

01,10

Водород в палладии: ангармонизм динамики решетки из первых принципов

© М.П. Белов^{1,2}, А.Б. Сыздыкова^{1,3}, Ю.Х. Векилов¹, И.А. Абрикосов²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² Университет Линчепинга, Линчепинг, Швеция

³ Казахский национальный университет им. аль Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: maksपालych@gmail.com, maxim.belov@liu.se

(Поступила в Редакцию 12 августа 2014 г.)

На основе теории функционала электронной плотности и *ab initio* псевдопотенциалов получены потенциалы взаимодействия подрешеток палладия и водорода при различных концентрациях водорода. Показано, что ангармонизм этого взаимодействия зависит от концентрации водорода. Фононный спектр PdH рассчитан как в гармоническом приближении, так и с учетом ангармонических эффектов. Дано описание метода температурно-зависимого эффективного потенциала, позволяющего учитывать эффекты ангармонизма колебания решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ № 14.Y26.31.0005, а также программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. и гранта РФФИ № 13-02-00844. Авторы также благодарны программе SRL (грант N 10-0026) Шведского фонда стратегических Исследований (Swedish foundation for strategic research, SSF).

1. Введение

Исследования системы палладий–водород начались более столетия назад [1], и хотя эта система принадлежит к числу наиболее подробно изученных металл-водородных систем, она продолжает привлекать внимание исследователей и сегодня [2,3]. В первую очередь интерес к этой системе определялся высокой растворимостью и подвижностью водорода в ГЦК-решетке палладия, в которой водород занимает октаэдрические позиции. Затем было обнаружено, что система Pd–H становится сверхпроводящей при концентрации водорода выше $x \sim 0.84$ [4], при этом чистый палладий свойством сверхпроводимости не обладает. Температура сверхпроводящего перехода околостехиометрического PdH составляет $T_C = 8–9$ К и увеличивается до $T_C = 10–11$ К, если заменить водород на более тяжелый дейтерий [5,6], т.е. наблюдается нехарактерный для обычных сверхпроводящих материалов обратный изотопический эффект, который может быть объяснен сильным ангармонизмом колебаний атомов водорода в палладии.

Наиболее прямой экспериментальный метод получения информации о форме потенциала, в котором колеблются атомы водорода, — метод неупругого нейтронного рассеяния. Так, в работах [7,8] наблюдалась сильная анизотропия высокоэнергетической части спектра некогерентного неупругого рассеяния нейтронов на образце околостехиометрического PdH. Это согласуется с предсказаниями теоретических работ [9,10], где форма потенциала, соответствующая колебаниям атомов водорода в

центре зоны Бриллюэна (ЗБ), в гидридах состава PdH и Pd₄H была рассчитана напрямую „из первых принципов“. Рассчитанный потенциал использовался для определения соответствующих энергий возбуждения оптических колебаний в Г-точке как в гармоническом приближении, так и в рамках теории возмущений, где ангармонизм потенциала учитывался поправками до второго порядка, а также при помощи численного решения уравнения Шредингера с этим потенциалом, где ангармонизм был учтен полностью. Результаты работы свидетельствуют о том, что ангармонизм PdH является столь сильным, что ни гармоническое приближение, ни теория возмущений не могут быть применены для адекватного описания этой системы. Отметим, что такая трудность в описании динамики решетки свойственна не всем гидридам. Так, например, в работе [11] было показано, что термодинамические свойства гидридов NiH и CoH могут быть успешно рассчитаны в квазигармоническом приближении с использованием гармонических фононных спектров и плотностей фононных состояний, что лишний раз указывает на необычность свойств системы Pd–H.

Отметим также, что частота колебания водорода в подрешетке палладия зависит от концентрации водорода. Этот факт нашел как экспериментальное [12], так и теоретическое подтверждение [9]. Обычно это объясняется только расширением решетки Pd с увеличением концентрации водорода и, как следствие, ослаблением связи Pd–H, однако экспериментальные или теоретические работы, подтверждающие это предположение, отсутствуют.

