

Плотность и термодинамика водорода, адсорбированного внутри узких углеродных нанотрубок

© А.С. Федоров*, С.Г. Овчинников**,**

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

** Кафедра ЮНЕСКО „Новые материалы и технологии“, Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск, Россия

E-mail: alex99@akadem.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2003 г.)

Предложена модель расчета термодинамических функций и равновесной плотности одномерной цепочки молекул (атомов), адсорбированных внутри узкой нанотрубки. Модель учитывает как взаимодействие внедренных атомов (молекул) между собой, так и их взаимодействие со стенками нанотрубки. При этом в модели учитываются квантово-механические эффекты, приводящие к дискретным уровням энергии частицы и к размазанности ее положения между соседями. При вычислении свободной энергии при ненулевой температуре учитывается вклад фононов и эффект перехода частицы на возбужденные уровни. Модель применена для расчета термодинамики адсорбированных молекул водорода внутри сверхузких одностенных углеродных нанотрубок вида (3,3) и (6,0). Показано, что при действии внешнего давления наблюдается последовательность фазовых переходов первого рода, приводящая к изменению плотности адсорбированных молекул водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП „Интеграция“ (проект Б0017).

Введение

Экспериментальное обнаружение в 1991 г. [1] углеродных нанотрубок открыло новые возможности как для технологии, так и для фундаментальной физики. Нанометровый масштаб и одномерность, присущая таким структурам, обеспечили открытие в них интересных механических, химических и электрических свойств [2]. Одним из интересных свойств углеродных нанотрубок (УНТ) является возможность адсорбирования в них различных атомов или молекул. Огромная удельная площадь поверхности УНТ, достигающая нескольких сотен m^2/g , обеспечивает возможность адсорбирования больших количеств инертных газов, водорода, металлов, воды и т.д. Например, экспериментально показано [3], что УНТ могут поглощать более 3.5% (вес.) водорода, что делает их перспективными аккумуляторами водорода. Там же показано, что экономически оправданным такое применение УНТ в автомобильной индустрии может быть уже при содержании водорода в них $\cong 6.5\%$.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных описанию одномерных цепочечных систем, где частицы не могут перескочить друг через друга (single-file systems) [4–6]. Недавно такие системы с экстремально малым диаметром канала (4–5 Å) были успешно получены с помощью отжига цеолита AlPO_4-5 , содержащего в каналах углеводороды [7,8]. В работах [9,10] была развита квантовая теория молекулярной сепарации, показывающая, что можно эффективно разделять изотопы (особенно водорода) внутри сверхузких каналов при низких температурах за счет разности в квантованных уровнях энергии поперечного движения

изотопов. В других работах, посвященных теоретическому описанию диффузии при продольном движении частиц в этих системах, было показано, что диффузия частиц в них обладает необычными свойствами, например, средний квадрат смещения частицы $\langle z^2 \rangle$ пропорционален квадратному корню из времени наблюдения $t^{1/2}$, а не времени t , как обычно. Такое необычное свойство было убедительно доказано экспериментально [11]. Теоретический анализ цепочечных систем значительно усложняется тем, что положения адсорбированных частиц жестко коррелируют с положениями всех других частиц в системе. Из-за этой трудности аналитические результаты немногочисленны или делаются с помощью различных аппроксимаций. Обычными приближенными методами здесь являются методы Монте-Карло (диффузионный (DMC) или канонический методы), модель одномерного решеточного газа и метод молекулярной динамики (MD method). DMC метод [12] позволяет вычислять термодинамические величины, корреляционные функции и равновесную плотность частиц с использованием квантовой механики на основе вычисления волновой функции системы. Но из-за сложности реализации алгоритма температурные эффекты обычно в нем не учитываются. Канонический метод Монте-Карло [13] позволяет учитывать температурные эффекты, но использует уравнения динамики и межчастичные потенциалы взаимодействия на основе классической механики. При этом квантово-механические эффекты не учитываются. К тому же любые вычисления методом Монте-Карло требуют вычисления большого ($\sim 10^6$) количества конфигураций, что затрудняет расчеты. Модель решеточного газа [6] также использует классические потенци-

