

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jana Radaković

**AB INITIO TEORIJSKI PRORAČUN STRUKTURE I
ENERGIJE OSNOVNOG STANJA JEDINJENJA Hf_2Ni**

MASTER RAD

Mentor: Prof. dr Miljenko Perić

Beograd, 2008.

Iskoristila bih ovu priliku da se zahvalim svima bez kojih ovaj rad ne bi bio realizovan.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Miljenku Periću na ukazanoj podršci i razumevanju, kao i na pomoći prilikom nalaženja zaposlenja.

Dr Dragici Stojić i Dr Božidru Cekiću na angažovanju za moje zaposlenje u njihovoj grupi i na odličnim uslovima za rad.

Dr Jeleni Belošević-Čavor i dr Vasilu Koteskom koji su imali dovoljno strpljenja i volje da me upute u teorijske proračune i njihovu primenu.

Sadržaj

1. Uvod.....	3
1.1 Intermetalici bazirani na Hf kao katodni materijali	4
2. Teorijski uvod	5
2.1 Teorija funkcionala gustine.....	5
2.1.1 Hoenberg-Kon - ova teorema.....	6
2.1.2 Kon-Šam - ove jednačine.....	7
2.1.3 Potencijal korelacije-izmene	10
2.1.4 Rešavanje KS jednačina	11
2.1.5 Metod linearizovanih proširenih ravnih talasa	11
3. Rezultati proračuna i njihova analiza.....	13
3.1 Kristalna struktura Hf ₂ Ni.....	13
3.2 Detalji proračuna	13
3.2.1 Optimizacija zapremine	14
3.2.2 Određivanje energije Hf i Ni.....	16
3.2.3 Proračunavanje gustine stanja Hf ₂ Ni	17
3.2.4 Entalpija formiranja i kohezijska energija jedinjenja Hf ₂ Ni.....	20
4. Zaključak.....	22
Literatura.....	23

1. Uvod

U ovom radu je predstavljen ab initio teorijski proračun strukture i elektronskih osobina intermetalnog jedinjenja Hf_2Ni , u cilju njegove potencijalne primene kao katodnog materijala u procesu elektrokatalitičke produkcije vodonika. Konkretno, određivana je stabilnost pomenutog jedinjenja računanjem njegove entalpije formiranja. Račun je vršen u programu WIEN2k baziranom na metodi linearizovanih proširenih ravnih talasa, u okviru teorije funkcionala gustine. Teorijski dobijena vrednost entalpije je upoređena sa semiempirijskom, kao i sa vrednostima prethodno izračunatim za intermetalna jedinjenja Hf_2Fe i Hf_2Co .

1.1 Intermetalici bazirani na Hf kao katodni materijali

Poslednjih nekoliko godina je naglo poraslo interesovanje za razvoj novih izvora energije, naročito onih koji su pristupačni i ekološki prihvatljiviji od fosilnih goriva. Poznato je da vodonik kao gorivo nema efekte na životnu sredinu koji su neizbežni pri upotrebi fosilnih goriva, prvenstveno nema emisije zagađujućih produkata, npr CO₂ ili azotnih oksida, pri reakciji njegovog formiranja. Jedan od načina dobijanja vodonika je elektroliza, metod je vrlo efikasan i prihvatljiv, ali zbog finansijskih poteškoća još uvek nedostupan. Dostupni elektrodni materijali, recimo Pt, koji bi se mogli koristiti u ove elektrolitičke svrhe su prilično skupi i samim tim otežavaju dalji razvoj ove tehnike. Zbog toga je veliki broj novih istraživanja usmeren u pravcu nalaženja novih efikasnih, jeftinijih i dostupnih materijala koji bi zamenili dosadašnje.

Utvrđeno je da veliki broj legura prelaznih elemenata mogu imati adekvatne osobine za upotrebu katodnih materijala u procesima elektrokatalitičkog dobijanja vodonika. Između ostalih to su intermetalici bazirani na Hf (Hf₂Fe, Hf₂Co, Hf₂Ni, Hf₂Rh), [1]. Ovaj tip jedinjenja, formiran od prelaznih d-elemenata, poseduje odgovarajuće termodinamičke i elektronske osobine. Legure se sastoje od takozvanih hipo d elemenata, odnosno elemenata sa manje od 5 elektrona u d ljusci (Hf, Zr, Ti) i hiper d elemenata, više od 5 elektrona (Fe, Co, Ni). Ovakav tip legura ima izuzetno čvrste veze, odnosno jedinjenja su termodinamički prilično stabilna. Što je jedinjenje, koje se koristi kao materijal za skladištenje, stabilnije to će njegov hidrid da bude nestabilniji, samim tim će mogućnost otpuštanja vodonika da bude veća, [2]. Na taj način je moguće ustanoviti koje legure bi bile optimalne za skladištenje vodonika.

2. Teorijski uvod

2.1 Teorija funkcionala gustine

Teorija funkcionala gustine (Density functional theory, DFT) naglašava gustinu naelektrisanja kao bitnu fizičku karakteristiku sistema, na osnovu koje se dalje mogu izračunati različite fizičko-hemijske osobine. Proračuni zasnovani na DFT-u vrlo uspešno opisuju strukturne i elektronske osobine velikog broja materijala, počevši od sistema koji broje po nekoliko atoma i molekula do kompleksnih čvrstih i tečnih struktura. Kako su ovi proračuni relativno jednostavni i kompjuterski lako obradivi DFT je postala nezamenljiva pri opisivanju i predviđanju molekularnih i kondenzovanih sistema, [3, 4, 5].

Ako se posmatra sistem od N jezgara, ukupan broj interagujućih čestica je $N + ZN$. Hamiltonijan za ovakav višečesticni sistem je sledeći:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.1.1)$$

pri čemu je masa jezgra u položaju \vec{R}_i jednaka M_i , a elektrona u \vec{r}_j , m_e . Prva dva člana ove jednačine predstavljaju operatore kinetičke energije jezgra, odnosno elektrona, dok preostala tri opisuju Kulonovu interakciju između jezgra i elektrona, interakciju između jezgara i interakciju između elektrona. Ovu jednačinu je nemoguće rešiti egzaktno, tako da je neophodno pribeći aproksimacijama.

Prva aproksimacija koja se uvodi radi pojednostavljivanja ovog problema je *Born-Openhajmerova aproksimacija*. S obzirom na činjenicu da su jezgra znatno teža od elektrona, može da se pretpostavi da su ona fiksirana u svojim položajima. Na taj način se problem pojednostavljuje, jer će tada jedino elektroni učestvovati u ovom višečestičnom problemu. Nakon primene ove aproksimacije ukupan broj interagujućih čestica koje se kreću u spoljašnjem potencijalu, poteklom od jezgra, je NZ . To znači da je prvi član u jednačini (2.1.1) jednak nuli, jezgra se više ne kreću. Takođe, pretposlednji član je sveden na konstantu i ukupan izraz je sada znatno jednostavniji:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.1.2)$$

Preostala je kinetička energija elektronskog gasa, potencijalna energija usled elektron-elektron interakcije i potencijalna energija elektrona u spoljašnjem polju jezgra.

Iako je problem sada znatno jednostavniji i dalje ga nije lako rešiti. Postoji više metoda da se jednačina (2.1.2) aproksimativno svede na formu koja omogućava njeno rešavanje. U slučaju atoma i malih molekula jedan od najznačajnijih načina za rešavanje ove jednačine je Hartri-Fokov metod. Međutim, za kompleksne, čvrste strukture verovatno najkorišćenija teorija je teorija funkcionala gustine.

DFT opisuje sva svojstva osnovnog stanja višeelektronskog sistema pomoću funkcionala elektronske gustine $\rho(\vec{r})$, za razliku od tradicionalnog HF metoda koji se bazira na opisivanju talasnih funkcija elektrona. Idealni kristal je definisan jediničnom ćelijom, koja može da sadrži i do više stotina atoma, i periodično se ponavlja u prostoru. Osobine kristala se mogu opisati ako su poznate karakteristike jedinične ćelije. Dodatne operacije simetrije, inverzija, rotacije, ogledalske ravni, itd, ostavljaju kristal invarijantnim i prema tome omogućavaju pojednostavljivanje proračuna.

