

---

УДК 563.421.1:546.40

**В.В. Поживатенко**, канд. физ.-мат. наук  
Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского  
(Украина, 54030, Николаев, ул. Никольская, 24,  
тел. (0512) 723630, e-mail: pozhivatenko@mail.ru)

## **Моделирование фазовых переходов в сверхструктурах кальций — стронций при низких давлениях**

При расчетах «first-principal» (первопринципных) структурных фазовых переходов существенно занижаются значения давлений фазовых переходов в щелочноземельных металлах. С использованием fit-параметров (подгоночных), определенных в расчетах для кальция и стронция, проведены численные расчеты параметров фазовых переходов в сверхструктурах  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$ , соответствующие переходу из гранецентрированной в объемноцентрированную кубическую структуру при низких давлениях, моделируемых сверхячейками, содержащими до шестнадцати атомов. Исследована зависимость термодинамических свойств  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  от концентрации стронция и параметра размытия.

При розрахунках «first-principal» (першопринципних) структурних фазових переходів істотно занижуються значення тисків фазових переходів в лужноземельних металах. З використанням fit-параметрів (підгоночних), визначених у розрахунках для кальцію і стронцію, проведено чисельні розрахунки параметрів фазових переходів у надструктурах  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$ , у відповідності до переходу з гранецентрованої в об'ємноцентрованої кубічну структуру при низьких тисках, змодельованих надкомірками, що містять до шістнадцяти атомів. Досліджено залежність термодинамічних властивостей  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  від концентрації стронцію та параметру розмиття.

*Ключевые слова: структурные фазовые переходы, теория функционала плотности, размытие состояний вокруг уровня Ферми.*

В современных расчетах «first-principal» (первопринципных) термодинамических величин щелочноземельных металлов (кальция, стронция, бария) типичными являются ошибки, составляющие 1—2 % при определении объемных свойств, что приводит к занижению значений давлений фазовых переходов в этих металлах более чем в два раза. Поэтому требует уточнения (с использованием подгонки) способ получения результатов, соответствующих экспериментальным данным. Моделирование фазовых переходов в соединениях кальций — стронций проведено на основании расчетов чистых металлов, в которых при низких давлениях происходит

© В.В. Поживатенко, 2017

структурный фазовый переход из гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры в объемноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру. Возникающая при этом необходимость использовать сверхячейки достаточно больших размеров потребовала увеличения вычислительных ресурсов. Рассмотрены сверхячейки, содержащие до шестнадцати атомов. Расчеты термодинамических свойств соединений кальций — стронций проведены с использованием информации о параметрах подгонки для кальция и стронция.

Металлы кальций и стронций достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. В частности, известно их поведение при различных значениях давления, включая большие. Эти исследования могут стать основой для изучения сверхструктур  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$ . В настоящее время изучению кальция и стронция посвящено много работ [1—10], в том числе с использованием первопринципных подходов. Принимая во внимание близость многих свойств кальция и стронция, можно с помощью интерполяции найти соответствие свойств соединений  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  с экспериментальными данными, однако информации об этом значительно меньше [11—13].

Следует заметить, что «простота» в изучении свойств кальция, стронция и других металлов обманчива [7, 8, 14, 15]. Необходимость учитывать состояния, близкие к уровню Ферми в металлах, приводит к другой проблеме. Большинство расчетов в рамках теории функционала плотности [16] проведены с учетом параметра размытия  $\sigma$ , который позволяет корректно учитывать дополнительные вклады в энергию зонной структуры вблизи уровня Ферми [17—19]. Результаты расчетов термодинамических характеристик металлов без учета размытия не только недостаточно точны, но могут даже противоречить экспериментальным данным. Параметр размытия  $\sigma$  обычно не включают в число параметров расчета, выбирая наиболее подходящие значения, однако следует помнить, что он заметно изменяет все характеристики рассматриваемых систем. Влияние данного параметра нивелируется при расчетах, с помощью которых уточняют первопринципные результаты, так как получение согласующихся с экспериментом результатов в широком интервале изменения величины  $\sigma$  возможно при использовании подгонки.

Необходимо также заметить, что увеличение значения  $\sigma$  позволяет проводить расчеты с меньшими затратами, так как сходимость достигается при меньших величинах кинетической энергии и меньшем числе точек интегрирования по зоне Бриллюэна. Возможные варианты таких расчетов рассмотрены в работе [20].