алы взаимодействия без учета квантово-механических эффектов. К тому же положения частиц в ней являются дискретными, принадлежащими N эквидистантно расположенным узлам, разделенными потенциальными барьерами высоты E_b . При этом частота перескока на соседний узел вычисляется как $P = P_0 \exp(-E_b/k_B T)$, где предэкспоненциальный множитель P_0 определяется механизмом активации. К сожалению, данная модель является статистической и игнорирует реальные движения молекул адсорбата внутри нанотрубки. К тому же параметр P_0 не может вычисляться в рамках модели и является подгоночным. Метод молекулярной динамики [14,15] (как неэмпирический, так и на основе эмпирических потенциалов взаимодействия атомов или молекул) позволяет вычислять динамику атомов через вычисление сил, действующих на атомы. Фундаментальным ограничением любого MD расчета является то, что атомы трактуются классически, подчиняющимся ньютоновским уравнениям движения, а не законам квантовой механики. Нулевые колебания атомов, квантование уровней энергии и эффект туннелирования в данном методе не учитываются, поэтому любые MD расчеты не могут правильно предсказать даже качественные результаты для движения частицы при низкой температуре, когда кинетическая энергия частицы меньше высоты потенциальных барьеров $E_{\text{kin}} < E_b$. Необходимо также отметить, что уже появились первые работы, частично включающие квантовые эффекты в MD схему расчетов для простых систем [16,17].

1. Построение модели

Цель настоящей работы — теоретическое исследование равновесных свойств одномерной цепочки атомов (молекул), взаимодействующих между собой через парные потенциалы взаимодействия $V(r)$ и взаимодействующих со стенками трубки (потенциал $V_{\text{tube}}(r)$) на основе модели, позволяющей вычислять при различных температурах термодинамические свойства такой системы с учетом квантовых эффектов. При этом все потенциалы взаимодействия определялись из ab initio расчетов. Изучено поведение молекул водорода внутри ультратонких одностенных углеродных нанотрубок вида (3,3) и (6,0) [18] с диаметрами 4.07 и 4.70 Å соответственно. Для проверки предположения о строго одномерном движении молекул адсорбата вдоль оси обеих нанотрубок были проведены молекулярно-динамические расчеты динамики молекулы водорода внутри нанотрубок при различных температурах. Было установлено, что при движении молекулы максимальный угол α между осями молекулы и нанотрубки является малой величиной ($\alpha \cong 5^\circ$ для трубки (3,3) при температуре $T = 200$ К), следовательно, движение адсорбированных частиц можно рассматривать как одномерное.

Основой предложенной модели является решение одномерного уравнения Шредингера для частицы (молекулы водорода), движущейся вдоль оси нанотрубки в суммарном потенциале, создаваемом ее правым ($V(r - R_r)$) и левым ($V(r - R_l)$) соседями (такими же молекулами), а также потенциалом, создаваемом атомами нанотрубки $V_{\text{tube}}(r)$

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m} + V(r)\right)\Psi_i(r) = \varepsilon^i \Psi_i(r), \quad (1)$$

$$V(r) = V(r - R_l) + V(r - R_r) + V_{\text{tube}}(r), \quad (2)$$

где ε^i — энергия частицы в состоянии i . Положения обеих соседей частицы считаются фиксированными. Данное приближение является приближением среднего поля, когда положения частиц-соседей, создающих потенциал, заменяются их средними значениями. При этом вероятность распределения положения самой частицы определяется, исходя из величины $|\Psi_i(r)|^2$. При рассмотрении свойств системы при $T \neq 0$ благодаря тому, что частица может переходить на возбужденные уровни энергии ε^i , средняя энергия частицы рассчитывается из распределения Гиббса

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon^i \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right), \quad Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где Z — статистическая сумма.

