

Электронная структура и стабильность Mg_6TiM ($M = Mg, Al, Zn$) и их гидридов

© М.Г. Шеляпина¹, D. Fruchart², S. Miraglia², G. Girard²

¹ Научно-исследовательский институт физики им. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

² MCMF, Institut Néel, CNRS, Grenoble, France

E-mail: marinashelyapina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 января 2010 г.
В окончательной редакции 15 мая 2010 г.)

Представлены результаты теоретического исследования влияния атомов Al и Zn на стабильность соединений Mg_7Ti и его гидрида Mg_7TiH_{16} . Расчеты выполнены в рамках полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн. Показано, что частичное замещение атомов магния атомами Al или Zn приводит к понижению стабильности гидрида и повышению стабильности интерметаллического соединения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (совместный российско-французский проект № 07-08-92168-НЦНИ-а), европейского контракта NessHy N 518271 (SES6) и Министерства образования и науки РФ (целевая программа „Развитие научного потенциала высшей школы“ проект № 2.1.1/2002).

1. Введение

Магний благодаря своей способности поглощать водород вплоть до 7.6 wt.% в MgH_2 является одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода. Однако недостаточно быстрая кинетика поглощения и высвобождения водорода, а также высокая температура выхода водорода (673 K) существенно ограничивают область применения MgH_2 [1]. Тем не менее небольшие добавки переходных металлов или их оксидов к Mg или MgH_2 заметно ускоряют кинетику водорода [2–5]. Температура выхода водорода при этом существенно не меняется.

Недавно синтезированная серия гидридов Mg_7TiH_x [6,7], $Mg_{6.5}NbH_x$ [8] и Mg_6VH_x [9] со структурным типом Ca_7Ge демонстрирует лучшие кинетические характеристики по сравнению с чистым гидридом магния. Хотя замещение Mg более тяжелыми атомами приводит к неизбежному понижению поглощательной способности, которая варьируется в данных соединениях от 5.7 до 6.8 wt.%, температура выхода водорода понижается и равна 605, 573 и 550 K для Mg_7TiH_{16} , $Mg_7NbH_{\sim 12}$ и $Mg_6VH_{\sim 14}$ соответственно. Было также отмечено, что в рассматриваемой серии гидридов с ГЦК-решеткой температура выхода водорода уменьшается с ростом числа вакансий в позиции 4b [10]. Однако, поскольку магний не формирует бинарных соединений с данными переходными металлами, после выхода водорода происходит полная декомпозиция соединений. Иными словами, данные соединения непригодны для многократного использования. Тем не менее, их исследование способствует пониманию механизмов влияния атомов переходных металлов на ускорение кинетики сорбции водорода и понижение температурного выхода водорода

в MgH_2 , а также позволит спрогнозировать дальнейшие пути усовершенствования данных материалов.

Выполненные нами ранее теоретические исследования электронной структуры гидридов Mg_7MH_{16} и Mg_6MH_{16} , ($M = Ti, V, Nb$) [11] показали, что все исследуемые соединения менее стабильны по сравнению с MgH_2 , что согласуется с понижением температуры выхода водорода, наблюдаемым экспериментально. Было также получено, что формирование вакансий магния сопровождается увеличением объема элементарной ячейки, что может быть объяснено двумя конкурирующими механизмами: водород стремится стабилизировать сплав, а переходный металл, наоборот, дестабилизировать. С формированием вакансий магния уменьшается отношение Mg/M , что приводит к понижению стабильности гидрида, увеличению длин связей и соответственно параметра решетки. Рассчитанные энергии формирования гидридов показали, что в рассматриваемом ряду соединений стабильность уменьшается в следующей последовательности: $Nb \rightarrow Ti \rightarrow V$ для Mg_7MH_{16} и $Ti \rightarrow V \rightarrow Nb$ для Mg_6MH_{16} .

Уменьшение стабильности по сравнению с MgH_2 объясняется ослаблением связи между атомами H и Mg, что очевидно из анализа плотности состояний и электронной плотности [11]. Однако связь между атомами переходного металла и водорода остается довольно сильной и возрастает при формировании вакансий магния, что является в итоге фактором, ограничивающим дальнейшее понижение температуры выхода водорода. Тем не менее эти характеристики могут быть улучшены путем частичного замещения атомов Mg атомами, например Al, который образует стабильные соединения и с магнием, и с титаном, с одной стороны, и метастабильные гидриды, с другой.

В настоящей работе приводятся результаты наших расчетов электронной структуры Mg_6TiMH_{16} ($M = Al, Zn$). Обсуждается роль атомов Al и Zn в стабилизации соединения Mg_7Ti и в дестабилизации его гидроида.