2.1.1 Hoenberg-Kon - ova teorema

Ako se posmatra sistem od N interagujućih elektrona koji se nalaze pod dejstvom spoljašnjeg potencijala jezgra jasno je da datom potencijalu može da odgovara samo jedna gustina naelektrisanja osnovnog stanja. U radu [6] P. Hoenberg i V. Kon su pokazali da tačno određeni spoljašnji potencijal $V_{ext}(\vec{r})$ definiše tačno određenu gustinu naelektrisanja $\rho(\vec{r})$. Dokaz za ovu teoriju je jednostavan i svodi se na *reductio ad absurdum*, [7].

Višeelektronski Hamiltonijan, dat jednačinom (2.1.2), ima osnovno stanje određeno talasnom funkcijom Ψ . Gustina naelektrisanja, $\rho(\vec{r})$, je definisana na sledeći način:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.1.3)$$

Uzmimo u obzir Hamiltonijan koji u sebi sadrži izraz za potencijal $V'_{ext}(\vec{r})$, drugačiji od potencijala u Hamiltonijanu (2.1.2), pri čemu se $V_{ext}(\vec{r})$ i $V'_{ext}(\vec{r})$ razlikuju za više od konstante, i njemu odgovarajuću talasnu funkciju Ψ' . Takođe, pretpostavimo da su gustine naelektrisanja jednake $\rho[V] = \rho'[V']$, tada se dobija sledeća nejednakost:

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.1.4)$$

odnosno,

$$E' < E + \int (V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1.5)$$

Kako su talasne funkcije Ψ i Ψ' različite, odnosno predstavljaju svojstvena stanja različitih Hamiltonijana, tada ova nejednakost mora da ostane nepromenjena. Na osnovu ovoga se zaključuje da dva različita potencijala *ne mogu* da definišu istu gustinu naelektrisanja.

Prva teorema: Postoji jednoznačna korelacija između gustine naelektrisanja osnovnog stanja višeelektronskog sistema (atoma, molekula, kristala) i spoljašnjeg potencijala $V_{ext}(\vec{r})$. Direktna posledica je da očekivana vrednost bilo koje fizičke veličine $\langle \hat{O} \rangle$ predstavlja jedinstven funkcional egzaktno elektronske gustine osnovnog stanja:

$$\langle \Psi | \hat{O}' | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.1.6)$$

Druga teorema: Ako je \hat{O} Hamiltonijan sistema, funkcional energije osnovnog stanja

$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ je dat u sledećem obliku:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.1.7)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1.8)$$

gde je $F_{HK}[\rho]$ Hoenberg-Kon-ov funkcional. Kako on u sebi sadrži kinetičku i potencijanu energiju poteklu isključivo od elektrona u sistemu, ali ne sadrži nikakve karakteristike samog sistema, npr. potencijal jezgra, može se reći da je ovo *univerzalni funkcional* za bilo koji višeelektronski sistem. Ako bi bila poznata veličina elektronske gustine jednačina (2.1.8) bi mogla lako da se reši. Međutim, to je donekle moguće samo uz pomoć Rejli-Riz-ovog varijacionog principa. Od beskonačno velikog broja mogućih gustina, ona koja daje najnižu vrednost energije je upravo gustina naelektrisanja osnovnog stanja koja odgovara datom spoljašnjem potencijalu. Veliki problem takođe predstavlja i sam funkcional $F_{HK}[\rho]$ jer njegov tačan oblik nije poznat!

2.1.2 Kon-Šam - ove jednačine

Praktičnu primenu teorija funkcionala gustine je dobila kada su Kon i Šam preformulisali postojeći problem u nešto prihvatljiviju formu, [8]. Ako se sistem interagujućih elektrona sa određenom gustinom osnovnog stanja zameni sistemom *neinteragujućih* elektrona iste elektronske gustine, tada gustina može da se predstavi na sledeći način:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.1.9)$$

Sumiranje se vrši do $N/2$ ako se prepostavi da su stanja dvostruko okupirana, a da sistem sadrži ukupno N elektrona. Jednoelektronske orbitale, $\phi_i(\vec{r})$, predstavljaju rešenja Šredingerove jednačine, ortonormirane su i nazivaju se *Kon-Šam - ove orbitale*.

Funkcional energije neinteragujućeg elektronskog gasa može da se napiše i na sledeći način:

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.1.10)$$

Prvi član predstavlja kinetičku energiju neinteragujućih elektrona:

$$T_0[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} 2 \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1.11)$$

Sledeći član je Hartrijeva energija koja opisuje elektrostatičku interakciju između oblaka naelektrisanja:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.1.12)$$

Treći član je energija *korelacije-izmene* i sadrži sve što je nepoznato o sistemu. Na osnovu prethodnog odgovarajući Hamiltonijan, takozvani Kon-Šam -ov Hamiltonijan može da se napiše u sledećem obliku:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.1.13)$$

gde je potencijal korelacije-izmene dat kao izvod njegovog funkcionala:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (2.1.14)$$

Jedna od bitnih razlika između HF i KS jednačina je u potencijalima izmene i korelacije-izmene. U slučaju Hartri-Fock-ovih jednačina izmena elektrona se tretira egzaktno, ali se nikako ne uzima u obzir i njihova korelacija, dok Kon-Šam-ove jednačine aproksimativno tretiraju obe pojave. Tradicionalno, korelaciona energija može da se definiše kao razlika između Hartree-Fock-ove i realne energije, međutim, ovo nije u saglasnosti sa realnim slučajevima. Čak ni energija korelacije-izmene nije jednaka sumi HF energije izmene i korelacione energije, ona sadrži još i doprinos razlike između tačne višestestične kinetičke energije $\langle \Psi | T | \Psi \rangle$ i kinetičke energije neinteragujućih elektrona $T_0[\rho(\vec{r})]$. Prema tome, treba uvek imati na umu da je proračun energija metodom teorije funkcionala gustine “dovoljno” tačan, ali ipak aproksimativan.

Sada je moguće formulisati teoremu Kon-a i Šam-a:

Egzaktna elektronska gustina osnovnog stanja N-elektronskog sistema se predstavlja na sledeći način:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \quad (2.1.15)$$

gde su ϕ_i jednočestične talasne funkcije i predstavljaju rešenja Kon-Šam -ovih jednačina:

