

Динамика решетки и особенности плавления щелочных металлов Li и Na

С. В. Лепешкин⁺*, М. В. Магницкая[∇], Е. Г. Максимов⁺¹⁾

⁺Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

*Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

[∇]Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 8 мая 2009 г.

На основе первопринципных расчетов динамики решетки исследовано плавление натрия и лития при высоких давлениях. Показано, что недавно открытое аномальное плавление Na хорошо объясняется поведением при сжатии фононного спектра и, соответственно, амплитуд тепловых колебаний. В рамках простого подхода с использованием критерия Линдемана удалось количественно описать немонокотное поведение кривой плавления $T_m(p)$ натрия в очень широком интервале давлений и температур и, в частности, падение температуры плавления при $p \sim 1$ Мбар до более низких значений, чем при нормальном давлении. При описании $T_m(p)$ лития вблизи тройной точки ОЦК–ГЦК–жидкость данный подход приводит к нефизическому разрыву кривой плавления. Это обусловлено “мягкостью” фононного спектра ОЦК лития, которая является необходимым условием для существования высокотемпературной ОЦК фазы. На примерах плавления Na и Li выявлены причины, по которым критерий Линдемана может быть эффективным в одних ситуациях и неприменимым в других.

PACS: 61.50.Ks, 62.50.–p, 63.20.dk, 64.70.D-, 71.15.Nc

Щелочные металлы долгое время рассматривались как системы, хорошо описываемые моделью квазисвободных электронов с почти параболическим законом дисперсии. Действительно, при нормальном давлении их ферми-поверхности весьма мало отличаются от сферы, а многие их свойства могут быть с хорошей точностью вычислены в рамках теории возмущений по слабому псевдопотенциалу. Лишь в последние 10–15 лет стало понятно, что эти металлы далеко не так “просты”: в них были открыты структурные переходы из плотноупакованных высокосимметричных фаз в менее симметричные и менее компактные структуры, причем эти переходы не описываются в теории возмущений по слабому псевдопотенциалу (см., например, обзор [1]).

Исследования термодинамических свойств щелочных металлов под давлением, в частности температуры плавления T_m , имеют давнюю историю (см., например [2, 3]). В ранних работах подтверждались устоявшиеся представления о щелочных металлах, например в [2] было показано, что при относительно низких давлениях (порядка нескольких ГПа) температура плавления натрия ведет себя как в простых классических системах типа аргона. Однако полученные недавно экспериментальные данные по плавлению

Na не укладываются в эту картину. Было обнаружено необычное поведение кривой плавления $T_m(p)$ натрия, а именно: аномальный ход (понижение T_m при сжатии) в широком интервале давлений и температур, очень высокое значение $T_m \sim 1000$ К в точке максимума при $p \sim 30$ ГПа и последующее ее падение до комнатных значений при 120 ГПа [4]. Падение T_m начинается в ОЦК фазе и продолжается в ГЦК фазе, а при $p > 130$ ГПа температура плавления снова начинает расти. Особый интерес представляет то обстоятельство, что при давлении ~ 115 ГПа, после перехода из ГЦК фазы в менее симметричную структуру cI16, T_m составляет около 300 К, что существенно ниже точки плавления Na при нормальном давлении (≈ 371 К). Отметим, что ранее аномальное плавление в столь широком интервале давлений и температур не наблюдалось ни в одном веществе.

В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (1)$$

(здесь ΔV и ΔS – соответственно скачки объема и энтропии при плавлении), описывающим линию равновесия двух фаз, отрицательная барическая производная температуры плавления, $dT_m/dp < 0$ означает, что жидкая фаза данного вещества обладает большей плотностью, чем твердая. Недавно было вы-

¹⁾e-mail: maksimov@lpi.ru

полнено первопринципное численное моделирование твердой и жидкой фаз Na [5–7] и Li [8] с тем, чтобы выяснить связь структуры и плотности и таким образом установить причины отрицательного наклона $T_m(p)$.

В настоящей работе мы предлагаем объяснение аномального плавления натрия на основе первопринципных расчетов фононных спектров и среднеквадратичных смещений атомов, то есть исходя лишь из свойств твердой фазы. Точка плавления определялась по критерию Линдемана. Для сравнения исследована также кривая плавления лития.