2. Кристаллическая структура

Соединение Mg_7TiH_x кристаллизуется в пространственную группу $Fm\bar{3}m$ [6,7]. Элементарная ячейка Mg_7TiH_{16} может быть представлена в виде суперъячейки β -фазы MgH_2 (пространственная группа $Pa\bar{3}$) с удвоенным параметром решетки, где в каждой из восьми ячеек β - MgH_2 один из атомов магния замещен атомом Ti, β -фаза образуется при высоком давлении и существует в диапазоне от 3.84 до 6.73 GPa [12] с теоретически рассчитанным равновесным значением параметра кубической решетки $a = 4.6655 \text{ \AA}$ [13].

В структурном типе Ca_7Ge атомы металлов занимают позиции $4a$, $4b$ и $24d$. Для всех рассматриваемых

гидридов позиции $4a$ и $24d$ полностью заняты атомами титана и магния (Mg_2) соответственно. Позиция $4b$ занята атомами магния (Mg_1) в Mg_7TiH_{16} и атомами Al или Zn в Mg_6TiAlH_{16} или Mg_6TiZnH_{16} соответственно. Атомы водорода занимают две различные позиции $32f$. На рис. 1 показана элементарная ячейка и локальное окружение атомов.

Как видно из рис. 1, в Mg_7TiH_{16} атомы водорода расположены в тетраэдрических позициях между плотноупакованными слоями атомов магния и переходного металла. Их положение несколько смещено относительно центра тетраэдра. Это смещение обуславливает тот факт, что хотя локальное окружение атомов Ti и Mg_1 и имеет одинаковую — кубическую — симметрию, объемы полиэдров различны. Полиэдр, образованный атомами водорода вокруг атома Mg_2 , имеет более сложную форму.

Ближайшее окружение атома H1 состоит из трех атомов магния Mg_2 и одного атома Ti, тогда как атом H2 окружен четырьмя атомами магния: тремя атомами Mg_2 и одним атомом Mg_1 . Следует отметить, что в родственном гидриде β - MgH_2 атом водорода также сдвинут относительно центра идеального тетраэдра и практически входит в плоскость, образованную тремя атомами магния. Оптимизация структуры гидридов Mg_7MH_{16} и Mg_6MH_{16} ($M = Ti, V, Nb$), выполненная в [11], показала, что при образовании этих гидридов атом переходного металла притягивает атом H1, вследствие чего тот выходит из плоскости. Влияние вакансии магния на атом H2 противоположно: она вдавливает атом водорода в плоскость, что приводит к длинам связи $Mg-H_2$, близким в β - MgH_2 .

В настоящей работе мы исследовали гидриды, в которых позиция $4b$ полностью занята атомом $M = Al$ или Zn.

3. Метод расчета

Электронная структура комплексных гидридов магния была рассчитана в рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (fill-potential linearized augmented plane waves — FLAPW) с обобщенной градиентной аппроксимацией с использованием обменно-корреляционного потенциала Perdew–Burke–Ernzerhof [14]. Расчеты были выполнены с использованием пакета WIEN2k [15]. Для всех исследуемых соединений радиусы неперекрывающихся muffin-tin-сфер были выбраны 2.3 а.е. для Mg, 2.2 а.е. для Ti, Zn, Al и 1.1 а.е. для H. Интегрирование выполнялось с использованием 1000 k точек в неприводимой зоне Бриллюэна. Для всех соединений была проведена оптимизация структурных параметров (параметр ГЦК-решетки и позиции атомов водорода) из условия минимизации полной энергии системы с точностью $\Delta E = 0.1 \text{ mRy}$.

Для оптимизации параметра ГЦК-решетки была рассчитана полная энергия E_{tot} в зависимости от объема элементарной ячейки V . Равновесное значение параметра решетки a_0 определялось из аппроксимации $E_{tot}(V)$