Хотя большинство кристаллических твердых тел является практически гармоническими, существуют системы (и PdH одна из таких систем), в которых эффекты ангармонизма доминируют и, следовательно, требуют учета при их теоретическом описании. В последнее время разработан ряд методов учета эффектов ангармонизма. К ним относятся метод самосогласованной *ab initio* динамики решетки (SCAILD) [13], метод самосогласованного гармонического приближения (SCHA) [14] и метод стохастического самосогласованного гармонического приближения (SSCHA) [2,3]. Одним из наиболее перспективных методов для учета эффектов ангармонизма представляется метод температурно-зависимого эффективного потенциала (TDEP), предложенный и развитый в работах [15,16].

Основной целью настоящей работы является изучение применимости методики TDEP для системы Pd–H, где результаты расчета можно сравнить с экспериментом и данными, полученными методом SSCHA в [2,3].

2. Детали расчетов

Все расчеты проведены на основе теории функционала электронной плотности с использованием двух широко известных пакетов программ; Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [17] и Quantum ESPRESSO (QE) [18]. Фононные спектры в гармоническом приближении были получены с помощью возмущенного функционала электронной плотности (DFPT) [19], реализованного в QE. Потенциалы взаимодействия $V(\delta/a)$ (колебательные потенциалы оптических колебаний центра зоны) подрешеток палладия и водорода рассчитаны с использованием VASP при $T = 0$ К. Для этого атом водорода из октаэдрической позиции смещался вдоль высокосимметричных направлений на расстояние δ/a , измеренное в единицах параметра решетки a , и рассчитывалась полная энергия такой конфигурации $E(\delta/a)$, затем из этой энергии вычиталась полная энергия идеального кристалла $E(0)$, когда $\delta/a = 0$: $V(\delta/a) = [E(\delta/a) - E(0)]/N$, где N — число атомов водорода в моделируемой ячейке. Гидриды PdH и Pd₄H моделировались при помощи элементарной ячейки ГЦК-палладия, в которой водород занимал все и четверть всех возможных октаэдрических позиций соответственно, а Pd₃₂H моделировался кубической суперъячейкой $2 \times 2 \times 2$, в которой атом водорода занимал лишь одну октапору. Структуры были срелаксированы по объему для нахождения равновесных параметров решетки, в суперъячейке были также срелаксированы атомные позиции. Для моделирования методом молекулярной динамики (МД) была использована суперъячейка, построенная на базе примитивной ГЦК-ячейки палладия размером $4 \times 4 \times 4$, содержащая 64 атома Pd и 64 атома H. Моделирование проводилось с помощью пакета программ VASP с использованием термостата Ноэ–Гувера [20–22] (при температуре $T = 300$ К), который позволяет получить канонический ансамбль. Использован шаг МД величиной 1 fs, что более чем в 50 раз

меньше периода характерных водородных колебаний в металле (см., например, [8]). Число шагов составило 4500, из них менее тысячи ушло на достижение равновесия; данные для этих шагов не использовались в дальнейшем. Набор позиций атомов на каждом из оставшихся 3500 шагов МД и соответствующие им силы были использованы для определения ангармонического фононного спектра методом TDEP, описание которого дано далее.

Описание взаимодействия электронов с ионами было осуществлено методом PAW (projector augmented wave) [23]. Для учета обмена и корреляции в электронном газе использовано приближение локальной плотности (LDA). При вычислении гармонического фононного спектра для интегрирования по 3Б использована сетка k -точек $18 \times 18 \times 18$; для вычисления колебательных потенциалов PdH и Pd₄H была выбрана сетка $16 \times 16 \times 16$, а для Pd₃₂H — $8 \times 8 \times 8$. В случае молекулярной динамики плотность сетки была уменьшена до $4 \times 4 \times 4$. Во всех расчетах с использованием QE применялось „холодное“ размытие Марзари–Вандербиля [24], а с использованием VASP — Маффесселя–Пакстона [25]. В случае QE использована энергия обрезания плоских волн 70 Ry, а в случае VASP — 325 eV.