Динамика решетки Na и Li рассчитывалась методом линейного отклика в теории функционала плотности [9–11]. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в приближении локальной электронной плотности (LDA) для натрия и в градиентном приближении (GGA) для лития. Расчеты проводились методом первопринципного псевдопотенциала с помощью пакета программ Quantum ESPRESSO, при этом для Na и Li использовались сохраняющие норму нелокальные псевдопотенциалы с конфигурацией валентных электронов s^1 и с учетом взаимодействия валентных и остовных электронов [12]. Энергия обрезания плоских волн составляла 45 Ry для натрия и 100 Ry для лития. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке $24 \times 24 \times 24$ особых \mathbf{k} -точек Монкхорста–Пака. Фононные спектры вычислялись с помощью межатомных силовых постоянных на основе 29 опорных \mathbf{q} -точек в неприводимой зоне Бриллюэна (сетка $8 \times 8 \times 8$); для лития в некоторых случаях использовалось 47 \mathbf{q} -точек (сетка $10 \times 10 \times 10$).

Согласно критерию плавления Линдемана, твердое тело плавится, когда отношение средней амплитуды тепловых колебаний атомов u к расстоянию между ближайшими соседями d_{NN} достигает некоторой критической величины L , одинаковой для всех веществ:

$$\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} = Ld_{NN}. \quad (2)$$

Величина L называется постоянной Линдемана. Условие (2) определяет температуру плавления T_m . При оценках зависимости T_m от давления обычно считают, что при сжатии твердого тела постоянная L практически не изменяется вдоль кривой плавления $T_m(p)$. В работе [2] было доказано, что для системы взаимодействующих частиц с парным потенциалом вида $1/r^n$ величина L остается постоянной вдоль $T_m(p)$. В этой же работе [2] представлены экспериментальные данные по плавлению аргона и натрия, подтверждающие, что L действительно лишь слабо зависит от p , по крайней мере при малых сжатиях. Однако для систем с взаимодействием, существенно

отличным от парного потенциала вида $1/r^n$, отсутствует строгое доказательство постоянства L вдоль $T_m(p)$.

Имеется несколько работ, например, [13, 14], в которых для ряда щелочных металлов при относительно невысоких сжатиях методом феноменологического псевдопотенциала были вычислены свободные энергии твердой и жидкой фаз, F_S и F_L , и из условия $F_S = F_L$ получена температура плавления T_m как функция давления. Далее, вычислив из полученных фононных спектров среднеквадратичное смещение атомов $\langle u^2(T_m) \rangle$, авторы заключили, что в этих системах величина L с хорошей точностью остается постоянной вдоль кривой плавления.

Среднеквадратичное смещение атомов при различных температурах можно вычислить, зная фононный спектр:

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\coth(\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}/2k_B T)}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}}. \quad (3)$$

Здесь M – масса атома, N – число атомов в кристалле, $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ – частота фононной моды λ в точке \mathbf{q} . Вводя плотность состояний фононов

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}), \quad (4)$$

можно представить $\langle u^2(T) \rangle$ в виде

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \quad (5)$$

При высоких температурах $T \sim T_m$, заменяя $\coth(\hbar\omega/2k_B T)$ на $2k_B T/\hbar\omega$, получаем

$$T_m = \frac{(Ld_{NN})^2}{k_B} \frac{M}{\langle \omega^{-2} \rangle}, \quad (6)$$

где

$$\langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^\infty \frac{g(\omega) d\omega}{\omega^2}. \quad (7)$$

Таким образом, в рамках теории Линдемана поведение T_m при сжатии полностью характеризуется двумя факторами: расстоянием $d_{NN} \sim V_{at}^{1/3}$ (то есть изменением атомного объема V_{at} вдоль кривой плавления) и величиной $1/\langle \omega^{-2} \rangle$, определяемой фононным спектром. В работах [13, 14] была подтверждена справедливость критерия Линдемана (2) для ряда щелочных металлов при сжатии в пределах одной ОЦК фазы. В нашем случае рассматривается плавление для двух фаз, ОЦК и ГЦК. Из-за изменения симметрии расстояние между ближайшими соседями d_{NN} в этих фазах несколько отличается, хотя атомный объем Na при переходе ОЦК–ГЦК изме-

няется очень мало, всего на доли процента. Поэтому мы будем использовать в критерии Линдемана вместо d_{NN} близкую величину – удвоенный радиус Вигнера–Зейтца $d_{at} = (6V_{at}/\pi)^{1/3}$, который практически не изменяется при переходе. В нашем подходе постоянная Линдемана L является свободным параметром, который выбирался из условия совпадения T_m , вычисленной при $p = 0$, с экспериментальной точкой плавления. Для Na было выбрано отношение $\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} / d_{at} = 0.14$, близкое к типичным значениям для щелочных металлов (см., например, [14]).