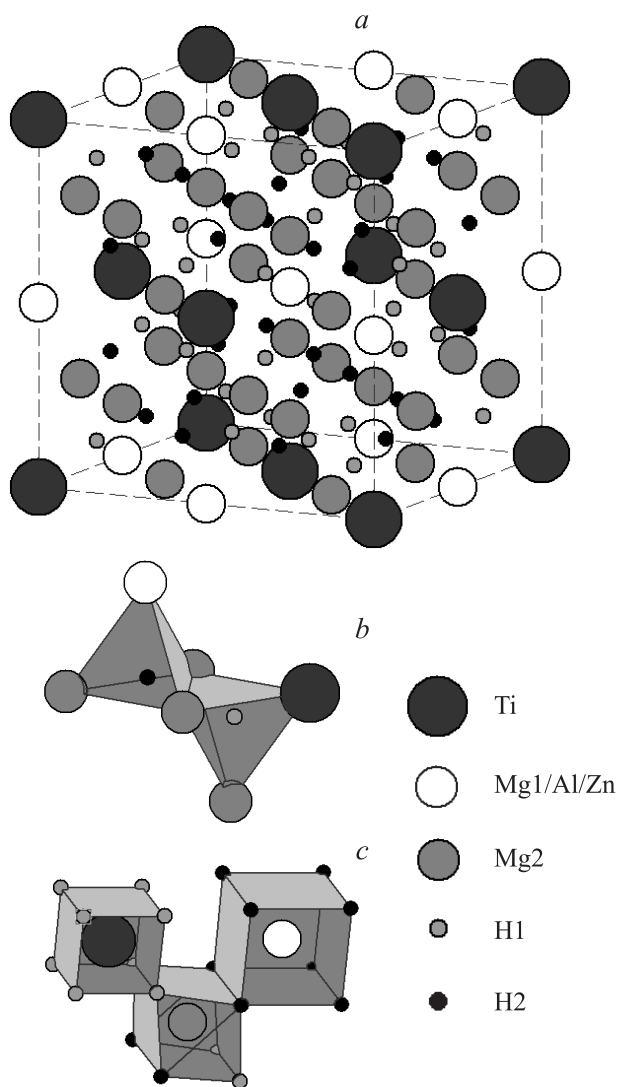


Рис. 1. Элементарная ячейка (a) и ближайшее окружение атомов водорода (b) и металлов (c) в Mg_7TiH_{16} и Mg_6TiMH_{16} .

уравнением состояния [16]. С помощью полученных значений a_0 была выполнена оптимизация позиций атомов водорода H1 и H2.

Известно, что фазовая стабильность соединения определяется свободной энергией Гиббса $\Delta G = \Delta H + PV - TS$, где ΔH – энергия формирования. Вычисления соответствуют внешним условиям $P = 0$, $T = 0$; следовательно, $\Delta G = \Delta H$, т.е. критерием стабильности является ΔH . Для расчета энергии формирования соединений Mg_7Ti и Mg_6TiM и их гидридов применялись выражения, аналогичные использованным в работе [11],

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_7\text{Ti}) - 7E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ti}), \quad (1)$$

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_6\text{TiM}) - 6E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ti}) - E_{\text{tot}}(\text{M}), \quad (2)$$

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}) - 7E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ti}) - 8E_{\text{tot}}(\text{H}_2), \quad (3)$$

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_6\text{TiMH}_{16}) - 6E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ti}) - E_{\text{tot}}(\text{M}) - 8E_{\text{tot}}(\text{H}_2), \quad (4)$$

где $E_{\text{tot}}(\text{Mg})$, $E_{\text{tot}}(\text{Ti})$, $E_{\text{tot}}(\text{M})$ — полные энергии чистых металлов, $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ — полная энергия молекулы H_2 . Далее были проведены расчеты относительной стабильности ΔE_r гидридов $\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$ и $\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$ в сравнении с $\beta\text{-MgH}_2$

$$\Delta E_r = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_7\text{TiMH}_{16}) - 8E_{\text{tot}}(\beta\text{-MgH}_2) - [E_{\text{tot}}(\text{Ti}) + E_{\text{tot}}(\text{M}) - 2E_{\text{tot}}(\text{Mg})]. \quad (5)$$

Значения полной энергии Zn (ГПУ-решетка) и Al (ГЦК-решетка) для равновесной геометрии были получены равными -3592.217912 и -485.642197 Ry соответственно. Значения E_{tot} для $\beta\text{-MgH}_2$, Mg, Ti и H_2 , рассчитанные нами ранее в рамках аналогичного подхода, приведены в работе [11].

4. Результаты и обсуждение

4.1. Гидриды $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ и $\text{Mg}_6\text{TiMH}_{16}$. Результаты структурной оптимизации, а также значения полной энергии и энергии формирования гидридов $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ и $\text{Mg}_6\text{TiMH}_{16}$ приведены в табл. 1. Замещение атомов магния в позиции $4b$ атомами алюминия или цинка, имеющими меньший атомный радиус ($r_a = 1.60$, 1.43 и 1.38 Å для Mg, Al и Zn соответственно), приводит к уменьшению параметра решетки и большинства длин связей. Относительное положение атома H1 почти не меняется в $\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$. В $\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$ он смещается ближе к атому титана. Для атома H2, ближайшее окружение которого содержит три атома магния и один атом M, замещение Mg на Zn не приводит к смещению атома H2, тогда как в $\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$ он сдвинут ближе к алюминию.