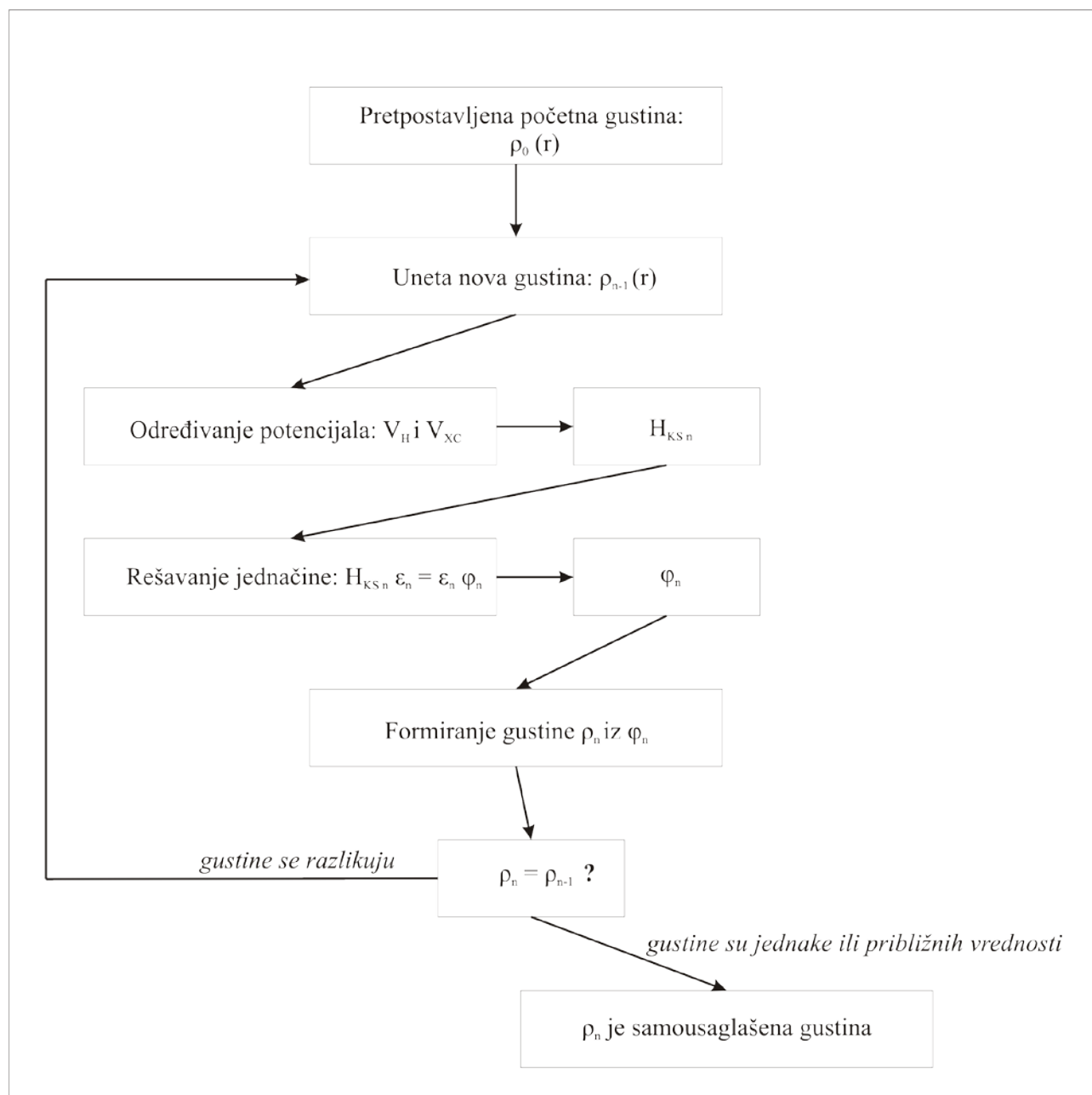
$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.1.16)$$

Sada je nalaženje vrednosti gustine naelekterisanja osnovnog stanja kao i vrednosti njegove energije znatno olakšano! Ceo problem se svodi na rešavanje jednačina sličnih Hartree-Fock-ovim. Bitno je da se naglasi da jednočestične talasne funkcije u ovom slučaju *nisu* talasne funkcije elektrona, one opisuju matematičke kvazičestice, bez direktnog fizičkog značenja. Takođe, ni jednočestične energije *nisu* energije pojedinih elektrona. Fizički smisao može da ima samo gustina ovih kvazičestica!

I Hartree-jev operator i operator korelacije-izmene zavise od gustine naelekterisanja, a sama gustina je zavisna od oblika talasne funkcije. Ovo predstavlja takozvani *samousaglašeni* problem, naime, rešenja jednačine (2.1.16), ϕ_i , određuju izvorni oblik jednačine, odnosno V_H i V_{xc} , a sa druge

strane jednačina ne može da bude ni postavljena ni rešena ako se unapred ne poznaju njena rešenja.

Da bi se izbegao ovaj paradoks pribegava se iterativnom postupku. Prvo se prepostavi početna gustina, ρ_0 i na osnovu nje se konstruiše Hamiltonijan, \mathbf{H}_{KS1} . Reši se svojstveni problem i kao rezultat se dobija set funkcija ϕ_1 iz kojih je sada moguće izračunati gustinu, ρ_1 . Ako se početna i dobijena vrednost gustine previše razlikuju postupak se ponavlja, dobijena vrednost se koristi za formiranje novog Hamiltonijana, \mathbf{H}_{KS2} , koji nadalje daje novu gustinu, ρ_2 . Ceo postupak se ponavlja dok gustina ne iskonvergira do neke unapred zadate vrednosti, odnosno dok razlika između poslednje i preposlednje vrednosti gustine ne postane dovoljno mala, slika 1.



Slika 1: Grafički prikaz n-te iteracije u samousaglašenoj proceduri prilikom rešavanja Hartree-Fock-ovih ili Kohn-Sham-ovih jednačina.

2.1.3 Potencijal korelacije-izmene

Jedina aproksimacija uvedena do sada je Born-Oppenheimer-ova aproksimacija. Međutim, kako nije poznat oblik funkcionala korelacije-izmene, a neophodan je za dalje proračune, uvode se “oblici” potencijala koji omogućavaju dalji rad sa ovim jednačinama.

Aproksimacija široko korišćena je takozvana *aproksimacija lokalne gustine* (Local Density Approximation, LDA). Ona postavlja potencijal u sledeću formu:

$$\mathbf{E}_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.1.17)$$

Ako se posmatra homogen elektronski gas, pri čemu nema interakcije između elektrona, materijal je potpuno izotropan, elektronska gustina može da se smatra konstantnom. Tada je moguće numeričkim putem, npr. Monte Carlo metodom, izračunati energiju korelacije-izmene, ε_{xc} , a ako se nađe dovoljno vrednosti ove energije za različite gustine sistema, moguće je formirati funkcionalnu zavisnost, $\varepsilon_{xc}(\rho)$. Bitno je naglasiti da je energija *funkcija* gustine u ovom slučaju, a ne funkcional. Ova aproksimacija se svodi na to da se sistem podeli na beskonačno male zapremine konstantne gustine. Svaka zapremina doprinosi ukupnoj vrednosti energije onoliko koliko bi to činila identična zapremina materijala ispunjenog homogenim elektronskim gasom iste gustine. Očekivalo bi se da samo u sistemima koji imaju relativno konstantne, slabo varirajuće zapremine primena ovog potencijala može da daje dobre rezultate. Iznenađujuća je činjenica da teorija funkcionala gustine sa aproksimacijom lokalne gustine daje prilično dobre rezultate i za znatno komplikovanije jako nehomogene sisteme. Dobro opisuje strukturne i vibracione osobine čvrstih materija. Ako je pretpostavljena tačna kristalna struktura sistema energija izračunata ovom metodom je najčešće tačna, dužine veza između atoma u molekulu su ispravne, fononske frekvencije takođe.

Aproksimacija lokalne gustine se dobro pokazala u slučajevima kondenzovanih stanja, ali kada su u pitanju atomski i molekulski sistemi neophodne su nove aproksimacije. Takođe, kohezivne energije i jačine veza u molekulima i kristalima nisu najpreciznije, E_c su veće za oko 20%.

Poboljšanje LDA je izvršeno uvođenjem zavisnosti svake zapremine od gustine susednih zapremina, [9]. Energija korelacije-izmene ne zavisi više samo od lokalne gustine već i od gradijenta gustine:

$$\mathbf{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1.18)$$

Na osnovu ovoga ova aproksimacija je nazvana *aproksimacija generalizovanog gradijenta* (Generalized Gradient Approximation, GGA). Vrednosti izračunatih atomskih energija i energija veze su znatno bolje ako se koristi GGA, a vreme utrošeno na proračun je neznatno duže.

3.2.1 Rešavanje KS jednačina

U oba slučaja, HF i DFT, postojaće beskonačan broj jednoelektronskih jednačina sledećeg tipa:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2.1.19)$$

Izraz u zagradi je jednočestični Hamiltonijan, \hat{H}_{sp} , a ϕ_m matematičke, kvazičestične orbitale. Još jedna od sličnosti između HF i DFT-a je u načinu rešavanja jednačina. Rešavanje se svodi na određivanje koeficijenata c_p^m potrebnih za izražavanje ϕ_m u datom bazu ϕ_p^b :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (2.1.20)$$

Tražena funkcija ϕ_m pripada funkcionalnom prostoru beskonačnih dimenzija, odnosno $P \rightarrow \infty$. U praksi se koristi ograničen set bazisnih funkcija, koji ne može egzaktno da opiše ϕ_m . Prema tome, bitno je naći takav bazis koji može što je približnije moguće da opiše datu funkciju. Naravno, što je bazis veći funkcija ϕ_m će biti bolje opisana, međutim ne treba uzimati preveliki bazis jer će tada biti nemoguće izvršiti proračun, čak i ako se koriste superkompjuteri današnjice.