Для расчета ангармонического фононного спектра при заданной температуре использован метод TDEP. Опишем суть метода, опираясь на оригинальные работы авторов [15,16]. Сразу оговоримся, что указанный метод позволяет не только получить частоты колебаний атомов при различных температурах, но и построить с учетом ангармонического вклада потенциалы Гиббса и Гельмгольца исследуемых фаз. Этот метод использует в качестве основных входных параметров смещения атомов из положений равновесия и возникающие при этом силы. Такую информацию легче всего получить из молекулярной динамики МД (*ab initio* или с модельными потенциалами), когда на каждом шаге МД мы сохраняем „кадры“ с координатами атомов и действующими на них силами.

В методе TDEP используется модельный гамильтониан, описывающий динамику решетки в гармоническом приближении,

$$\hat{H} = U_0 + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{u}_i \bar{\Phi}_{ij} \mathbf{u}_j, \quad (1)$$

где \mathbf{p}_i и \mathbf{u}_i — векторы импульса и смещения i -го атома соответственно, $\bar{\Phi}$ — матрица силовых констант, а U_0 — параметр модельного гамильтониана, определяемый самосогласованно (см. [16]). Отметим, что он отличается от энергии основного состояния, рассчитанной для равновесного положения атомов при нулевой температуре, обычно используемой в гармоническом или квазигармоническом приближении, из-за температурно-зависимой перенормировки поверхности потенциальной энергии. Теперь следует определить $\bar{\Phi}$ таким образом, чтобы

вектор гармонических сил, действующих на каждый из N_a атомов ячейки в модели (1),

$$\mathbf{F}_t^H = \begin{pmatrix} \mathbf{f}_{t,1}^H \\ \mathbf{f}_{t,2}^H \\ \vdots \\ \mathbf{f}_{t,N_a}^H \end{pmatrix},$$

определяемый неизвестной матрицей $\bar{\Phi}$ и известными смещениями

$$\mathbf{U}_t = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{t,1} \\ \mathbf{u}_{t,2} \\ \vdots \\ \mathbf{u}_{t,N_a} \end{pmatrix},$$

на каждом шаге молекулярной динамики t , отличался как можно меньше от вектора „реальных“ ангармонических сил

$$\mathbf{F}_t^{\text{MD}} = \begin{pmatrix} \mathbf{f}_{t,1}^{\text{MD}} \\ \mathbf{f}_{t,2}^{\text{MD}} \\ \vdots \\ \mathbf{f}_{t,N_a}^{\text{MD}} \end{pmatrix},$$

полученного напрямую из МД. Другими словами, лучшее решение для $\bar{\Phi}$ будет тогда, когда разница упомянутых сил минимальна:

$$\min_{\bar{\Phi}} \Delta \mathbf{F} = \frac{1}{N_t} \sum_{t,i} |\mathbf{f}_{t,i}^{\text{MD}} - \mathbf{f}_{t,i}^H|. \quad (2)$$

В общем случае имеем $9N_a^2$ неизвестных компонент матрицы $\bar{\Phi}$, при этом на каждом шаге МД мы получаем систему $3N_a$ линейных уравнений относительно неизвестных компонент матрицы

$$\mathbf{F}_t^{\text{MD}} \approx \mathbf{F}_t^H = \bar{\Phi} \mathbf{U}_t. \quad (3)$$

Если бы система описывалась модельным гамильтонианом (1) точно, то равенство было бы строгим и, используя $N_t = 3N_a$ шагов МД, мы имели бы определенную систему линейных уравнений. Однако матрица $\bar{\Phi}$, получаемая решением такой системы линейных уравнений не минимизирует (2), поэтому необходимо иметь переопределенную систему, построенную на значительно большем числе шагов МД, которая может быть решена минимизацией квадрата евклидовой нормы невязки

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} |\mathbf{F}_t^{\text{MD}} - \bar{\Phi} \mathbf{U}_t|^2 \\ & = \frac{1}{N_t} \left\| (\mathbf{F}_1^{\text{MD}} \dots \mathbf{F}_{N_t}^{\text{MD}}) - \bar{\Phi} (\mathbf{U}_1 \dots \mathbf{U}_{N_t}) \right\|^2, \end{aligned}$$

что дает решение для $\bar{\Phi}$ методом наименьших квадратов. Известный способ найти такое решение — использование псевдообращения Мура–Пенроуза

$$\bar{\Phi} = (\mathbf{F}_1^{\text{MD}} \dots \mathbf{F}_{N_t}^{\text{MD}}) (\mathbf{U}_1 \dots \mathbf{U}_{N_t})^+. \quad (4)$$

Определенная таким образом матрица силовых констант дает наилучшее гармоническое описание фононного спектра, свободной энергии или других свойств ангармонического кристалла при любой заданной температуре, что существенно расширяет возможности вычислительной физики твердого тела по сравнению с методами теории возмущений и малых смещений.