Результаты расчетов энергии формирования ΔH и относительной стабильности ΔE_r исследуемых гидридов,

Таблица 1. Равновесное значение параметра ГЦК-решетки a_0 , позиции атомов водорода x_1 , x_2 и межатомные расстояния для гидридов $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$, $\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$ и $\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$

Параметр	$\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$	$\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$	$\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$
a_0 , Å	9.7068	9.5078	9.4063
x_1	0.1184	0.1189	0.1160
x_2	0.3699	0.3788	0.3706
$d_{\text{H1-Ti}}$, Å	1.991	1.958	1.890
$d_{\text{H1-Mg2}}$, Å	2.141	2.094	2.090
$d_{\text{H2-Mg1(M)}}$, Å	2.187	1.996	2.108
$d_{\text{H2-Mg2}}$, Å	2.075	2.080	2.014
$d_{\text{H1-H1}}$, Å	2.299	2.261	2.182
$d_{\text{H2-H2}}$, Å	3.292	3.646	3.209
$d_{\text{H1-H2}}$, Å	2.447	2.471	2.402

Примечание. Значения рассчитанных параметров для $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ взяты из работы [11].

Таблица 2. Полная энергия E_{tot} , энергия формирования ΔH и относительная стабильность ΔE_r исследуемых соединений (для удобства сравнения с $\beta\text{-MgH}_2$ приведены значения ΔH для $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ и $\text{Mg}_6\text{TiMH}_{16}$, деленные на 8)

Соединение	E_{tot} , Ry	ΔH , kJ/mol	ΔE_r , kJ/mol
$\beta\text{-MgH}_2$	-403.034775	-54.4	0
$\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$	-4531.178024	-44.8	76.5
$\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$	-4616.072827	-31.9	180.1
$\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$	-7722.643580	-31.1	186.6

Примечание. Значения рассчитанных параметров для гидридов $\beta\text{-MgH}_2$ и $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ взяты из работы [11].

выполненных с использованием формул (4) и (5), представлены в табл. 2 совместно со значениями полной энергии. Для сравнения в табл. 1 также приведены результаты наших расчетов, выполненных ранее для гидридов $\beta\text{-MgH}_2$ и $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ [11]. Из приведенных значений видно, что частичное замещение магния алюминием либо цинком приводит к дальнейшему понижению стабильности гидридов.

Для лучшего понимания роли атомов Al и Zn в дальнейшей дестабилизации комплексных гидридов магния была рассчитана плотность состояний (DOS). Профили распределения полных DOS, а также вкладов от отдельных состояний различных атомов для $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$, $\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$ и $\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$ приведены на рис. 2, $a-c$ соответственно. Отметим, что для гидридов Mg-TM-H , где TM — переходной металл, характерно наличие пика DOS на уровне Ферми, обусловленного вкладом от d -электронов атома переходного металла [11,17–19]. Этот пик располагается в центре широкой запрещенной зоны (около 4 eV) MgH_2 [11] и в кристаллическом поле кубической симметрии имеет характер e_g .

Полная плотность состояний для $\text{Mg}_6\text{TiAlH}_{16}$ и $\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$ имеет профиль, весьма схожий с $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$. Для $\text{Mg}_6\text{TiZnH}_{16}$ исключение составляет область между -8 и -6 eV, где появляется интенсивный раздвоенный