Потенциал взаимодействия молекулы со стенками нанотрубки $V_{\text{tube}}(r)$ определялся путем нахождения изменения общей энергии ΔE_{tot} системы, состоящей из нанотрубки и находящихся на ее оси молекул водорода, достаточно удаленных друг от друга, при изменении положения молекул водорода вдоль оси трубы. Максимальная величина потенциала $V_{\text{tube}}(r)$ (в градусах Кельвина) для нанотрубки (6,0) составила $V_{\text{max}} \cong 2300$ К, в то время как $V_{\text{max}} \cong 211$ К для нанотрубки (3,3). Столь большое различие потенциалов объясняется тем, что для трубки (6,0) атомы на одной ее стороне находятся напротив атомов на другой стороне и их воздействие на молекулу водорода складывается синфазно. В трубке (3,3) атомы на обеих сторонах чередуются, что приводит к воздействию на молекулы водорода в противофазе и уменьшению амплитуды потенциала $V_{\text{tube}}(r)$ на порядок. При этом период потенциала $V_{\text{tube}}(r)$ для трубки (6,0) в $\sqrt{3}$ раз больше периода потенциала для трубки (3,3). Аналогично потенциал взаимодействия молекул водорода $V(r - R)$ между собой определялся путем нахождения изменения полной энергии системы, состоящей из нанотрубки и молекул водорода на ее оси при изменении расстояния между молекулами водорода.

Полная энергия системы E_{tot} определялась из ab initio расчетов с помощью пакета VASP [19,20], использующим разложение по плоским волнам и псевдопотенциалы Вандербиля [21] в рамках формализма функционала плотности. Использование базиса плоских волн хорошо подходит для изучения периодических одномерных

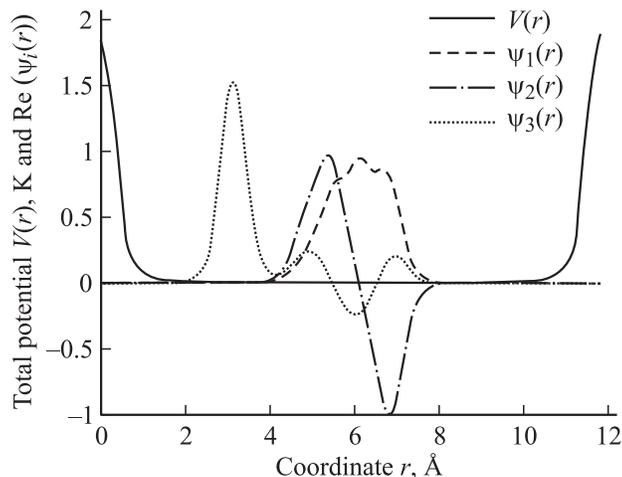


Рис. 1. Потенциал $V(r)$, K и волновые функции $(\psi_i(r))$ для низших состояний $i = \{1, 2, 3\}$ молекулы H_2 для УНТ (3,3).

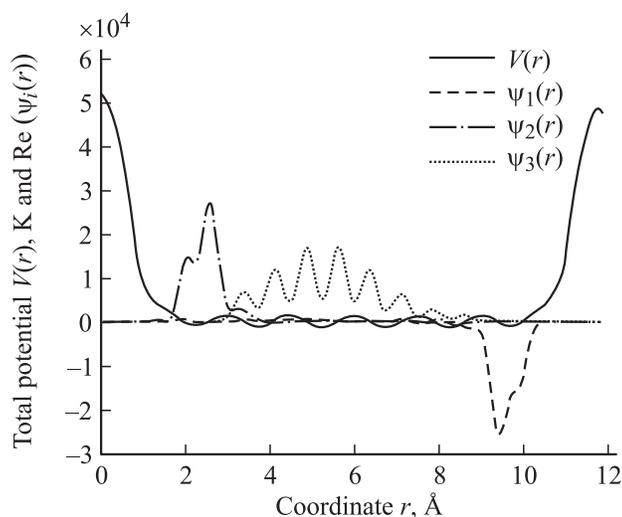


Рис. 2. Потенциал $V(r)$, K и волновые функции $(\psi_i(r))$ для низших состояний $i = \{1, 2, 3\}$ молекулы H_2 для УНТ (6,0).

систем, таких как УНТ. Использование же псевдопотенциалов Вандербилята позволяет значительно уменьшить количество плоских волн, необходимых для расчета. В наших расчетах максимальная кинетическая энергия E_{cut} , определяемая псевдопотенциалом углерода, равнялась 286 eV.

Уравнение Шредингера для молекулы адсорбата решалось с помощью разложения волновой функции по плоским волнам

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mathbf{G}} C_k^i \exp(i\mathbf{G}r). \quad (4)$$

В вычислениях использовались векторы \mathbf{G} с максимальным модулем $\mathbf{G} \leq \mathbf{G}_{max} = 50$ (в величинах $2\pi/a$), где $a = 2 \cdot d$, d — расстояние между адсорбированными частицами.