Отметим, что симметрия кристалла накладывает ограничения на матрицу силовых констант, что позволяет уменьшить количество неизвестных компонент матрицы на порядки, что существенно снижает необходимое количество шагов МД (см. сходимость решения для матрицы силовых констант и свободной энергии кристалла по отношению к числу шагов МД в оригинальных работах авторов [15,16]).

3. Результаты и обсуждение

Как упоминалось выше, в теоретической работе [9] было показано, что частота колебания атомов водорода в гидриде палладия зависит от концентрации водорода. При этом возникает смежный вопрос о влиянии концентрации водорода на степень ангармоничности гидрида, который не был исследован. Кроме того, на наш взгляд, упомянутая работа не лишена недостатков. Например, колебательные потенциалы были рассчитаны до энергий, значительно превышающих энергии основного и первого возбужденного состояний осциллятора, в ущерб точности аппроксимации потенциала по расчетным точкам при малых смещениях и энергиях. Более аккуратные вычисления потенциалов были проведены в [26], но только для стехиометрического PdH. Мы также выполнили аккуратные вычисления колебательных потенциалов для расчетных равновесных параметров решеток Pd_nH ($n = 1, 4, 32$) при $T = 0$ К, которые составили 4.035, 3.895 и 3.845 Å соответственно и хорошо согласуются с доступными экспериментальными теоретическими данными [9,10,27–32] (табл. 1). Значения рассчитанных в работе параметров решетки немного ниже экспериментальных, что объясняется использованным приближением локальной плотности для обмена и корреляции.

Таблица 1. Равновесные параметры решетки гидридов Pd_nH ($n = 1, 4, 32$)

Гидрид	Параметр решетки, Å		
	Наст. раб.	Эксперимент	Теория
PdH	4.035 (VASP)	4.09 [27]	4.04 [28]
	4.047 (QE)	(линейная экстраполяция)	4.07 [9,10,29] 4.06 [30]
Pd ₄ H		3.95 [27]	
	3.895	(линейная экстраполяция)	3.94 [9]
Pd ₃₂ H	3.845	3.89 [31,32]	–