**Методика расчета.** Расчеты проведены с обменно-корреляционным функционалом при использовании параметризации Педью—Барка—Эрнцерхофа (PBE) [21] и ультрамягким псевдопотенциалом Вандербильта с помощью пакета Quantum ESPRESSO [22, 23]. В качестве схемы для размытия вокруг уровня Ферми выбран подход Марзари—Вандербильта [24]. Все расчеты проведены при ограничении величины кинетической энергии до  $E_{\text{cut}} = 70$  Ry для волновой функции и до  $E_{\text{cut}} = 700$  Ry для плотности заряда. Результаты расчетов методом наименьших квадратов приведены к уравнению состояния Берча—Мурнагана третьего порядка [25—27].

Для поиска параметров подгонки использованы экспериментальные данные для кальция и стронция такие же, как в [20]. Информация об использованных в расчетах точках Монкхорста — Пака в зоне Бриллюэна [28] и сверхячейках приведена в табл. 1.

Обозначим полную энергию, полученную в результате расчета *first-principial*, проведенного без любых подгонок, через  $E_0$ . При учете параметра  $\sigma$  возникает вклад, аналогичный вкладу  $TS$  в свободную энергию, где  $T$  — температура,  $S$  — энтропия, т.е. параметр  $\sigma$  подобно температуре входит во все термодинамические потенциалы, в том числе при  $T = 0$ . Величина  $E = E_0 - \sigma S$  с учетом объемных и энергетических поправок определяет полную энергию обычных первопринципных расчетов, в которых  $\sigma$  не является параметром. При этом полагают, что выбор значения  $\sigma$  не влияет на результаты расчета. Однако следует учитывать, что от параметра  $\sigma$  зависят полная энергия, уравнение состояния, а также свойства металлов и их соединений. Поэтому необходимо рассматривать полную энергию как величину, зависящую от этого параметра.

Таблица 1

Соединение	ГЦК		ОЦК	
	Сверхячейка	Сеть точек Монкхорста – Пака	Сверхячейка	Сеть точек Монкхорста – Пака
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$	$1 \times 1 \times 1$	$12 \times 12 \times 12$
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}$ , $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$	$1 \times 1 \times 1$	$8 \times 8 \times 8$	$1 \times 1 \times 2$	$12 \times 12 \times 6$
$\text{Ca}_{0.125}\text{Sr}_{0.875}$ , $\text{Ca}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}$	$1 \times 1 \times 2$	$8 \times 8 \times 4$	$2 \times 2 \times 1$	$6 \times 6 \times 12$
$\text{Ca}_{0.0625}\text{Sr}_{0.9375}$ , $\text{Ca}_{0.9375}\text{Sr}_{0.0625}$	$2 \times 2 \times 1$	$4 \times 4 \times 8$	$2 \times 2 \times 2$	$8 \times 8 \times 8$

Для этого введем обозначение  $E_0(\sigma) = E_0 - \sigma S$ , которое встречается в большинстве опубликованных результатов исследований электронной структуры и термодинамических свойств металлов, когда параметр  $\sigma$  фиксирован на каком-нибудь значении без дополнительных пояснений о способе его выбора. Полная энергия  $E_0$  вычисляется для соответствующего псевдопотенциала с учетом обменно-корреляционных поправок определенного вида. В современных пакетах для вычислений, например в формализме функционала плотности, обычно уже учтена возможность использования различных схем размытия вокруг уровня Ферми. Поэтому в них автоматизирован выбор параметра  $\sigma$  и фактически сразу выполняется вычисление величины  $E_0(\sigma)$ , что может уменьшить роль параметра  $\sigma$  и проблему его выбора.

С учетом возможных поправок полная энергия принимает вид

$$E = E_0(\sigma) + \alpha V + E_{\text{shift}},$$

где  $E_{\text{shift}}$  — жесткий сдвиг в энергетической шкале. При этом в расчеты всех термодинамических величин вносятся дополнительные параметры. При расчетах фазовых переходов под давлением следует перейти к энтальпии:

$$H = H_0(\sigma) + \alpha V + E_{\text{shift}},$$

где  $H_0(\sigma) = E_0(\sigma) + pV$  соответствует обычному первопринципному расчету с одним параметром  $\sigma$ . Величина  $H$  вычисляется с учетом поправок на объем и энергию (жесткие сдвиги зависимостей  $p(V)$  и  $E(V)$ ) [20].

Для нескольких фаз число параметров увеличивается:

$$H^{(i)} = H_0^{(i)}(\sigma) + \alpha_i V + E_{\text{shift}}^{(i)}.$$

При наличии двух фаз параметры  $\alpha_i$  и  $\Delta E$  определяют разность энтальпий:

$$\Delta H = H^{(1)} - H^{(2)} = \Delta H_0(\sigma) + (\alpha_1 - \alpha_2)V + \Delta E,$$

где  $\Delta H_0(\sigma) = H_0^{(1)}(\sigma) - H_0^{(2)}(\sigma)$  и  $\Delta E = E_{\text{shift}}^{(1)} - E_{\text{shift}}^{(2)}$  — два жестких энергетических сдвига для двух структур, приведенные к одному параметру. Таким образом, имеем дополнительные параметры  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\Delta E$ . Возможные варианты выбора параметров рассмотрены в [20].