Поведение фононных частот в Na рассчитывалось в диапазоне давлений, исследованном в работе [4]. При $p = 0$ полученные нами фононные частоты согласуются с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [15], а при высоких давлениях с хорошей точностью совпадают с имеющимися первопринципными расчетами, например, [16, 17]. Давление, отвечающее данному объему V , определялось из экспериментального уравнения состояния при $T = 300$ К [18], затем с помощью изотерм $p(V)$, вычисленных в работе [13], учитывалось тепловое расширение до $T = T_m$. Учет теплового расширения наиболее существен при относительно низких давлениях. Такой подход фактически отвечает квазигармоническому приближению.

На рис. 1а, б показано поведение при сжатии плотностей состояний фононов в ОЦК и ГЦК натрия, с помощью которых вычислялась зависимость величины $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ от p . Из простых моделей динамики решетки типа Дебая и Эйнштейна ясно, что $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ возрастает при увеличении средних фононных частот и, соответственно, падает при их уменьшении. Действительно, в ОЦК фазе примерно до 30 ГПа происходит обычное для простых металлов возрастание фононных частот и смещение центра тяжести функции $g(\omega)$ в сторону более высоких энергий. Соответственно, $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ должна возрастать; однако при $p > 30$ ГПа становится затруднительным сделать однозначный вывод о поведении $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ только из вида фононного спектра. На рис. 2а, б показаны зависимости от давления $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ и T_m , соответственно. Видно, что величина $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ в ОЦК фазе при сжатии резко возрастает и проходит через максимум. Подчеркнем, что при давлении $p = 65$ ГПа, отвечающем переходу ОЦК–ГЦК, фононные спектры $g(\omega)$ и, следовательно, значения $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ в ОЦК и ГЦК Na практически совпадают. В ГЦК фазе $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ продолжает уменьшаться вплоть до $p \sim 100$ ГПа.

Уменьшение $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ в ГЦК фазе можно понять, исследуя зависимость фононного спектра от давления (см. рис. 1б). Из рисунка видно, что в ГЦК фазе,

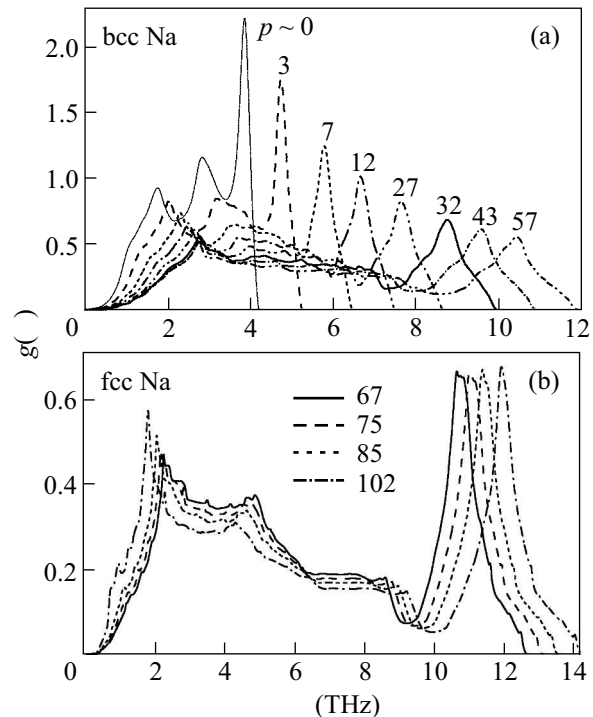


Рис. 1. Поведение плотности состояний фононов натрия при сжатии в ОЦК (а) и ГЦК (б) фазах. Цифры на рисунках обозначают давления в ГПа

в отличие от ОЦК, частоты продольных мод при всех сжатиях значительно превышают поперечные, и поэтому основной вклад в величину $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ дает низкочастотная область, отвечающая поперечным модам. Как показывает расчет фононных частот $\omega(\mathbf{q})$, в ГЦК Na при сжатии смягчается нижняя поперечная мода T1 вдоль всего симметричного направления ГК, что означает смягчение тетрагонального модуля сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$. При давлениях свыше 100 ГПа частота этой моды становится мнимой, что соответствует потере динамической устойчивости ГЦК Na относительно перехода в следующую, менее симметричную фазу (рис. 3а). Подобное смягчение моды T1 и модуля C' в ГЦК Na получено и в первопринципных расчетах [16, 19]. На рис. 3б для сравнения показано поведение при сжатии моды T1 в ГЦК литии, которое существенно отличается от случая натрия. Ниже мы подробно обсудим это отличие.