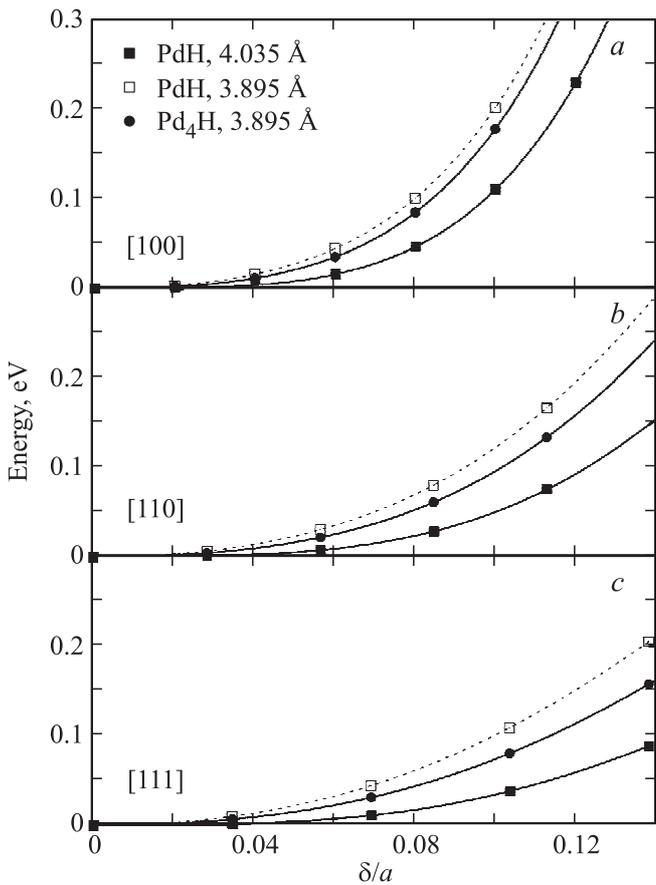


Рис. 1. Потенциал $V(\delta/a)$, соответствующий колебаниям атомов водорода в центре ЗБ, рассчитанный вдоль высокосимметричных направлений [100] (a), [110] (b) и [111] (c) для гидридов PdH и Pd₄H с расчетными равновесными параметрами решетки и для PdH с равновесным параметром решетки Pd₄H. Смещение дано в единицах параметра решетки.

Рассчитанные вдоль высокосимметричных направлений колебательные потенциалы показаны на рис. 1. В PdH при смещении атома водорода на величину $\delta/a < 0.05$ изменения потенциальной энергии практически не происходит, а затем кривые идут резко вверх, особенно хорошо это видно для направления смещения [100]. Ясно, что гармонический член такого потенциала является малым по сравнению с ангармоническими членами, однако его роль возрастает с уменьшением концентрации водорода. Это можно видеть из табл. 2, где при уменьшении концентрации водорода от $x = 1$ (PdH) до $x \approx 0.03$ (Pd₃₂H) коэффициент при квадратичном члене потенциала, рассчитанного вдоль [100], увеличивается более чем в 6 раз, в то время как коэффициенты при высших степенях изменяются значительно медленнее. Аналогичное поведение наблюдается и для других направлений (для экономии места данные не приводим). Таким образом, роль ангармонизма в системе Pd–H увеличивается с увеличением концентрации водорода; следовательно, наибольший интерес для метода TDEP

Таблица 2. Коэффициенты четной степенной функции вида $A(\delta/a)^2 + B(\delta/a)^4 + C(\delta/a)^6 + D(\delta/a)^8$, аппроксимирующей колебательный потенциал водорода вдоль направления [100]

Гидрид	Коэффициент			
	A, eV	B, eV	C, eV	D, eV
PdH	1.0066	946.008	4555.14	98 403.6
Pd ₄ H	5.4656	1193.03	1293.17	179 103.0
Pd ₃₂ H	6.5512	1108.32	1691.77	154 154.8

представляет гидрид эквиатомного состава, поэтому далее мы применяем указанный метод только для PdH.

Мы проверили гипотезу о том, что изменение частоты колебания водорода с изменением его концентрации связано лишь с расширением решетки палладия при наводороживании. Для этого мы дополнительно рассчитали колебательный потенциал PdH с меньшим параметром решетки, который соответствует равновесному параметру Pd₄H. Если бы гипотеза была верна, то такой потенциал должен был бы совпасть с потенциалом равновесного Pd₄H, но он оказался лежащим выше, причем разница превышает точность вычислений уже при $\delta/a > 0.03$. Таким образом, зависимость частоты колебания водорода от концентрации нельзя объяснить лишь изменением длины связи Pd–H, потому что важную роль играет непосредственно сама концентрация, т.е. взаимодействие H–H.

На рис. 2 представлена фоновая дисперсия PdH, рассчитанная методом TDEP при $T = 300$ К и методом DFPT (гармоническое приближение) при $T = 0$ К. К сожалению, экспериментальные данные для полного