2.1.5 Metod linearizovanih proširenih ravnih talasa

Neophodni uslovi koje izabrani bazis mora da zadovoljava su *efikasnost* i *nepriistrasnost*, odnosno bazis mora da bude „dovoljno mali” i ne sme da „predlaže“ rešenje unapred. Ovakav set bazisa su takozvani *linearizovani prošireni ravni talasi* (Linearized Augmented Plane Wave, LAPW).

Ideja na kojoj se zasniva ovaj metod je sledeća. U oblasti daleko od jezgra elektroni su slabije vezani i učestvuju u formiranju hemijskih veza. Ovakvi “slobodni” elektroni se opisuju ravnim talasima. U blizini jezgra elektroni su jako vezani i bolje se opisuju sfernim harmonicima. Na osnovu ovoga prostor može da se подели na dva dela, oblast u blizini jezgra (muffin tin sphere) i ostatak prostora (interstitial region). Unutar sfere bazisne funkcije predstavljaju linearnu kombinaciju rešenja Šredingerove jednačine za sferni potencijal:

$$\phi_{MT}(\vec{r}, \mathbf{E}) = \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, (\vec{k} + \vec{K})} u_l^\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{E}) Y_m^l(\hat{r}) \quad (2.1.21)$$

pri čemu su $Y_m^l(\hat{r})$ sferni harmonici, a $u_l(\mathbf{r}, \mathbf{E}_l)$ rešenja radijalnog dela Šredingerove jednačine za slobodan atom α , za datu energiju \mathbf{E}_l^α :

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{du_l}{dr} \right] + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] u_l = \mathbf{E} u_l \quad (2.1.22)$$

U intersticijalnoj oblasti funkcije koje su rešenje Šredingerove jednačine za konstantan potencijal su ravni talasi:

$$\phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} \quad (2.1.23)$$

Prema tome, prošireni ravni talasi kao bazisne funkcije mogu jednostavnije da se predstave na sledeći način:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, \mathbf{E}) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}}, \vec{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, (\vec{k} + \vec{K})} u_l^\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{E}) Y_m^l(\hat{r}), \vec{r} \in \mathbf{S}_\alpha \end{array} \right\} \quad (2.1.24)$$

Koeficijenti $A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$ su određeni na osnovu graničnih uslova, odnosno uslovom da bazisne funkcije moraju da budu kontinulane između sfere i intersticijalne oblasti.

Ovaj tip bazisnih funkcija je zavisen od energije i može da dovede do nefizičkih rešenja, posebno kada se funkcija unutar sfere brzo menja sa energijom. Radi prvazilaženja ovih ograničenja bazisne funkcije unutar sfere su modifikovane. Umesto standardnog rešenja radijalnog dela Šredingerove jednačine, koristi se razvoj ovih funkcija do na prvi član oko neke fiksne, probne energije E_l^α i tražena funkcija može da se predstavi na sledeći način:

$$\phi_{\bar{K}}^{\bar{k}}(\vec{r}, E) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\bar{k}+\bar{K})\vec{r}}, \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, (\bar{k}+\bar{K})} u_l^\alpha(r, E_0) + B_{lm}^{\alpha, (\bar{k}+\bar{K})} \dot{u}_l^\alpha(r, E_0) Y_m^l(\hat{r}), \vec{r} \in S_\alpha \end{array} \right\} \quad (2.1.25)$$

U ovom slučaju koeficijenti $A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$ i $B_{lm}^{\alpha, (\bar{k}+\bar{K})}$ su određeni uslovom da bazisne funkcije unutar sfere moraju da budu jednake kako u vrednosti tako i u nagibu odgovarajućem ravnom talasu. Sada su bazisne funkcije nezavisne od energije. Pod uslovom da su probne energije dobro izabrane, ovako definisan bazis je dosta dobar.

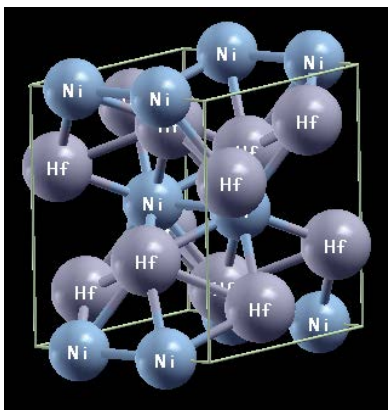
Onog momenta kada su postavljene odgovarajuće bazisne funkcije iterativnom metodom se traži rešenje, $\phi_{\bar{K}}^{\bar{k}}$.

3. Rezultati proračuna i njihova analiza

Ab-initio proračun energije i elektronske strukture je vršen programskim paketom *WIEN2k*, [10] koji se bazira na metodi proširenih ravnih talasa u okviru teorije funkcionala gustine. Ovaj program poseduje alternativan set bazisa, odnosno mogućnost prilagođavanja bazisa konkretnom zadatku. U sledećim odeljcima biće predstavljen način i parametri proračuna, kao i rezultati.

3.1 Kristalna struktura Hf₂Ni

Za postavljanje proračuna potrebno je imati podatke o strukturi jedinjenja, odnosno njegovu grupu simetrije, parametre rešetke i uglove. Ti podaci mogu da se odrede eksperimentalno nekom od metoda za određivanje kristalne strukture. Hf₂Ni je intermetalno jedinjenje kristalne strukture CuAl₂, pripada prostornoj grupi simetrije I4/mcm, D_{4h}^{18} , što je ustanovljeno difrakcijom X zraka. Izgled jedinične ćelije ovog jedinjenja je dobijen XCrySDen programom, [11] i prikazan je na slici 2. Rešetka je zapreminski centrirana tetragonalna (body-centered tetragonal, bct). Eksperimentalno određeni parametri rešetke i unutrašnji parametar su preuzeti iz [12, 13] i iznose $a = b = 6.479 \text{ \AA}$, $c = 5.271 \text{ \AA}$ i $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $\eta = 0.163$.



Slika 2: Kristalna struktura Hf₂Ni

3.2 Detalji proračuna

Efekti korelacije i izmene su tretirani korišćenjem aproksimacije generalizovanog gradijenta (GGA). Radijusi muffin tin (MT) sfera su iznosili 1.217 \AA i 1.137 \AA za Hf i Ni, respektivno. Na ovaj način je omogućeno da radijusi budu dovoljno veliki, a da pri tom ne dolazi do preklapanja atomskih sfera.

Sledeći bitan parametar koji je trebalo definisati je $R_{mt}K_{max}$. Pomenuto je da je broj bazisnih funkcija koji se koriste za opisivanje ϕ_m , jednačina (2.1.20), ograničen. U ovom slučaju ukupan broj ravnih talasa koji se koriste je određen veličinom $R_{mt}K_{max}$, tako što se definiše sfera radijusa

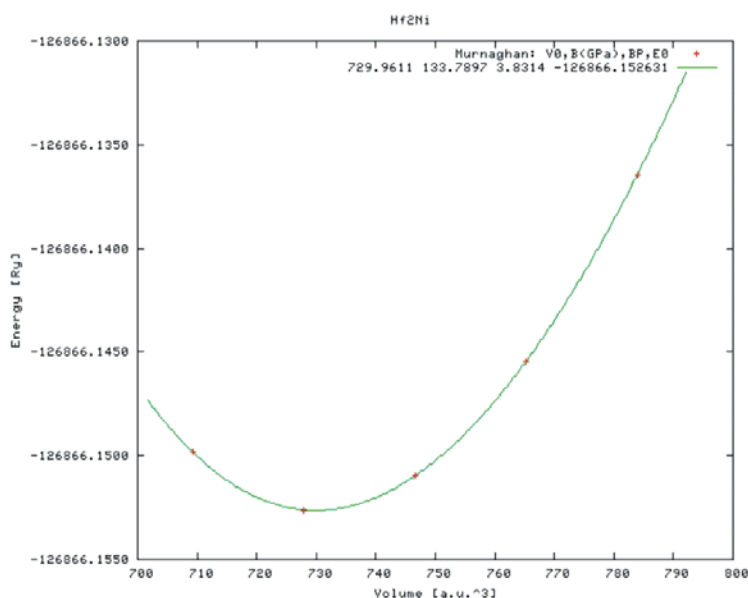
K_{\max} , sa centrom u bazi recipročnog prostora. Svi vektori recipročne rešetke koji se nalaze u okviru ove sfere se uzimaju za bazisne funkcije. Umesto K_{\max} moguće je definisati i energiju slobodnih elektrona koja odgovara ovoj veličini. Ova energija se naziva *energija odsecanja* (cut-off energy) i izražava se na sledeći način:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \quad (3.2.1)$$