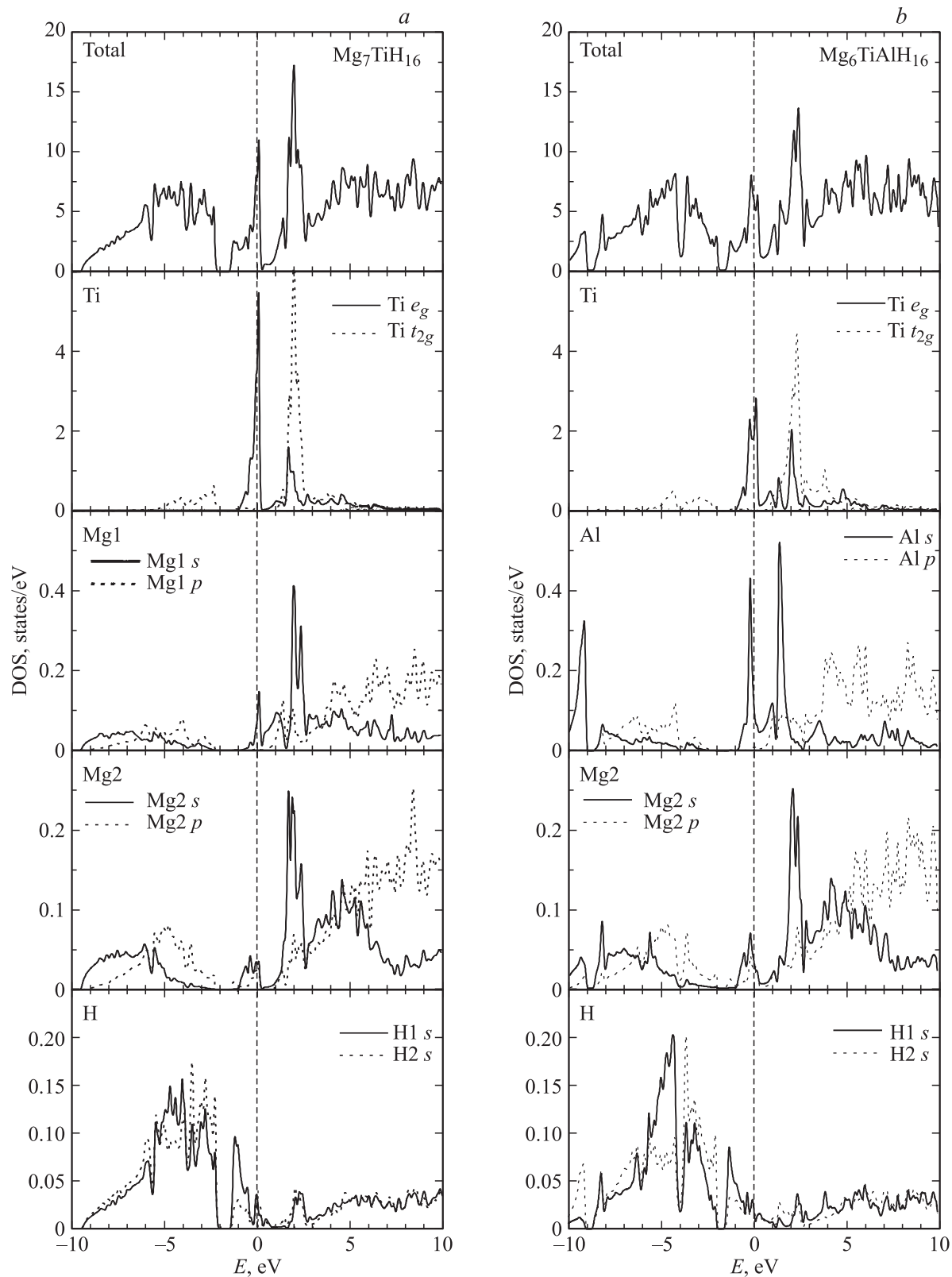


Рис. 2. Рассчитанная плотность состояний в гидридах Mg_7TiH_{16} (a), Mg_6TiAlH_{16} (b) и Mg_6TiZnH_{16} (c).

пик, обусловленный вкладом полностью заполненной d -оболочки цинка. Для атома Ti, который, как и Zn, находится в кубическом окружении, состояния t_{2g} неза-

полнены. Характер гибридизации H1 и Mg2 (s -H и s -, p -Mg) существенно не меняется. Это вполне объяснимо тем, что локальное окружение атома H1 остается прак-