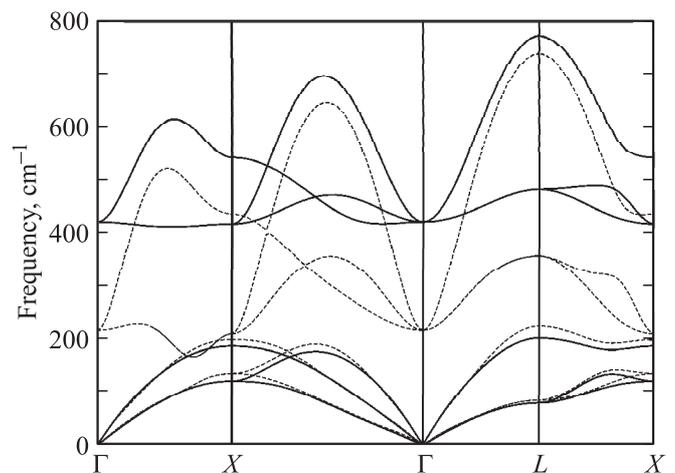


Рис. 2. Фоновая дисперсия B1 PdH, рассчитанная при помощи метода температурно-зависимого эффективного потенциала при $T = 300$ К (сплошные линии), и фоновая дисперсия, полученная в гармоническом приближении при $T = 0$ К методом возмущенного функционала электронной плотности (штриховые линии).

фононного спектра околостехиометрического PdH отсутствуют, но данные по неупругому рассеянию нейтронов на образце PdH_{0.99} при 15 и 200 К дают положение первого основного пика обобщенной колебательной плотности состояний при 451 см⁻¹ [33], что согласуется с более поздней работой [7]. Применение метода Рамановского рассеяния нейтронов на образце PdH_{0.79} при 51 К дает частоту оптических колебаний водорода в центре зоны (Г-точка), равную 472 см⁻¹ [34]. Ясно, что это значение является завышенным для околостехиометрического состава из-за концентрационной зависимости частоты водородных колебаний (рис. 1). Отметим хорошее согласие метода TDER с экспериментальными данными, чего нельзя сказать о гармоническом приближении. При этом метод TDER дает слегка заниженную по сравнению с экспериментом частоту колебаний водорода 422 см⁻¹ в центре зоны, а упомянутый выше метод SSCNA — завышенную (488 см⁻¹). Занижение частоты в методе TDER можно объяснить отсутствием учета нулевых колебаний атомов, когда отсчет энергии колебаний атомов происходит не от нулевого уровня, а от дна потенциальной ямы. Этот недостаток можно устранить путем повышения температуры, при которой происходит моделирование молекулярной динамикой. Другой способ повысить точность вычислений — исключить из рассмотрения при аппроксимации силовых констант такие отклонения атомов водорода (и соответствующие им силы), которые не приводят к повышению энергии больше энергии нулевых колебаний, которую в свою очередь можно оценить из уже проделанного расчета. Кроме того, в МД мы использовали слегка завышенный параметр решетки, равный 4.07 Å, который дает усредненное по времени симуляции давление в системе $P = -14.6$ кбар.

Сравнивая оптические части гармонического спектра и спектра TDER, интересно отметить, что наибольшая рассогласованность наблюдается для ветвей поперечных мод колебаний во всей ЗБ, в то время как ветви продольных мод колебаний наиболее сильно рассогласованы в центре зоны и довольно близки друг другу на границе ЗБ в точке L . Таким образом, в кристалле PdH существуют оптические фононы, которые в разной степени являются ангармоническими, а следовательно, имеют различное время жизни и длину свободного пробега. Точка L соответствует распространению продольных колебаний водородной подрешетки вдоль кристаллографического направления [111]. Напомним, что при смещении атома водорода вдоль этого направления он наиболее слабо взаимодействует с подрешеткой палладия (рис. 1), при этом частота в точке L оказывается максимальной и лучше всего описывается в гармоническом приближении. С учетом этого можно сделать вывод, что за ангармонизм в PdH в большей степени отвечает взаимодействие металл–водород, в то время как водородная подрешетка является более гармонической. Этот же вывод следует и из того факта, что в центре зоны оптические колебания, при которых расстояния между

атомами водорода не изменяются, плохо описываются в гармоническом приближении, а при приближении к границе зоны в точке L наиболее сильно искажается водородная подрешетка, т.е. расстояния Н–Н изменяются наиболее сильно, и такие колебания гораздо лучше описываются в гармоническом приближении.