Кривая плавления Na вычислялась по формуле (5). Из рис. 2б видно, что по своему поведению она сходна с зависимостью $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ от p . Расчетная кривая $T_m(p)$ качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными [4], а именно, правильно воспроизводится общий ход кривой плавления, согласуются также максимальное значение $T_m \sim 1000$ К при $p \approx 30$ ГПа и аномально низкое ее значение ~ 350 К непосредственно перед переходом ГЦК–с116. Отме-

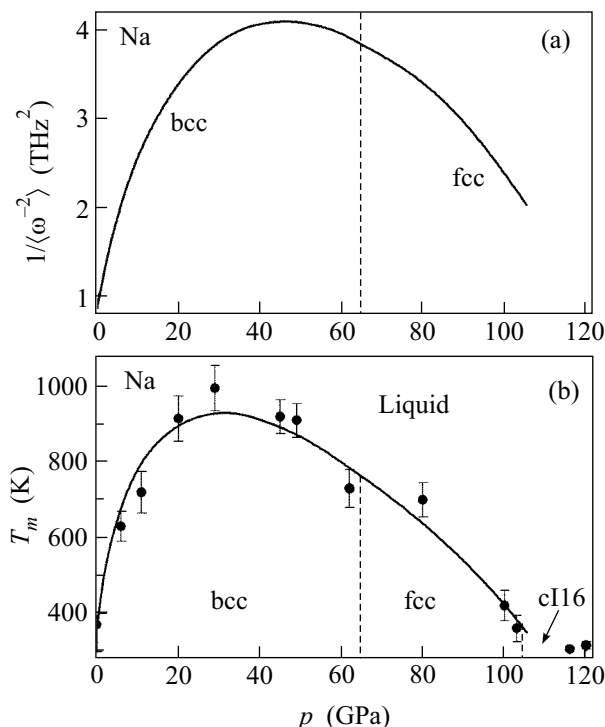


Рис.2. (а) Зависимость от давления величины $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ для натрия; пунктиром отмечено давление перехода ОЦК–ГЦК при комнатной температуре. (б) Кривая плавления натрия, вычисленная по критерию Линдемана; на график нанесены также экспериментальные точки из работы [4]

тим, что в [7, 20] также применялся критерий Линдемана для определения кривой плавления Na. Однако в этих работах вместо точного вычисления среднеквадратичных отклонений атомов с помощью функции $g(\omega)$ использовалось простое дебаевское приближение для фононного спектра, хотя упругие модули при этом вычислялись из первых принципов. Подобный подход заведомо снижает точность расчета. В результате минимальное значение T_m , полученное в [7], составляет ~ 500 К (в эксперименте 300 К), а вычисленные в [20] координаты максимума кривой плавления ($T \sim 600$ К, $p \sim 20$ ГПа) также существенно отличаются от эксперимента.

Для сравнения мы выполнили расчеты кривой плавления лития, используя вышеописанный подход. Вычисленные нами фононные спектры Li при $p = 0$ согласуются с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [21], а при высоких давлениях – с первопринципными расчетами [16, 17, 22]. Как и для Na, расчеты $T_m(p)$ в ОЦК и ГЦК фазах проводились с одним и тем же отношением $\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} / d_{at}$, в случае лития равным 0.13. Графики $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ и T_m в зависимости от давления представлены на рис.4а, б, соответственно. В ОЦК фазе при малых сжатиях вы-