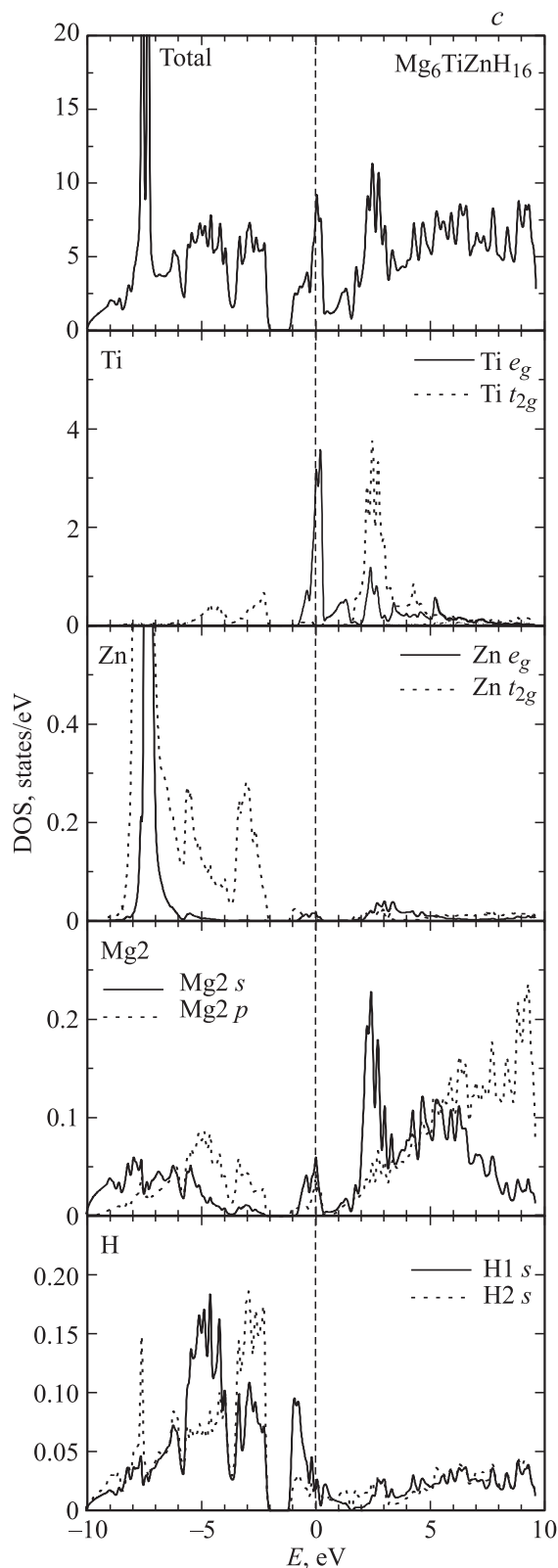


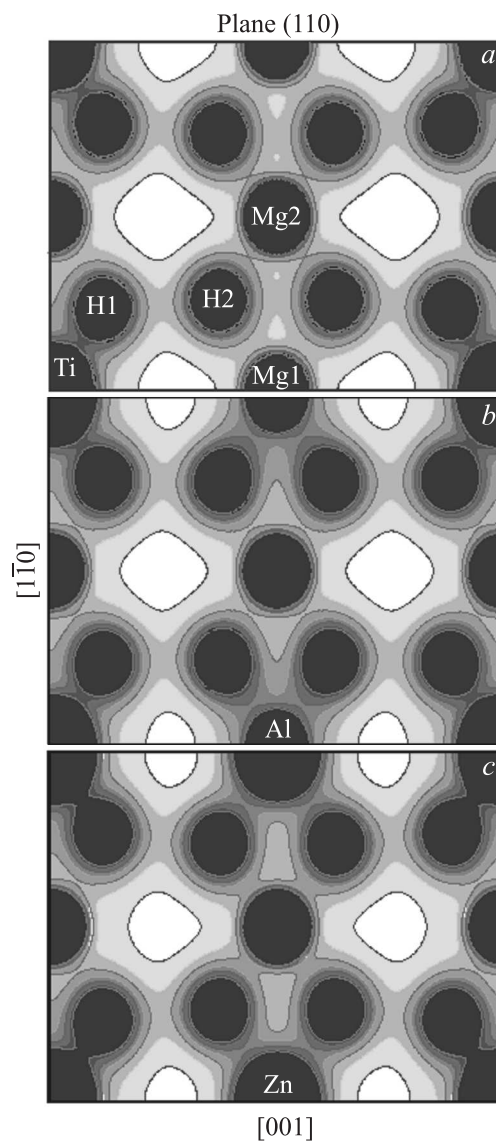
Рис. 2 (продолжение).

тически неизменным. Замещение же одного из четырех атомов магния, составляющих ближайшее окружение атома H2, атомом цинка приводит, с одной стороны,

к ослаблению связи H2–Mg2, а с другой — к появлению сильной гибридизации между s -состояниями H2 и t_{2g} -состояниями Zn.

Влияние атома Al на электронную структуру имеет весьма сходный характер, за исключением того, что гибридизация происходит между s -состояниями H2 и s -, p -состояниями Al. При этом формируется новая зона, лежащая ниже -9 eV, что приводит к несколько более высокой стабильности гидрида по сравнению с Mg_6TiZnH_{16} .

Для большей наглядности изменения связи металл–водород при частичном замещении магния на Al или Zn на рис. 3 приведены карты электронной плотности в плоскости (110) для исследуемых в настоящей работе гидридов. Видно, что по сравнению с MgH_2 и Mg_7TiH_{16} происходит дальнейшее ослабление связи водорода с магнием за счет усиления связей Ti–H1 и M–H2.