В данном случае используем одну из трехпараметрических схем. Параметр  $\sigma$  фиксируется в расчетах определенных величин конкурирующих фаз и заменяется другим фиксированным значением при переходе к следующим расчетам. Поэтому данная схема напоминает двухпараметрическую, однако она генерирует множество возможных вариантов при изменении

параметра  $\sigma$ , выбор которого остается неопределенным. Величина этого параметра влияет на скорость сходимости, так как большие значения  $\sigma$  сокращают необходимые для расчетов ресурсы, а далее последующей подгонкой можно устранить расхождения с экспериментом.

Были проведены расчеты при двух достаточно больших значениях этого параметра (0,04 Ry и 0,05 Ry). Другие параметры, а именно  $\alpha_i$ , определяются по экспериментальным данным для чистых металлов. Параметр  $\alpha_1$  используется для согласования с экспериментом равновесного атомного объема ГЦК-структуры, а  $\alpha_2$  — для давления фазового перехода ГЦК — ОЦК.

**Первопринципные и подгоночные расчеты фазовых переходов ГЦК — ОЦК.** В табл. 2 приведены параметры данной расчетной схемы, полученные для кальция и стронция с использованием псевдопотенциала Вандербиля с обменно-корреляционными поправками PBE при соответствующих значениях  $\sigma$ . Параметры были переопределены [20] для псевдопотенциала, который включает нелинейные основные поправки для кальция  $3s^2 3p^6 4s^2$  и стронция  $4s^2 4p^6 4d^1 5s^1$ .

Эти параметры использованы в расчетах структурных фазовых переходов ГЦК — ОЦК в  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  при концентрации стронция  $x = 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5; 0,75; 0,875; 0,9375$ . Перерасчет параметров проведен по интерполяционной формуле  $\alpha_i = \alpha_i^{\text{Ca}}(1-x_{\text{Sr}}) + \alpha_i^{\text{Sr}}x_{\text{Sr}}$ , где индексы  $i=1,2$  и Ca, Sr определяют параметры соответствующих расчетных схем. Были рассмотрены конкурирующие 16-атомные ГЦК и ОЦК сверхячейки, имеющие кристаллические узлы, свойственные для ГЦК- и ОЦК-решеток с произвольным расположением атомов кальция и стронция.

В результате первопринципных расчетов фазовых переходов для  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  получены значительно заниженные значения давлений этих переходов, что является следствием аналогичных результатов для чистых металлов. Именно поэтому необходима поправка с добавлением вкладов, учитывающих экспериментальные данные для чистых металлов. Следует заметить, что уже в расчетах свойств чистых металлов проявляется зависимость от параметра  $\sigma$ .

Таблица 2

$\sigma, \text{Ry}$	$\alpha_1, \mu\text{Ry} / \text{bohr}^3$		$\alpha_2, \mu\text{Ry} / \text{bohr}^3$	
	Ca	Sr	Ca	Sr
0,04	-35,7946	-15,972219	-21,465	-15,08
0,05	-34,285396	-14,093061	-28,235	-13,262

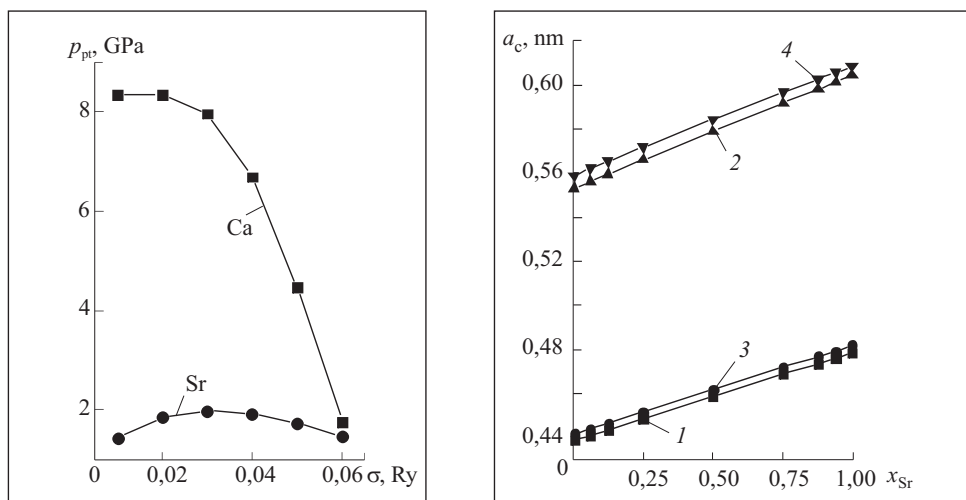


Рис. 1. Результаты первопринципных расчетов давлений фазовых переходов в кальции и стронции