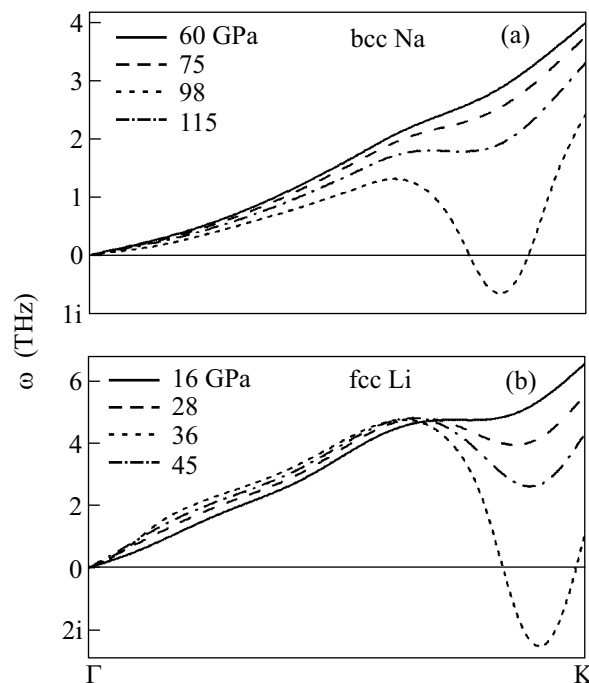


Рис.3. Поведение при сжатии нижней поперечной фононной моды в ГЦК фазе натрия (а) и лития (б). Мнимые значения частот, обозначенные символом i , отвечают динамической неустойчивости ГЦК фазы

численные значения T_m близки к экспериментальным данным [23] и согласуются с результатами численного моделирования [8]. Из рисунка видно, что общий вид $T_m(p)$ качественно отличается от случая натрия. Как будет показано ниже, это связано с различной последовательностью структурных превращений в Li и Na при $p = 0$. В то время как в Na основным состоянием является ОЦК фаза, литий при низких температурах кристаллизуется в плотноупакованных фазах 9R и ГЦК [24, 25], а ОЦК фаза возникает лишь при температурах ~ 100 К. Наш расчет полных энергий двух фаз также показывает, что при $T = 0$ ГЦК фаза лития более выгодна энергетически, чем ОЦК, причем разность энергий $E_{bcc} - E_{fcc}$ возрастает с давлением. Этот же результат получен в расчетах [17, 22].

Рассмотрим условие существования ОЦК фазы в литии. Свободную энергию $F = E - TS$ можно представить в виде

$$F(V, T) = E(V) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V) - k_B T \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V) / k_B T)}. \quad (8)$$

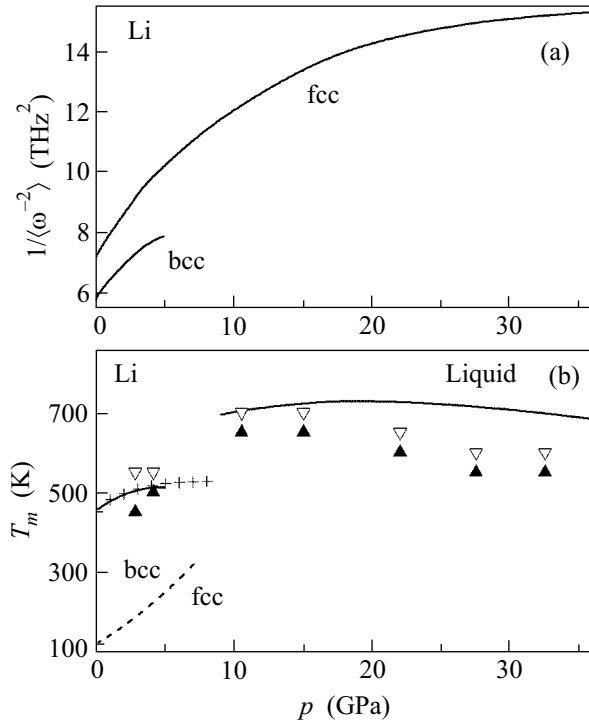


Рис.4. (а) Величина $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ для ОЦК и ГЦК лития как функция давления. (б) Кривые плавления для ОЦК и ГЦК фаз лития, вычисленные по критерию Линдемана; крестиками показаны экспериментальные данные 1968 г. [23], а черными и белыми треугольниками – результаты численного моделирования твердой и жидкой фаз, соответственно (из работы [8]). Пунктиром обозначена гипотетическая линия перехода ОЦК–ГЦК, построенная на основе экспериментальных данных [24, 25]