Рис. 3. Карты электронной плотности гидридов Mg_7TiH_{16} (a), Mg_6TiAlH_{16} (b) и Mg_6TiZnH_{16} (c) в плоскости (110).

4.1. Сплавы Mg_7Ti и Mg_6TiM . Как уже отмечалось, после выхода водорода Mg_7M ($M = Ti, V$ или Nb) распадается, поскольку магний не образует бинарных соединений с перечисленными выше переходными металлами. Алюминий и цинк, напротив, образуют ряд устойчивых бинарных соединений как с магнием, так и с рассматриваемыми переходными металлами. Чтобы выяснить роль Al и Zn в стабилизации бинарного

Таблица 3. Равновесное значение параметра ГЦК-решетки a_0 , полная энергия E_{tot} и энергия формирования ΔH для Mg_7Ti и Mg_6TiM

Соединение	$a_0, \text{\AA}$	E_{tot}, Ry	$\Delta H, \text{kJ/mol}$
Mg_7Ti	8.8794	-4512.251478	9.0
Mg_6TiAl	8.7701	-4597.228109	8.5
Mg_6TiZn	8.7685	-7703.810531	7.4

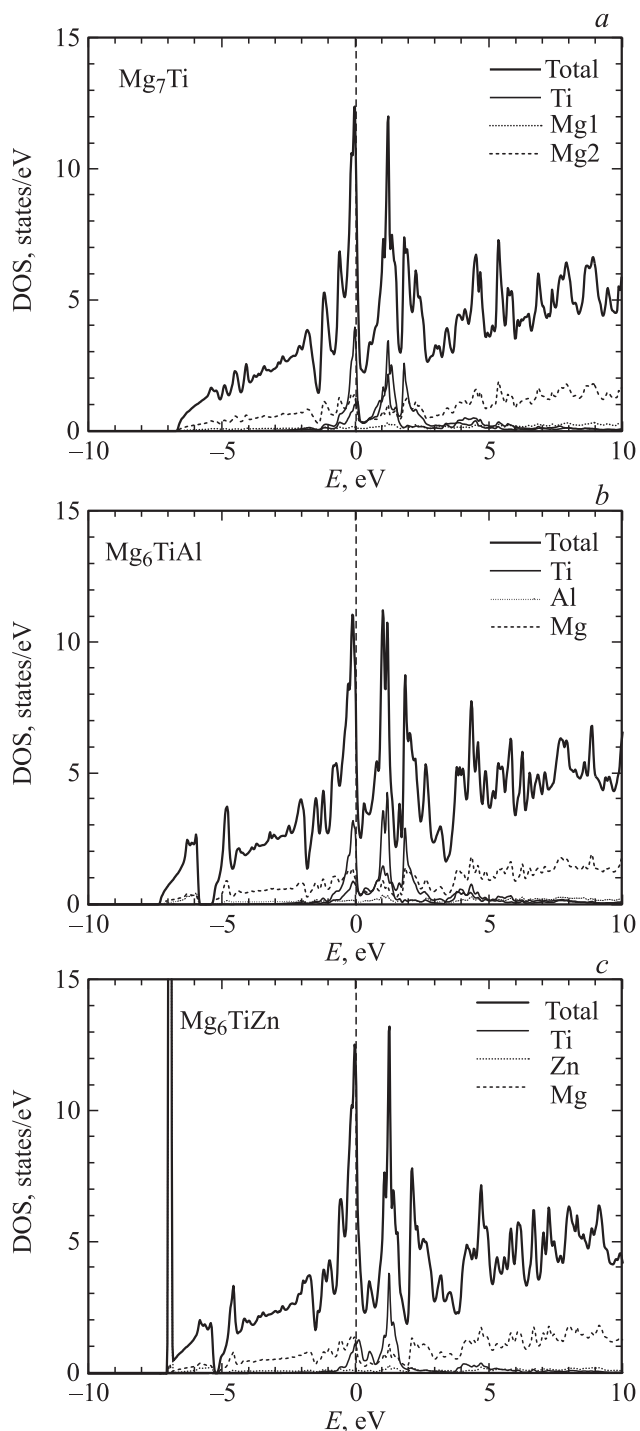


Рис. 4. Рассчитанная плотность состояний в Mg_7Ti (a), Mg_6TiAl (b) и Mg_6TiZn (c).

сплава магния и титана, была выполнена серия расчетов гипотетических интерметаллических соединений Mg_7Ti , Mg_6TiAl и Mg_6TiZn со структурным типом Ca_7Ge .