Posle provere dobijenih vrednosti energija u zavisnosti od $R_{mt}K_{\max}$, ustanovljeno je da je 8.5 najoptimalnija vrednost za ovaj parametar. Kako je on od izuzetno velike važnosti pri definisanju veličine i kompletnosti seta bazisnih funkcija neophodno je naći odgovarajuću vrednost za dati sistem. Za vrednost energije razdvajanja jezgarnih i valentnih stanja je uzeto -7 Ry. Broj k tačaka, koji predstavlja veličinu bazisa, korišćen u proračunu je iznosio 4000 (15x15x15). Sa ovim parametrima je ustanovljeno da dobijena ukupna energija dobro konvergira i da iznosi -126866.150976 Ry.

3.2.1 Optimizacija zapremine

Nakon što je dobijena prva vrednost energije, bilo je neophodno optimizovati strukturu na ravnotežni položaj. WIEN2k sadrži u sebi poseban program koji vrši optimizaciju zapremine, koja je menjana u intervalu od $\pm 5\%$ oko eksperimentalne vrednosti i izvršena je serija proračuna energije u funkciji od nađenih vrednosti. Rezultat optimizacije je dat na slici 3. Korišćenjem Murnaghan-ove jednačine stanja, [14], izračunata je teorijska vrednost zapremine i ukupne energije.



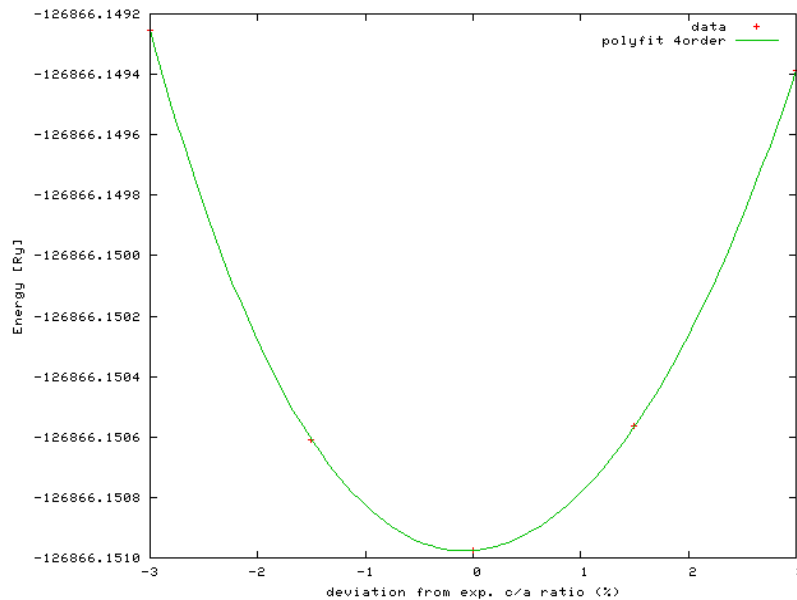
Slika 3: Grafik zavisnosti energije osnovnog stanja Hf₂Ni od zapremine

Vidi se da kriva ima minimum u vrednosti energije od -126866.152631 Ry, odnosno zapremine 729.9611 a.u.³. Procenjena teorijska vrednost zapremine je manja od eksperimentalne za oko 2%, što odgovara konstantama rešetke koje se razlikuju od eksperimentalnih za 0,7%. Teorijske vrednosti parametara rešetke je bilo moguće odrediti nakon izvršene optimizacije c/a, slika 4. Nove

vrednosti konstanti rešetke su proračunati na sledeći način:

$$V = a^2 c$$

$$\frac{c}{a} = \underbrace{const}_{Hf_2Ni} \quad (3.2.1)$$



Slika 4: Grafik zavisnosti energije od odnosa parametara rešetke c/a

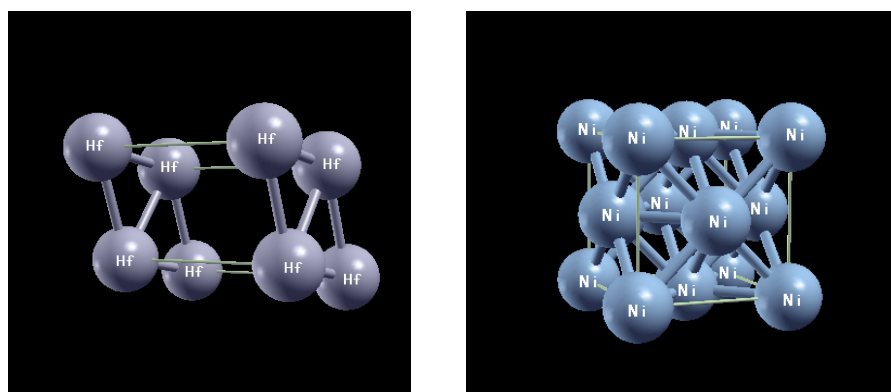
Dobijene vrednosti za strukturne parametre Hf, Ni i Hf₂Ni su predstavljene u tabeli 1.

Tabela 1: Teorijski i eksperimentalno dobijeni strukturni parametri legure Hf₂Ni, Hf i Ni

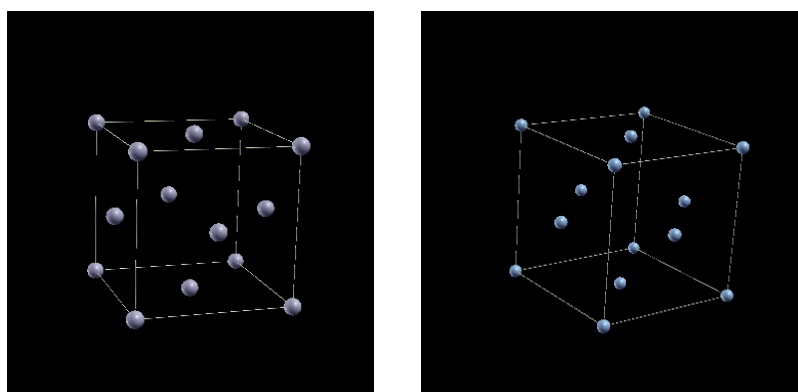
Strukturni parametri Hf ₂ Ni, Hf i Ni			
		Teorijski	Eksperimentalni
bct Hf ₂ Ni	a / Å	6.432	6.479
	c / Å	5.228	5.271
	c/a	0.813	0.813
	V / Å ³	108.169	110.632
hcp Hf	a / Å	3.203	3.195
	c / Å	5.072	5.051
	c/a	1.583	1.581
	V / Å ³	22.563	22.32
fcc Ni	a / Å	3.525	3.524
	V / Å ³	10.953	10.940

Da bi se snizila već izračunata vrednost energije, odnosno da bi račun i kranji rezultati bili što je moguće precizniji, urađen je još jedan proračun, ali sa teorijskim, optimizovanim vrednostima parametara rešetke. U ovom slučaju energija je iznosila -126867.051211 Ry. Za kriterijum konvergencije je u prvim iteracijama uzeto konvergiranje po naelektrisanju do $5 \cdot 10^{-5} C$. Kako sile koje deluju na atom Hf nisu bile minimalne, dodato je još nekoliko iteracija, pri čemu je konvergiranje vršeno po silama dok se nije postigla vrednost od 1 mRy/au. Ovi kriterijumi su pratili ceo proračun.