Здесь второе слагаемое – вклад нулевых колебаний, третье – вклад энтропии фононов, который при $k_B T > \hbar\omega$ можно приближенно записать как

$$-k_B T \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}}. \quad (9)$$

При высоких температурах вкладом нулевых колебаний можно пренебречь, тогда условие стабилизации ОЦК фазы будет иметь вид

$$k_B T \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \left(\ln \frac{k_B T}{\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}^{bcc}} - \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}^{fcc}} \right) > E_{bcc} - E_{fcc}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что для компенсации разности $E_{bcc} - E_{fcc}$ температура перехода при сжатии должна возрастать. Этот вывод подтверждается наклоном линии равновесия ОЦК–ГЦК, построенной на основании измерений электросопротивления и ультразвуковых исследований при $T \sim 100$ и 300 К [24, 25] (пунктир

на рис.4б). Необходимым условием для выполнения неравенства (10) является соотношение

$$\langle\omega^{-1}\rangle_{bcc} > \langle\omega^{-1}\rangle_{fcc}. \quad (11)$$

Другими словами, стабилизация ОЦК фазы возможна только в том случае, если фононные частоты в ОЦК фазе будут в среднем мягче, чем в ГЦК. Из условия (11) вытекает соотношение для величины $1/\langle\omega^{-2}\rangle$:

$$1/\langle\omega^{-2}\rangle_{bcc} < 1/\langle\omega^{-2}\rangle_{fcc}. \quad (12)$$

Расчет показывает, что неравенство (12) выполняется во всей области существования ОЦК фазы Li. Соответственно, при переходе ОЦК–ГЦК величина $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ скачкообразно возрастает почти в полтора раза (см. рис.4а). Как следствие, температура плавления, рассчитанная по формуле (5) с постоянным значением L в обеих фазах, испытывает нефизический разрыв в тройной точке. По этой причине мы не приводим значения T_m в “области неопределенности” от 5 до 10 ГПа. Отметим, что результаты моделирования [8] для T_m при 5 и 10 ГПа также сильно отличаются (в 1.3 раза). В статье [8] также не содержатся результаты моделирования в диапазоне 5–10 ГПа (см. рис.4б), вместо этого на фазовой диаграмме Li (рис.4 в работе [8]) изображено пунктиром гипотетическое резкое возрастание T_m в узком интервале 8–10 ГПа.

Таким образом, критерий Линдемана с постоянным значением L заведомо не может применяться для совместного описания $T_m(p)$ в ОЦК и ГЦК фазах Li вблизи тройной точки. Данный вывод следует из того, что высокотемпературная ОЦК фаза лития может существовать лишь за счет энтропийного вклада и соответствующей “мягкости” фононного спектра по сравнению с ГЦК. Подобная “мягкость” приводит к значительному отличию среднеквадратичных отклонений атомов в этих двух фазах и, следовательно, к разрыву кривой $T_m(p)$, вычисленной по Линдеману. На основании полученных результатов и приведенного обсуждения можно сделать вывод, который согласуется с предположением работы [8], что кривая плавления лития действительно должна резко возрастать вблизи тройной точки. Прояснить этот вопрос могут детальные экспериментальные исследования или расчеты свободных энергий твердой и жидкой фаз лития.

Рассмотрим вычисленную нами кривую плавления Li в ГЦК фазе при $p > 10$ ГПа. Ее вид также отличается от $T_m(p)$ для ГЦК Na. Расчет фононных спектров $g(\omega)$ показывает, что в ГЦК Li, как и в Na, частоты продольных мод превышают поперечные, и основной вклад в величину $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ дает низкочастотная область. Поэтому отличие кривых $T_m(p)$ в ГЦК Li и Na связано, главным образом, с различным

поведением нижней поперечной моды T1 при повышении давления. В литии мода T1 также смягчается на направлении ГК (см. рис.3b), однако это смягчение происходит не на всем направлении ГК, а лишь в узком интервале \mathbf{q} -векторов. Более того, судя по виду зависимостей $\omega(\mathbf{q})$ при малых \mathbf{q} , в ГЦК Li при сжатии происходит не смягчение, а напротив, возрастание модуля C' . В результате функция $g(\omega)$ при сжатии лишь слабо изменяется в низкочастотной области и, соответственно, не происходит значительно уменьшения $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ и T_m . Сравнивая наши расчеты и результаты численного моделирования Li [8], следует отметить, что расхождение между ними в ГЦК фазе выше, чем в ОЦК. В отсутствие экспериментальных данных и расчетов свободных энергий жидкой и твердой фаз трудно судить о причинах этого расхождения. Вообще говоря, в случае Na отличие между нашими результатами и численным моделированием [6], выполненным той же группой, также больше в ГЦК фазе. При этом наши результаты для ГЦК Na даже несколько лучше согласуются с экспериментом [4], чем данные моделирования [6].