На рис. 1, 2 показаны суммарные потенциалы, действующие на молекулу водорода внутри нанотрубок (3,3) и (6,0) соответственно. При этом расстояние между частицами выбрано равным 6 Å. Потенциалы складываются из двух частей. Первая часть определяется потенциалом взаимодействия частицы с ее левым и правым соседями (круто растущие кривые суммарного потенциала по краям). Вторая часть определяется потенциалом взаимодействия частицы с атомами трубки (осциллирующее поведение потенциала с относительно малой амплитудой). Также на обоих рисунках приведены соответствующие значения для волновых функций трех низших уровней $\Psi_{1,2,3}(r)$ молекулы водорода. Ясно видны различия в степени локализации молекул, происходящие из-за разной амплитуды потенциала, действующего на частицу со стороны атомов нанотрубки. Внутри трубки (3,3), где этот потенциал слабый, частица локализуется слабо, не коррелируя с положениями минимумов потенциала. Внутри нанотрубки (6,0), где осцилляции потенциала на порядок больше, частица локализуется с преобладанием в минимумах потенциала. Данные различия приводят к тому, что внутри трубки (6,0) средние расстояния между молекулами водорода более чувствительны к приложению внешнего давления, чем для случая трубки (3,3). Приложение внешнего давления заставляет перепрыгивать молекулы из одного локального минимума в другой.

Исследовалась зависимость равновесного расстояния между частицами от внешних параметров: давления p и температуры T . Поскольку при внешних параметрах $\{p, T\} \neq 0$ равновесие системы определяется условием минимума термодинамического потенциала Гиббса $\Phi = \langle U \rangle - TS + PV = G + PV$ (здесь G — свободная энергия, S — энтропия, P — внешнее давление, V — объем системы), для его вычисления необходимо учитывать, кроме внутренней энергии $\langle U \rangle$, еще вклад энтропии S и объемной энергии PV . В свободной энергии G (в расчете на одну молекулу адсорбата) учитывались два вклада: свободная энергия G_1 , связанная со средней энергией частиц $\langle \epsilon \rangle$ (определяемой при фиксированных положениях обеих соседних молекул адсорбата) и энтропией S_1 их распределения по энергетическим уровням, а также вклад в свободную энергию G_{ph} , связанный с отклонением положений этих соседей от равновесия. Такое отклонение соседних молекул от равновесия вызвало изменение уровней энергии центральной молекулы и соответственно, изменение вклада в полную энергию системы. Это изменение энергии при смещении соседей приводило к появлению возвращающей силы, действующей на них, и к появлению вклада G_{ph} в свободную энергию, связанного с фоновыми колебани-

ями цепочки адсорбированных молекул, колеблющихся с частотами ω_i ,

$$G = G_1 + G_{\text{ph}}, \quad G_1 = \langle U \rangle - TS_1, \quad (5)$$

$$S_1 = -k_B \sum_i P_i \ln P_i, \quad P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right), \quad (6)$$

$$G_{\text{ph}} = \langle U \rangle_{\text{ph}} - TS_{\text{ph}} \quad (7)$$

$$= \sum_i \left[\frac{\hbar \omega_i}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right]. \quad (8)$$

Благодаря тому, что между адсорбированными молекулами в модели действуют парные потенциалы взаимодействия, из общей величины внутренней и свободной энергий $\langle U \rangle$, G_1 для устранения двойного учета вычиталась половина потенциальной энергии частицы $1/2 \langle U_{\text{pot}} \rangle = 1/2 \langle E - E_{\text{kin}} \rangle$. Кинетическая энергия частицы в состоянии i рассчитывалась как $E_{\text{kin}}^i = \langle \Psi_i^*(r) | -\frac{\nabla^2}{2m} | \Psi_i(r) \rangle$.