Прежде всего была выполнена оптимизация геометрии сплавов. При отсутствии атомов водорода единственным параметром, требующим оптимизации, является параметр ГЦК-решетки a_0 . Аналогично расчетам в гидридах были построены зависимости полной энергии сплавов от объема элементарной ячейки и определены равновесные значения a_0 . В табл. 3 приведены равновесные значения параметра ГЦК-решетки, полная энергия и рассчитанная по формулам (1) и (2) энергия формирования гипотетических сплавов Mg_7Ti и Mg_6TiM . Для удобства сравнения с $\beta-MgH_2$ приведены значения ΔH , деленные на 8. Как видно из табл. 3, энергия формирования положительна, что указывает на неустойчивость рассматриваемых соединений.

Тем не менее замещение атома магния атомом алюминия или цинка уменьшает ΔH , т.е. повышает его стабильность (эффект более заметен при замещении Mg1 на Zn). Анализ рассчитанных DOS, представленных на рис. 4, показал, что повышение стабильности вызвано формированием зоны, лежащей в области между -5.5 и -7 eV, обусловленной гибридованными состояниями $s-Al$ и $s-, p-Mg$ для Mg_6TiAl и $s-, d-Zn$ и $s-, p-Mg$ для Mg_6TiZn .

5. Заключение

В результате расчетов методом FLAPW электронной структуры сплавов Mg_7Ti , Mg_6TiAl , Mg_6TiZn со структурным типом Ca_7Ge и их гидридов было получено, что замещение атома магния атомом алюминия или цинка приводит одновременно к понижению стабильности гидрида и повышению стабильности интерметаллического соединения, однако эффект является не слишком выраженным.

В настоящей работе для сохранения симметрии исследуемых соединений предполагалось, что атомы Al или Zn замещают атомы Mg1. В реальных соединениях может происходить частичное замещение атомов магния, занимающих позицию $24d$, т.е. Mg2, что приведет к формированию связи $Ti-M$. Попытка промоделировать такую структуру неизбежно приведет к нарушению симметрии и сделает невозможным оптимизацию структуры в рамках метода FLAPW (в общем случае до 65 независимых параметров). Поэтому для рассмотрения влияния

на стабильность исследуемых гидридов замещения атомов магния, находящихся в ближайшем окружении атома титана, нами планируется выполнить моделирование в рамках кластерного подхода, что позволит избежать описанных выше трудностей.

Тем не менее полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что добавление третьего элемента, такого как Al или Zn, к гидридам бинарных соединений Mg_7MH_{16} и Mg_6MH_{16} ($M = Ti, V, Nb$) позволит улучшить такие характеристики, как температура выхода водорода и обратимость реакции.

Список литературы

- [1] X. Shang, M. Bououdina, Z.X. Guo. *J. Alloys Comp.* **349**, 217 (2003).
- [2] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. *J. Alloys Comp.* **292**, 247 (1999).
- [3] S. Rivoirard, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, D. Vempaire. *J. Alloys Comp.* **356–357**, 622 (2003).
- [4] J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, L. Pontonnier, S. Rivoirard, N. Skryabina, P. Vulliet. *J. Alloys Comp.* **383**, 205 (2004).
- [5] M.Y. Song, J.-L. Bobet, B. Darriet. *J. Alloys Comp.* **340**, 256 (2002).
- [6] D. Kyoï, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **372**, 213 (2004).
- [7] E. Rönnebro, D. Kyoï, A. Kitano, Y. Kitano, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **404–406**, 68 (2005).
- [8] T. Sato, D. Kyoï, E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai, D. Noréus. *J. Alloys Comp.* **417**, 230 (2006).
- [9] D. Kyoï, T. Sato, E. Rönnebro, Y. Tsuji, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **375**, 253 (2004).
- [10] D. Kyoï, N. Kitamura, H. Tanaka, A. Ueda, S. Tanase, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **428**, 628 (2007).
- [11] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2025 (2010).
- [12] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 506 (2002).
- [13] P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, M. Hanfland. *Phys. Rev. B* **73**, 224 102 (2006).
- [14] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz. Computer code WIEN2k. Vienna University of Technology (2000).
- [16] F.D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **30**, 244 (1944).
- [17] Y. Son, Z.X. Son, R. Yang. *Phys. Rev. B* **69**, 094 205 (2004).
- [18] S.V. Halilov, D.J. Singh, M. Gupta, R. Gupta. *Phys. Rev. B* **70**, 195 117 (2004).
- [19] M. Gupta, D.J. Singh, R. Gupta. *Phys. Rev. B* **71**, 092 107 (2005).