3.2.2 Određivanje energije Hf i Ni



Slika 5: Jedinične ćelije metalnog Hf i metalnog Ni



Slika 6: Superćelije atomskog Hf i atomskog Ni

Radi proračuna entalpije formiranja i kohezione energije Hf_2Ni bilo je neophodno izračunati energije osnovnog stanja Hf i Ni posebno. Korišćene vrednosti radijusa sfere oba atoma su bili identični kao u prethodnom slučaju, odnosno 1.217 \AA , i 1.137 \AA . $R_{mK_{max}}$ kao i energije razdvajanja jezgarnih i valentnih stanja takođe nisu menjane, međutim broj k tačaka jeste u zavisnosti od slučaja. Metalni Hf je prikazan na slici 5, on pripada $P63/mmc$ prostornoj grupi simetrije (heksagonalno gusto pakovanje, hcp), konstante rešetke iznose 3.195 \AA za a i 5.051 \AA za c, a uglovi su 90^0 , 90^0 i 120^0 . Jedinična ćelija Ni, slika 5, ima površinski centriranu kubnu rešetku (fcc), pripada grupi $Fm3m$, tako da ima samo jedan parametar rešetke, $a = b = c = 3.523 \text{ \AA}$, a uglove po 90^0 . Za obradu atomskog Hf i Ni, slika 6, odnosno za proračun kohezionih energija, konstruisana je takozvana superćelija. To je jedinična ćelija jednostavne rešetke, recimo površinski

centrirane, u čijem je jednom čvoru postavljen odgovarajući atom. Rastojanja između čvorova, odnosno atoma, moraju da budu dovoljno velika da bi se simulirao 'usamljen' atom. U tu svrhu, uzeto je da konstante rešetke ove superćelije iznose 30 a.u. Velika jedinična ćelija uslovljava malu recipročnu rešetku, prema tome, za ovaj tip proračuna je bila dovoljna samo jedna k tačka. Dobijene vrednosti energija su predstavljene u tabeli 2.

Tabela 2. Izračunate vrednosti energija za metalni i atomski Hf i Ni

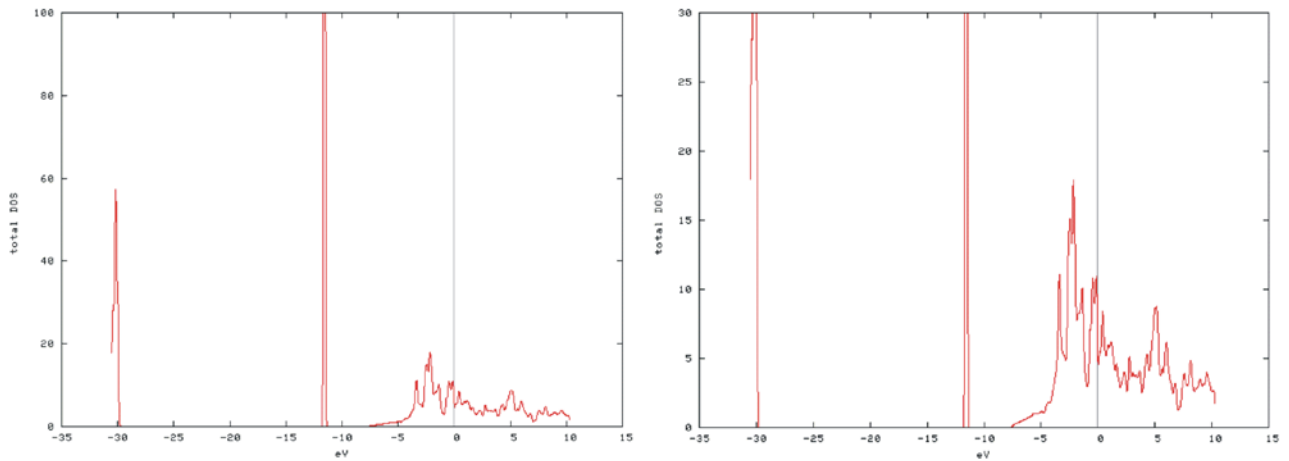
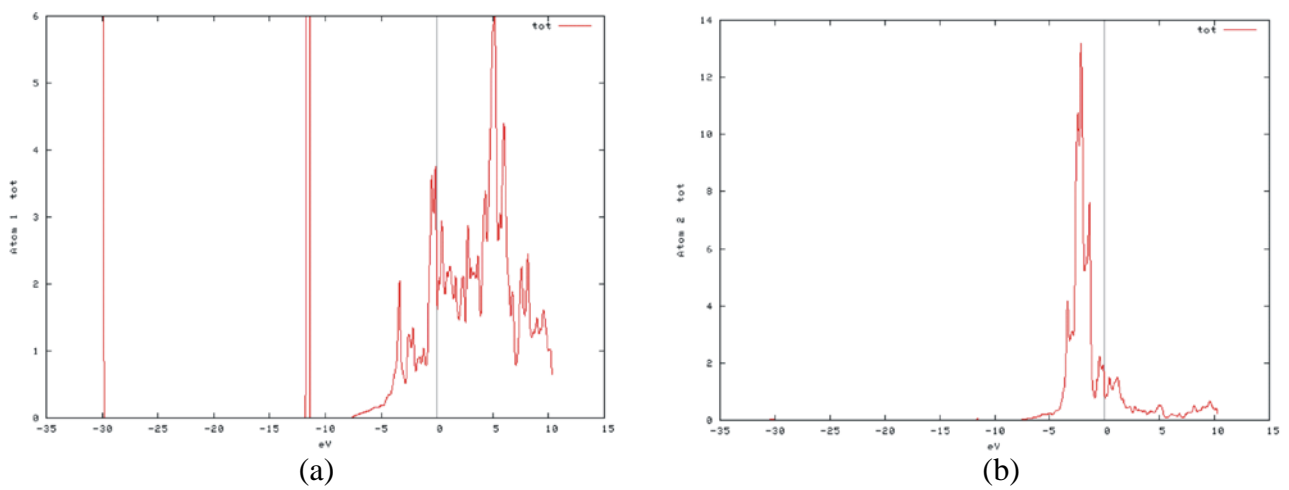
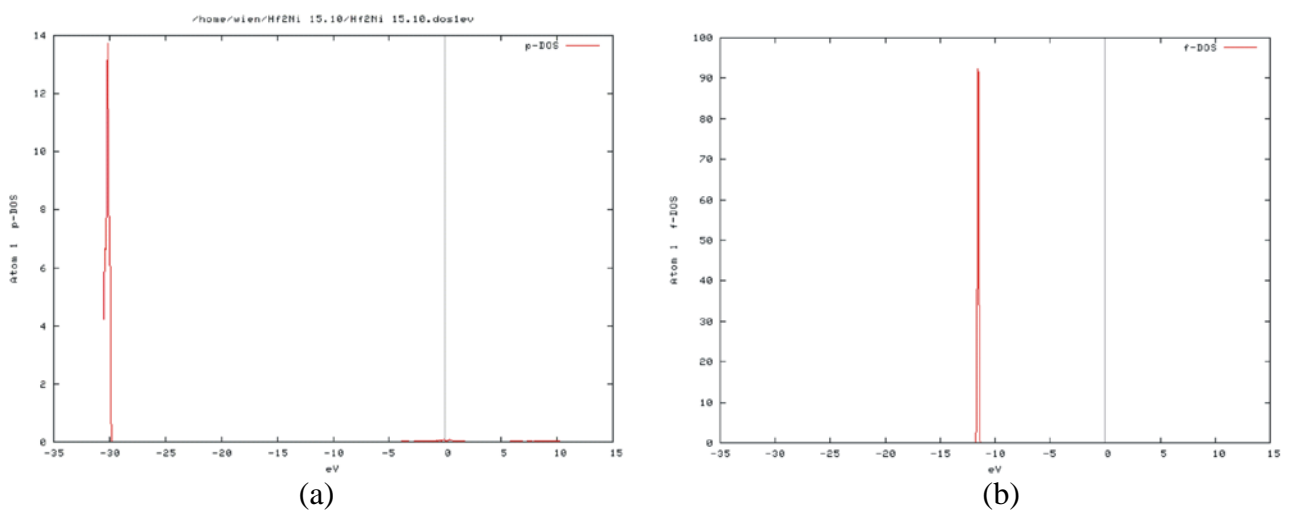
	E / Ry
Hf – metalni	-60391.785058
Ni – metalni	-3041.667260
Hf – atomski	-30195.199221
Ni - atomski	-3041.309989

