; 对 Zr, $\lambda=0.91$. 根据弹性的各向异性, Zr 似乎应在 \bar{a} 方向有更大的热膨胀, 但它在 \bar{c} 方向的非谐振动也更大. 因而 Zr 的热膨胀表现比较复杂. 在低温时, 弹性各向异性 ($\lambda=0.91$) 起了主要作用, 使其 \bar{a} 方向有更大的热膨胀. 理论计算和实验都表明, 随着温度升高, 弹性各向异性有所降低, 在 1000 K 时, $\lambda = 0.94$ [17]; 另一方面, 随着温度升高, 非谐振动的各向异性继续增加, 使得在高温时, Zr 在 \bar{c} 方向的热膨胀更大.

从热容的计算结果可以看出, 如果不考虑电子对定容热容的贡献, 定压热容的理论值与实验偏差很大. 从热膨胀的计算, 人们容易想到是因为对热膨胀系数在高温区的低估, 使得定压热容理论值 (不考虑电子对定容热容的贡献) 在高温区明显偏低. 然而, 对晶格常数的低估, 也导致对体弹性模量的高估, 使得在计算 $c_p - c_v = \alpha^2 KVT$ 时, 热膨胀系数的低估与弹性模量的高估效应大致相抵. 实际上, 将 α, K 及 V 的实验值代入计算 $c_p - c_v = \alpha^2 KVT$, 结果与根据上述物理量的理论值计算几乎没有区别. 而考虑了电子对定容热容的贡献后, 定压热容理论与实验偏差明显减小. 电子对定容热容的贡献, 可表示为 $c_p = \gamma T$, 其中 γ 称之为电子常数. 本文作者对几种金属的计算表明, 一般情况下电子常数随温度变化不大, 因而电子对定容热容的贡献随着温度持续上升, 而晶格振动定容热容在高温将趋于常数. 所以, 如果 γ 比较大, 高温区电子对热容的贡献将不可忽略. 本文的计算给出 Zr 的电子常数为 2.8—3.2 mJ/(mol·K). 在低温条件下相应电子常数的实验值 [19] 为 2.8 mJ/(mol·K). 本文的电子常数计算值与低温下的实验值符合得很好, 在高温区电子常数变化不

大. 可以预料对过渡族金属, 由于 Fermi 能附近态密度较高, 都有较大的电子常数, 因而电子对热容的贡献都不可忽略. 在一般教科书中, 强调电子对热容的贡献在极低温区会大于晶格振动的贡献, 在室温则可忽略不计. 因而在文献中对热容进行理论计算时, 一般也不考虑电子的贡献. 如文献 [10] 应用密度泛函微扰理论计算了 W 的热膨胀及热容, 由于没有考虑电子的贡献, 在高温区, 定压热容理论值与实验偏差很大, 该文将其归因于准谐近似的失效. 本文作者发现对 W 的计算考虑电子的贡献后, 定压热容理论与实验偏差明显减小. 计入了电子对热容的贡献后, 摩尔定压热容理论曲线与实验数据在高温区仍有一定的偏差, 这可能是电子热容计算理论的问题, 也可能表明有其它非晶格振动因素对热容的贡献.

4 结论

(1) 根据第一原理方法计算了 hcp 结构金属 Zr 的部分热力学性质, 计算结果在较宽的温度范围内与已有的实验数据相符. 其中体膨胀与体膨胀系数在 0—600 K 与实验符合得很好; 随着温度增加, 误差迅速增大. 这一方面有误差的累积效应, 另一方面表明接近 hcp→bcc 相变点, 非谐效应迅速增强, 因而准谐近似失效.

(2) 基于 Debye-Grüneisen 模型的热膨胀系数计算在低温区与实验相符, 但由于计算中所用的参量都由 0 K 附近晶格参数决定, 因而在高温区理论与实验有显著的偏差. Debye 模型给出的 Debye 温度与实验值符合得很好, 即晶格振动对定容热容的贡献可以由 Debye 模型较好地描述.

(3) Zr 的热膨胀各向异性由其弹性各向异性与非谐振动各向异性共同决定. 理论计算表明, 在低温区, Zr 沿 \bar{a} 轴方向热膨胀较强; 在高温区, 沿 \bar{c} 轴方向热膨胀较强.

(4) 对定压热容的计算表明, 在高温区电子对热容的贡献不能忽略.

参考文献

- [1] Moruzzi V L, Janak J F, Schwarz K. *Phys Rev*, 1988; 37B: 790
- [2] Jin H M, Wu P. *J Alloys Compd*, 2002; 343: 71
- [3] Lu X G, Selleby M, Sundman B. *Acta Mater*, 2005; 53: 2259
- [4] Mayer B, Antona H, Botta E, Methfessel M, Sticht J, Harris J, Schmidt P C. *Intermetallics*, 2003; 11: 23
- [5] Baroni S, Giannozzi P, Testa A. *Phys Rev Lett*, 1987; 58: 1861
- [6] Giannozzi P, de Gironcoli S, Pavone P, Baroni S. *Phys Rev*, 1991; 43B: 7231
- [7] Narasimhan S, de Gironcoli S. *Phys Rev*, 2002; 65B: 064302
- [8] Quong A A, Liu A Y. *Phys Rev*, 1997; 56B: 7767
- [9] Xie J, de Gironcoli S, Baroni S, Scheffler M. *Phys Rev*, 1999; 59B: 965

- [10] Debernardi A, Alouani M, Dreyse H. *Phys Rev*, 2001; 63B: 064305
- [11] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G-M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez Ph, Raty J-Y, Allan D C. *Comp Mater Sci*, 2002; 25: 478
- [12] Troullier N, Martins J. *Phys Rev*, 1991; 43B: 1993
- [13] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev*, 1976; 13B: 5188
- [14] Gray D E. *American Institute of Physics Handbook*. New York: McGraw-Hill Book Company, USA, third edition, 1972
- [15] Barrera G D, Bruno J A O, Barron T H K, Allan N L. *J Phys: Condens Matter*, 2005; 17: R217
- [16] Schnell I, Jones M D, Rudin S P, Albers R C. *Phys Rev*, 2006; 74B: 054104
- [17] Fisher E S, Renken C J. *Phys Rev*, 1964; 135: A482
- [18] Maradudin A A, Fein A E. *Phys Rev*, 1962; 128: 2589
- [19] Hultgren R. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*. American Society for Metals, New York, USA: John Wiley and Sons, 1973; 577