Частоты фононов $\omega_i(r, T)$ вычислялись из дисперсионного уравнения для фононов в одномерной цепочке частиц массой m , находящихся на взаимном расстоянии d и взаимодействующих посредством упругих постоянных $f(r, T)$,

$$\omega_i(r, T) = 2 \left(\frac{f(r, T)}{m} \right)^{1/2} \left| \sin\left(\frac{1}{2} q_i d\right) \right|, \quad (9)$$

$$f(r, T) = \frac{\partial^2 \langle U_{\text{pot}} \rangle(r, T)}{\partial r^2}. \quad (10)$$

Упругие постоянные $f = f(d, T)$ вычислялись для различных температур и межмолекулярных расстояний d путем рассмотрения смещения Δ частицы, находящейся посередине между двумя соседями. При этом уровни энергии ε^i соседей и соответственно их средние энергии $\langle U(r \pm \Delta) \rangle$ и полная энергия системы изменяются во втором порядке по Δ , приводя к возникновению фононных колебаний. Следует отметить, что, хотя в модели используется приближение среднего поля, в котором положения обеих соседей частицы считаются фиксированными, учет в свободной энергии фононного вклада G_{ph} частично устраняет недостатки этого приближения. При этом учитываются возмущения (относительно среднего) положения соседних частиц в гармоническом приближении.

Поскольку уровни энергии частицы ε^i и соответственно свободная энергия в расчете на адсорбированную частицу зависят от фазы r_{phase} периодического потенциала $V_{\text{tube}}(r - r_{\text{phase}})$, действующего на нее со стороны атомов нанотрубы ($\varepsilon^i = \varepsilon^i(r_{\text{phase}})$), необходимо дополнительно усреднять ε^i по Гиббсу по различным фазам r_{phase} . Поскольку фазы r_{phase} потенциала $V_{\text{tube}}(r - r_{\text{phase}})$, действующего на соседние частицы, коррелированы друг с другом, необходимо правильно учитывать эту корреляцию при усреднении. Для этого при каждом среднем

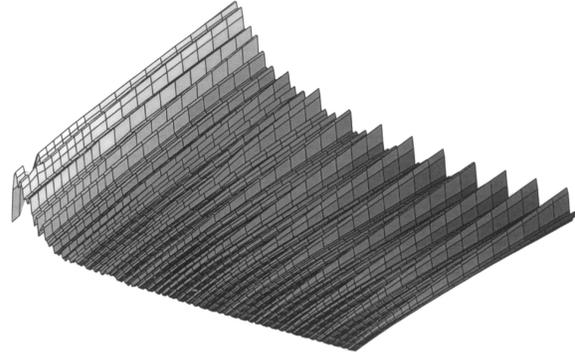


Рис. 3. Зависимость средней свободной энергии Гиббса $\langle G(d, T) \rangle$ молекулы H_2 от температуры T и межчастичного расстояния d внутри УНТ (3,3).

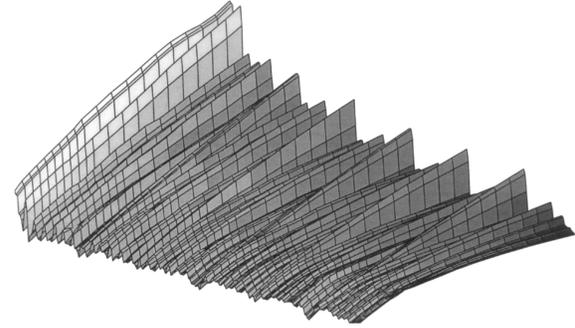


Рис. 4. Зависимость средней свободной энергии Гиббса $\langle G(d, T) \rangle$ молекулы H_2 от температуры T и межчастичного расстояния d внутри УНТ (6,0).

межчастичном расстоянии d выбирался кластер (цепочка соседей) из N частиц так, что фазы потенциала $V_{\text{tube}}(r - r_{\text{phase}})$, действующего на первую и последние частицы в кластере, совпадали (точность соответствовала $1/20$ межатомного расстояния в нанотрубке). Обычно это требовало задания ~ 10 частиц в кластере. Далее положения внутренних частиц i в кластере оптимизировались путем их смещения с целью минимизации общей свободной энергии кластера G_{cl} и вычисления средней свободной энергии частицы $\langle G(d, T) \rangle$,

$$\langle G(d, T) \rangle = 1/N \langle G_{\text{cl}}(T) \rangle, \quad (11)$$

$$G_{\text{cl}}(T, r_{\text{phase}}) = \min_{r_{\text{phase}} i} \left\{ \sum_{i=2}^{N-1} G_i(T, r_{\text{phase}} i) \right\}, \quad (12)$$

$$\langle G_{\text{cl}}(T) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{r_{\text{phase}}} G_{\text{cl}}(T, r_{\text{phase}}) \exp\left(-\frac{G_{\text{cl}}(T, r_{\text{phase}})}{k_B T}\right), \quad (13)$$

$$\tilde{Z} = \sum_{r_{\text{phase}}} \exp\left(-\frac{G_{\text{cl}}(T, r_{\text{phase}})}{k_B T}\right). \quad (14)$$