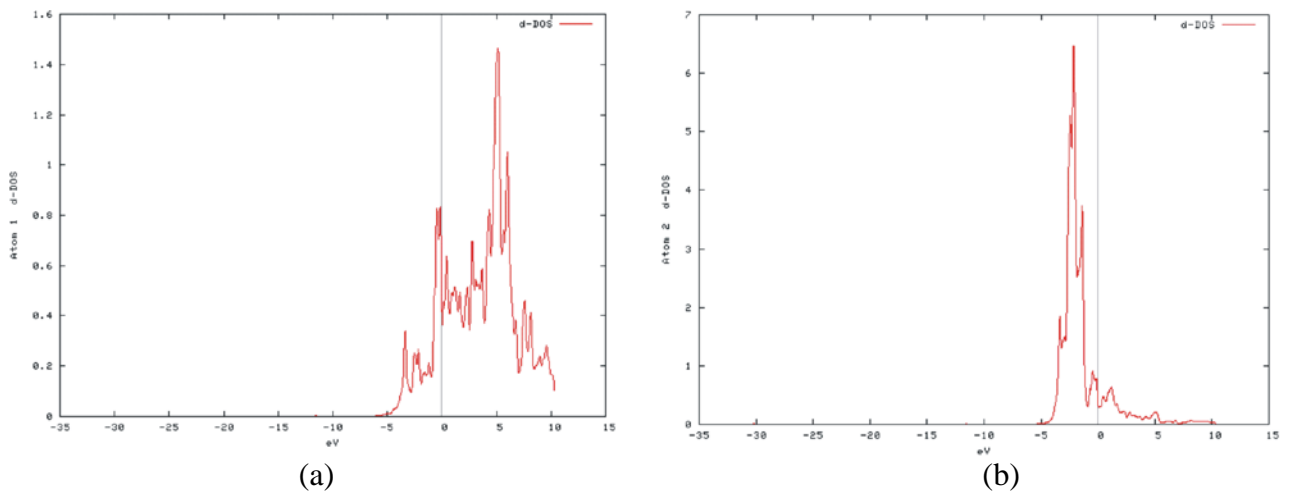
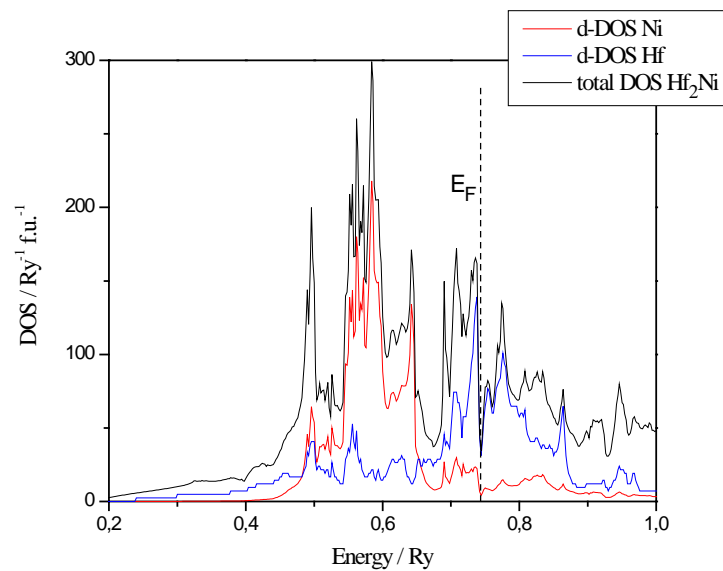
3.2.3 Proračunavanje gustine stanja Hf₂Ni

Jedna od glavnih karakteristika prelaznih metala je delimična popunjenost d orbitala. Većina fizičkih i hemijskih osobina je upravo posledica ove činjenice. Ustanovljeno je da se kod ovih elemenata d nivoi protežu visoko duž provodne zone, čak iza Fermijeveg nivoa. Kako su ovi nivoi relativno uzani, a mogu da prime do 10 elektrona, gustina stanja će biti znatno veća nego kod elemenata čiji je Fermijev nivo okupiran elektronima s ili p orbitala. Koliki uticaj imaju d elektroni u Hf₂Ni leguri može da se zaključi na osnovu grafika gustine stanja.

Wien2k poseduje opciju proračuna i grafičkog predstavljanja gustne stanja u funkciji od energije. U zavisnosti od zadatka moguće je dobiti gustinu stanja celog kristala, MT sfere, intersticijalne oblasti ili pojedinih elektronskih orbitala (s, p, d...). Na slici 7 je predstavljena ukupna gustina stanja za Hf₂Ni kristal u različitim razmerama. Podaci dobijeni u ovom radu pokazuju dosta dobro slaganje sa prethodno izračunatim energijskim gustinama stanja, [15].

Po konvenciji se Fermijev nivo uzima za nulti nivo u eV, odnosno za koordinatni početak. Kako ne postoji prekid oko Fermijeveg nivoa, odnosno gustina ima konačnu vrednost, zaključuje se da ova legura ima izražen metalni karakter. Na graficima se vidi velika koncentracija energijskih nivoa oko Fermijeveg nivoa, kao i dva oštra pika na -30 eV i -11.5 eV. Da bi se ustanovilo odakle potiču ovi pikovi izvršen je proračun gustine stanja atoma Hf i Ni u leguri i određenih energijskih nivoa, slika 8. Na grafiku zavisnosti gustine stanja Hf u leguri takođe mogu da se uoče pomenuti pikovi, tako da je opravdano pretpostaviti da potiču od energijskih nivoa ovog elementa. Konkretno, oštar i uzan pik na -11.5 eV koji se primećuje na slici 9b, prema tome pripisuje se 4f stanjima Hf. Na istoj slici 9a su predstavljena 5p stanja Hf, koja upravo odgovaraju piku na -30 eV sa grafika ukupne raspodele gustine stanja. Posebno su interesantna d stanja prikazana na slici 10. Poređenjem gustine ovih stanja i kod Hf i kod Ni sa gustinom stanja ovih atoma u leguri primećuje se da je raspodela oko Fermijeveg nivoa za oba atoma skoro identična. Prema tome, zaključuje se da je Fermijev nivo okupiran upravo elektronima iz d nivoa, odnosno da u ukupnoj gustini stanja dominiraju ovi elektroni. Uticaj ovih elektrona može da se uoči i u samoj leguri, što je prikazano na slici 11 gde je izvršeno direktno poređenje ukupne gustine stanja u leguri i gustine d-stanja Hf i Ni. U oblasti -1 eV do -3 eV primećuje se izražen karakter d stanja atoma Ni, dok d stanja Hf dominiraju u oblasti od -1 eV do približno 6 eV. Izračunata je vrednost gustine stanja u Fermijeveg nivou, $N(E_F)$, i iznosi $5.16 \text{ eV}^{-1} \text{ f.u.}^{-1}$.

Slika 7: Grafik zavisnosti ukupne gustine stanja kristala Hf_2Ni od energijeSlika 8: Grafik zavisnosti gustine stanja (a) atoma Hf i (b) atoma Ni u leguri Hf_2Ni Slika 9: Grafik zavisnosti gustine (a) p-stanja, (b) f-stanja atoma Hf od energije u leguri Hf_2Ni

Slika 10: Grafik zavisnosti gustine d-stanja (a) atoma Hf i (b) atoma Ni od energije u leguri Hf_2Ni 

Slika 11: Grafik zavisnosti gustine stanja od energije

3.2.4 Entalpija formiranja i kohezijska energija jedinjenja Hf₂Ni

Stabilnost nekog jedinjenja može da se utvrdi ako je poznata vrednost entalpije formiranja datog sistema. Entalpija formiranja Hf₂Ni se računa na sledeći način:

$$\Delta H_f^{Hf_2Ni} = \frac{E_{tot}^{Hf_2Ni}}{2} - 2E^{Hf} - E^{Ni}$$

pri čemu je $E_{tot}^{Hf_2Ni}$ ukupna energija osnovnog stanja jedinjenja, a E^{Hf} i E^{Ni} energije osnovnih stanja odgovarajućih metala.