В качестве заключения отметим, что в настоящей работе вычислены из первых принципов фононные спектры и тепловые колебания атомов, которые использованы для определения кривых плавления $T_m(p)$ лития и натрия в ОЦК и ГЦК фазах. С помощью простого подхода, сочетающего первопринципные расчеты динамики решетки с использованием критерия Линдемана, удалось объяснить недавно открытое аномальное поведение кривой плавления Na. Поведение $T_m(p)$ натрия хорошо описывается изменением при сжатии фононного спектра твердой фазы, без детального исследования свойств жидкой фазы. Показано, что данный подход дает правильное количественное описание немонотонной кривой плавления Na в очень широком интервале давлений (до 1 Мбар) и температур (300–1000 К). Следует ожидать, что такое описание будет справедливо и для других систем, в которых структурные переходы определяются, главным образом, изменением полной энергии кристалла. Сделан вывод, что из-за “мягкости” фононного спектра лития в ОЦК фазе критерий Линдемана неприменим для Li вблизи тройной точки. Подобная ситуация может возникать и в других системах, где структурный переход определяется вкладом свободной энергии фононов.

Авторы выражают благодарность В.В. Бражкину и А.И. Орлову за полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной поддержке Программы ведущих научных школ России, научных программ Президиума РАН и Отделения физических наук РАН, а

также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты ## 07-02-00280, 08-02-00757, 09-02-00560). Численные расчеты проводились на вычислительной технике Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, В. Е. Фортов, УФН **175**, 792 (2005).
2. С. М. Стишов, УФН **114**, 3 (1974).
3. C.-S. Zha and R. Boehler, Physica B **139&140**, 233 (1985).
4. E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 185502 (2005).
5. E. R. Hernandez and J. Iniguez, Phys. Rev. Lett. **98**, 055501 (2007).
6. J.-Y. Raty, E. Schwegler, and S. A. Bonev, Nature **449**, 448 (2007).
7. L. Koči, R. Ahuja, L. Vitos, and U. Pinsook, Phys. Rev. B **77**, 132101 (2008).
8. I. Tamblyn, J.-Y. Raty, and S. A. Bonev, Phys. Rev. Lett. **101**, 075703 (2008).
9. Н. Е. Зейн, ФТТ **26**, 3024 (1984) [N. E. Zein, Sov. Phys. Solid State **26**, 1825 (1984)].
10. S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987).
11. S. Y. Savrasov, Phys. Rev. Lett. **69**, 2819 (1992).
12. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, <http://www.pwscf.org/>.
13. D. Stroud and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B **5**, 371 (1972).
14. A. M. Bratkovsky, V. G. Vaks, and A. V. Trefilov, Phys. Lett. A **103**, 75 (1984).
15. A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, R. H. March, and A. T. Stewart, Phys. Rev. **128**, 1112 (1962).
16. Y. Xie, J. S. Tse, T. Cui et al., Phys. Rev. B **75**, 064102 (2007).
17. Y. Xie, Y. M. Ma, T. Cui et al., New J. Phys. **10**, 063022 (2008).
18. M. Hanfland, I. Loa, and K. Syassen, Phys. Rev. B **65**, 184109 (2002).
19. M. I. Katsnelson, G. V. Sinko, N. A. Smirnov et al., Phys. Rev. B **61**, 14420 (2000).
20. M. Martinez-Canales and A. Bergara, J. Phys. Chem. Solids **69**, 2151 (2008).
21. M. M. Beg and M. Nielsen, Phys. Rev. B **14**, 4266 (1976).
22. A. Y. Liu, A. A. Quong, J. K. Freericks et al., Phys. Rev. B **59**, 4028 (1999).
23. H. Luedemann and C. Kennedy, J. Geophys. Res. **73**, 2795 (1968).
24. T. H. Linn and K. J. Dunn, Phys. Rev. B **33**, 807 (1986).
25. А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, ЖЭТФ **120**, 445 (2001).