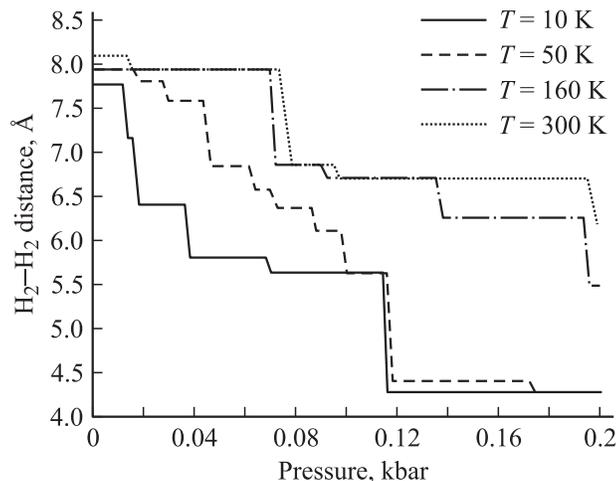


Рис. 5. Зависимость равновесного межмолекулярного H_2-H_2 расстояния $\langle d(P, T) \rangle$ от температуры T и внешнего давления P внутри УНТ (3,3).

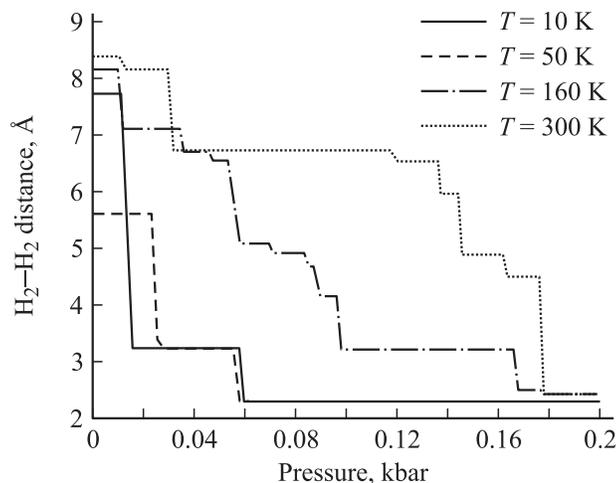


Рис. 6. Зависимость равновесного межмолекулярного H_2-H_2 расстояния $\langle d(P, T) \rangle$ от температуры T и внешнего давления P внутри УНТ (6,0).

Эти энергии $\langle G(d, T) \rangle$ для молекул водорода внутри обеих нанотрубок приведены на рис. 3 и 4. Следует отметить, что для определенных межчастичных расстояний l , где силовые постоянные $f(l, T)$ были отрицательны, вклад фононов в свободную энергию обращался в нуль, приводя к осцилляциям свободной энергии на этих рисунках.

Вычисляя внутреннюю и свободную энергии частиц, а также термодинамический потенциал Гиббса $\Phi = \Phi(P, T)$ при различных температурах и средних межмолекулярных расстояниях d , из условия минимума $\Phi(P, T)$ при каждом внешнем давлении P мы рассчитали равновесные межмолекулярные расстояния $\langle d \rangle = \langle d(P, T) \rangle$, приведенные на рис. 5 и 6 для случая обеих нанотрубок. Видно, что при увеличении внешнего

давления (до 0.2 kbar) и любых температурах (не превосходящих максимальную исследованную температуру $T_{\max} = 300$ K) плотность адсорбированных молекул водорода испытывает серию фазовых переходов. Переходы определяются тем, что при увеличении давления молекулы водорода начинают „перепрыгивать“ из более глубоких минимумов в менее глубокие, так как изменение вклада в Φ от объемной энергии $\Delta(PV)$ при этом становится больше изменения свободной энергии в локальных минимумах. Из рис. 3 и 4 видно, что внутри нанотрубки (6,0) имеется большее число локальных минимумов, чем для случая (3,3). В эти минимумы частица перепрыгивает при увеличении внешнего давления, приводя к большей сжимаемости водорода внутри нанотрубки (6,0) по сравнению с нанотрубкой (3,3).