Energija potrebna da se formira jedinjenje iz pojedinačnih konstituenata, odnosno atoma, je kohezijska energija. Računa se po sledećoj formuli:

$$E_c = -\frac{E_{tot}^{Hf_2Ni}}{2} + 2E_{atom}^{Hf} + E_{atom}^{Ni}$$

E_{atom}^{Hf} , E_{atom}^{Ni} predstavljaju energije slobodnih atoma Hf, odnosno Ni. U tabeli 3 su predstavljene izračunate i semiempirijski određene vrednosti preuzete iz [16]. Negativna vrednosti entalpije ukazuje na činjenicu da je ova legura termodinamički stabilna. Teorijska vrednost entalpije formiranja Hf₂Ni je istog reda veličine kao i semiempirijska, odstupanje postoji, ali nije značajno. Što se tiče kohezijske energije dobijena vrednost je nešto veća od očekivane. Problem predstavlja nemogućnost poređenja sa eksperimentalnom ili semiempirijskom vrednosti.

Tabela 3: Izračunate vrednosti entalpije i kohezijske energije Hf₂Ni i njihove odgovarajuće semiempirijske vrednosti

	Teorijske vrednosti	Semiempirijske vrednosti
$\Delta H_f^{Hf_2Ni} / \text{KJ/mol}\cdot\text{atom}$	-32.07	-46
$E_c / \text{KJ/mol}\cdot\text{atom}$	$7.87 \cdot 10^2$	-

U radu V. Koteski et al. je analizirana stabilnost Hf₂Fe, Hf₂Co i Hf₂Rh, [17]. Ovaj tip intermetalika pripada grupi Ti₂Ni jedinjenja, koji imaju prostornu grupu simetrije Fd3m. Konkretno, vršeno je poređenje između Hf₂Fe i Hf₂Co, kao predstavnika intermetalika formiranih između 3d-5d prelaznih metala, sa jedne strane i Hf₂Rh, 4d-5d sistema, sa druge strane. Ustanovljeno je da materijali izrađeni od Hf₂Rh pokazuju znatno veću stabilnost od Hf₂Fe i Hf₂Co, odnosno entalpije formiranja i kohezijske energije su niže. Na osnovu ovoga se zaključuje da se kandidati za izradu kvalitetnijih katoda u procesima elektrolize nalaze u skupini 4d-5d legura.

Pomenuto je da je entalpija formiranja legura direktno povezana sa energijom formiranja hidrida i to da ako je legura stabilnija odgovarajući hidrid je nestabilniji, odnosno elektrokatalitička aktivnost je veća [18, 19]. Koliko je opravdano poređenje stabilnosti jedinjenja različitih struktura veliko je pitanje. Interesantno je bilo videti da li se prati trend u ponašanju entalpije i kohezijskih energija Hf₂Ni i Hf₂Fe i Hf₂Co, s obzirom da sva tri jedinjenja pripadaju grupi legura 3d-5d tipa. U tabeli 4 su prikazane izračunate vrednosti entalpije i kohezijske energije Hf₂Fe, Hf₂Co i Hf₂Rh. Očigledno je da entalpije prate trend porasta. Primećuje se da je Hf₂Ni stabilniji od legure Hf₂Fe i Hf₂Co, s tim

što je razlika između Hf_2Ni i Hf_2Co neznatna.

Tabela 4: Izračunate vrednosti entalpije i kohezione energije Hf_2Fe , Hf_2Co i Hf_2Rh

	Hf_2Fe		Hf_2Co		Hf_2Rh	
	Teorijske vrednosti	Semiemp. vrednosti	Teorijske vrednosti	Semiemp. vrednosti	Teorijske vrednosti	Semiemp. vrednosti
$\Delta H_f /$ KJ/mol'atom	-20.26	-23	-31.83	-38	-61.74	-73
$E_c /$ KJ/mol'atom	$59.23 \cdot 10^2$	-	$61.16 \cdot 10^2$	-	$66.4 \cdot 10^2$	-

Pored ove analize i rezultata koji ukazuju na činjenicu da legura Hf_2Ni nije najpogodniji materijal za skladištenje u poređenju sa pomenutim legurama, neophodno je imati u vidu i to da su u pitanju različite strukture. Uslovi koji pod kojima bi se skladištio vodonik ne bi bili identični, tako da je nemoguće eliminisati sve potencijalne probleme.

4. Zaključak

U ovom radu je predstavljena analiza ab initio proračuna Hf_2Ni jedinjenja. Prikazan je način dobijanja teorijskih vrednosti strukturnih parametara, energije osnovnog stanja pomenute legure, njegova entalpija formiranja i koheziona energija. Takođe je izvršena kratka analiza gustine stanja. Proračunate vrednosti kristalnih parametara kako legure tako i pojedinih elemenata se dobro slažu sa eksperimentalnim, odstupanja su u granicama dozvoljenog. Na osnovu proračuna gustine stanja zaključuje se da u ovom jedinjenju elektroni d orbitala igraju značajnu ulogu u formiranju hemijskih veza, što se moglo i očekivati, s obzirom da su u pitanju prelazni metali. Nedostatak prekida gustine stanja oko Fermijevog nivoa se povezuje sa metalnim karakterom Hf_2Ni legure. Negativna vrednost izračunate entalpije formiranja ukazuje na to da je legura termodinamički stabilna i da je opravdana ideja njenog korišćenja u elektrokatalitičkoj proizvodnji vodonika. Pokazano je, takođe, da je Hf_2Ni stabilniji od Hf legura Co i Fe, ali daleko iza Hf_2Rh .

Sledeći bitan korak u proračunima ove vrste bi bio simuliranje površine ovog jedinjenja i račun na njoj. Modelovanje interakcije površine Hf_2Ni i vodonika i računanje entalpije formiranja hidrida, što predstavlja direktnu teorijsku vezu sa eksperimentima.

Literatura:

- [1] D. Stojić, B. Cekić, A. Maksić, M. Marčeta Kaninskia, Š. Miljanić, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 21 – 28
- [2] A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.* 32 (1973) 117.
- [3] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H.Madsen, *Computer Physics Communications* 147 (2002) 71–76
- [4] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002
- [5] J. Belošević-Čavor, *Elektronska struktura, hiperfine interakcije i magnetizam jedinjenja u faznom sistemu Hf-Fe*, Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd, 2005
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136.B 864 (1964)
- [7] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001)
- [8] W. Kohn, K. Sham, *Phys Rev.* 140A (1965) 1133-1138
- [9] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k User's Guide* (Vienna University of Technology, 2001)
- [11] A. Kokalj, *J. Mol. Graph. Model* 17 (1999) 176-179
- [12] M. Manasijević, S. Koički, B. Cekić, and N. Ivanović, *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 9781
- [13] B. Cekić, S. koički, A. Umićević, J. Belošević-Čavor, V. Koteski, V. Ivanovski, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10 (2008) 794-797
- [14] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244
- [15] V. Koteski, N. Ivanović, B. Cekić and Z. Milošević, *Journal of the Physical Society of Japan* 73 (2004) 2158-2163
- [16] A.K. Neissen, A. R. Miedema, *CALPHAD* 7 (1983) 51
- [17] V. Koteski, J. Belošević-Čavor, B. Cekić, D. Stojić, N. Simić A. Umićević, Z. Milošević, *Journal of Alloys and Compounds* 442 (2007) 252-254
- [18] H.T. Takeshita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, N. Takeichi, and N. Kuriyama, *J. Alloys Compd.* 330-332, 517 (2002)
- [19] Y. J. Li, S. E. Kulkova, Q. M. Hu, D. I. Bazhanov, D. S. Xu, Y. L. Hao, and R. Yang, *Phys. Rev. B* 76, 064110 (2007)