4. Заключение

С использованием численных методов, основанных на теории функционала электронной плотности, вновь рассмотрена система Pd–H с различной концентрацией водорода в ней. Показано, что ангармонические взаимодействия в системе возрастают с увеличением концентрации водорода, при этом наиболее ангармоничным образом изменяется энергия системы при изменении межатомных расстояний металл–водород при неизменных расстояниях водород–водород, в то же время продольные колебания водородной подрешетки гораздо лучше описываются в гармоническом приближении.

Описана методика температурно-зависимого эффективного потенциала для учета ангармонических взаимодействий в твердых телах, при помощи которой решена задача о динамике решетки сильно ангармонического гидрида палладия эквиатомного состава — наиболее ангармонического гидрида системы PdH_{*x*} ($x \leq 1$). Результаты хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными.

Список литературы

- [1] T. Graham. Phil. Trans. Roy. Soc. London **156**, 399 (1866).
- [2] I. Errea, M. Calandra, F. Mauri. Phys. Rev. B **89**, 064 302 (2014).
- [3] I. Errea, M. Calandra, F. Mauri. Phys. Rev. Lett. **111**, 177 002 (2013).
- [4] C.A. Macklitt, D.J. Gillespie, A.I. Schindler. J. Phys. Chem. Solids **37**, 379 (1976).
- [5] B. Stritzker, W. Buckel, Z. Phys. **257**, 1 (1972).
- [6] J.E. Schirber, C.J.M. Northrup, Phys. Rev. B **10**, 3818 (1974).
- [7] D.K. Ross, V.E. Antonov, E.L. Bokhenkov, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky, J. Tomkinson. Phys. Rev. B **58**, 2591 (1998).
- [8] A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, V.K. Fedotova, G. Grossec, A.S. Ivanov, F.E. Wagner. Physica B **316–317**, 158 (2002).
- [9] C. Elsässer, K.M. Ho, C.T. Chan, M. Fähnle. Phys. Rev. B **44**, 10 377 (1991).
- [10] C. Elsässer, K.M. Ho, C.T. Chan, M. Fähnle. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 5207 (1992).
- [11] M.P. Belov, E.I. Isaev, Yu.Kh. Vekilov, J. Alloys Comp. **509**, S857 (2011).
- [12] J.J. Rush, J.M. Rowe, D. Richter. Z. Phys. B **55**, 283 (1984).
- [13] P. Souvatzis, O. Eriksson, M.I. Katsnelson, S.P. Rudin. Phys. Rev. Lett. **100**, 095 901 (2008).
- [14] J. Hooton. Phil. Mag. **46**, 422 (1955).
- [15] O. Hellman, I.A. Abrikosov, S.I. Simak. Phys. Rev. B **84**, 180 301 (2011).

- [16] O. Hellman, P. Steneteg, I.A. Abrikosov, S.I. Simak. *Phys. Rev. B* **87**, 104 111 (2013).
- [17] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [18] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, 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, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 395 502 (2009).
- [19] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [20] S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [21] Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103**, 1 (1991).
- [22] D.M. Bylander, L. Kleinman. *Phys. Rev. B* **46**, 13 756 (1992).
- [23] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [24] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3296 (1999).
- [25] M. Methfessel, A.T. Paxton. *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [26] B.M. Klein, R.E. Cohen. *Phys. Rev. B* **45**, 12 405 (1992).
- [27] E. Schirber, B. Morosin. *Phys. Rev. B* **12**, 117 (1975).
- [28] A. Shabaev, D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, N. Bernstein. *Phys. Rev. B* **81**, 184 103 (2010).
- [29] H. Krimmel, L. Schimmele, C. Elsasser, M. Fahnle. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 7679 (1994).
- [30] X.W. Wang, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **40**, 58 22 (1989).
- [31] D.P. Smith. *Hydrogen in metals*. Chicago University Press, Chicago (1948). 366 p.
- [32] C.R. Cupp. *Progr. Met. Phys.* **4**, 105 (1953).
- [33] A. Kolesnikov, I. Natkaniec, V. Antonov, I. Belash, V. Fedotov, J. Krawczyk, J. Mayer, E. Ponyatovsky. *Physica B* **174**, 257 (1991).
- [34] R. Sherman, H.K. Birnbaum, J.A. Holy, M.V. Klein. *Phys. Lett. A* **62**, 353 (1977).