Данные результаты качественно согласуются с результатами экспериментальной работы [3] (хотя в ней были использованы УНТ существенно большего диаметра). Например, в [3] при $T = 290$ K и давлении 0.1 kbar плотность адсорбированного водорода составила $\simeq 0.3\%$ (вес.). В наших расчетах при данном давлении и температуре плотность адсорбированного водорода составила 0.42% (вес.). При этом в [3] плотность адсорбированного водорода росла с ростом приложенного давления существенно нелинейно аналогично нашим результатам.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложен метод расчета термодинамических функций и равновесной плотности одномерной цепочки молекул, адсорбированных внутри нанотрубки. При этом в модели учитываются как взаимодействия внедренных молекул между собой (в рамках приближения среднего поля), так и их взаимодействие со стенками нанотрубки. При расчете всех взаимодействий используются данные, полученные из *ab initio* расчетов методом псевдопотенциала в рамках формализма функционала плотности. Модель является квантово-механической, поэтому в ней корректно учитываются эффекты, приводящие к дискретным уровням энергии частицы и к эффектам перехода частицы на возбужденные уровни. При вычислении свободной энергии при ненулевой температуре учитывается вклад фононов. Данный вклад позволяет улучшить приближение среднего поля и частично учесть вклад колебаний положений частиц относительно их средних значений в гармоническом приближении. Метод может быть легко обобщен для расчетов адсорбции в более сложных системах (на квазидвумерных и двумерных поверхностях). При применении метода для расчета адсорбции молекул водорода внутри УНТ вида (3,3) и (6,0) показано, что под давлением в них наблюдается последовательность фазовых переходов первого рода, приводящая к скачкообразному изменению плотности адсорбированного водорода.

Список литературы

- [1] S. Ijima. Nature **354**, 56 (1991).
- [2] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen. Rep. Prog. Phys. **60**, 1025 (1997).
- [3] H. Zhu, A. Cao, X. Li et al. Applied Surface Science **178**, 50 (2001).
- [4] C. Rödenbeck, J. Kärger, K. Hahn. Phys. Rev. E **55**, 5, 5697 (1997).
- [5] A.J. Ramirez-Pastor, T.P. Eggarter, V.D. Pereyra, J.L. Riccardo. Phys. Rev. B **59**, 16, 11 027 (1999).
- [6] M. Hodak, L.A. Girifalco. Phys. Rev. B **64**, 035 407 (2001).
- [7] N. Wang, Z.K. Tang, C.D. Li, J.S. Chen. Nature **408**, 50 (2000).
- [8] L.M. Peng, Z.L. Zhang, Z.Q. Xue, Q.D. Wu, Z.N. Gu, D.G. Pettifor. Phys. Rev. Lett. **85**, 15, 3249 (2000).
- [9] J.J.M. Beenakker, V.D. Borman, S.Yu. Krylov. Chem. Phys. Lett. **232**, 4, 379 (1995).
- [10] Q. Wang, S.R. Challa, D.S. Sholl, J.K. Johnson. Phys. Rev. Lett. **82**, 5, 956 (1999).
- [11] K. Hahn, J. Karger, V. Kukla. Phys. Rev. Lett. **76**, 15, 2762 (1996).
- [12] M.C. Cordillo, J. Boronat, J. Casulleras. Phys. Rev. B **65**, 014 503 (2001).
- [13] K.A. Williams, P.C. Eklund. Chem. Phys. Lett. **320**, 3, 352 (2000).
- [14] R. Car, M. Parrinello. Phys. Rev. Lett. **55**, 22, 2471 (1985).
- [15] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **49**, 20, 14 251 (1994).
- [16] S. Hammes-Schiffer, J.C. Tully. J. Chem. Phys. **101**, 6, 4657 (1994).
- [17] J.C. Tully. J. Chem. Phys. **93**, 2, 1061 (1990).
- [18] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire. Phys. Rev. B **47**, 9, 5485 (1993).
- [19] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 1, 558 (1993); **49**, 20, 14 251 (1994).
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 16, 11 169 (1996).
- [21] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **41**, 11, 7892 (1990).