Рис. 2. Результаты первопринципного (1, 2) и подгоночного (3, 4) расчетов постоянных решеток  $a_c$  для ГЦК и ОЦК структур  $Ca_{1-x}Sr_x$  в зависимости от концентрации стронция в соединении

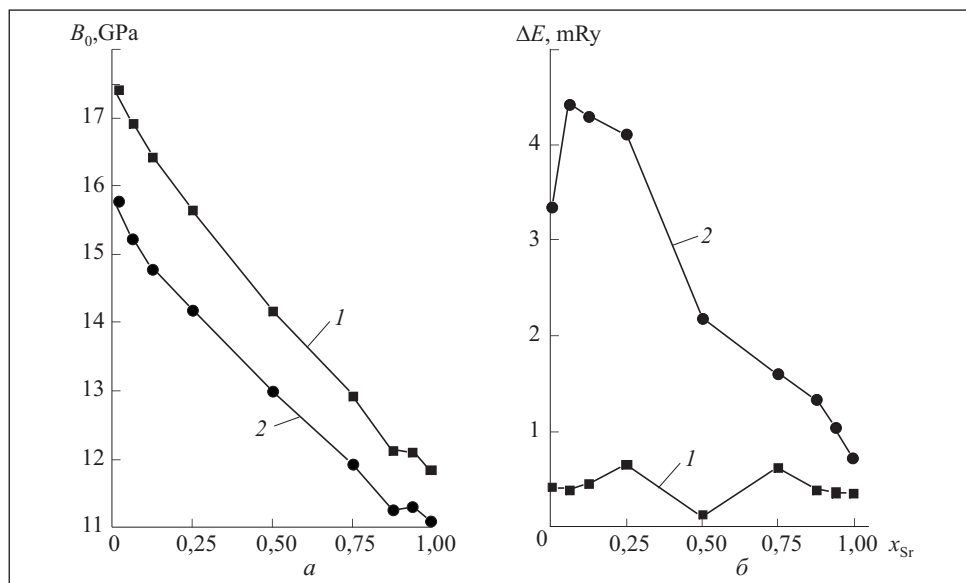
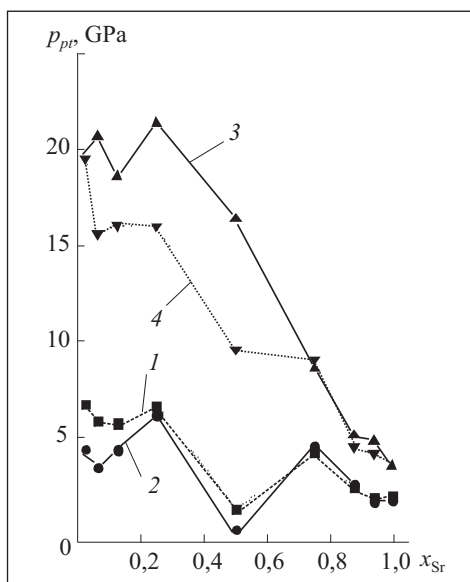


Рис. 3. Результаты первопринципного (1) и подгоночного (2) расчетов объемных модулей  $B_0$  для ГЦК структур  $Ca_{1-x}Sr_x$  (a) и разностей энергий  $\Delta E$  между ГЦК и ОЦК структурами  $Ca_{1-x}Sr_x$  (b) в зависимости от концентрации стронция

Рис. 4. Результаты первопринципных (1, 2) и подгоночных (3, 4) расчетов давления фазовых переходов ГЦК — ОЦК для  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  при  $\sigma = 0,04 \text{ Ry}$  (1, 3) и  $\sigma = 0,05 \text{ Ry}$  (2, 4) в зависимости от концентрации стронция



На рис. 1 представлены зависимости давлений фазовых переходов для кальция и стронция от параметра  $\sigma$  при расчетах с использованием псевдопотенциала Вандербильта. Использование других псевдопотенциалов может изменить эти зависимости. Изменение значения  $\sigma$  почти не влияет на результаты расчетов характеристик стронция. При экспериментальном значении давления фазового перехода  $p_{pt} = 3,5 \text{ ГПа}$  получаем приблизительно 50 % этого значения (такая зависимость наблюдается даже при  $\sigma > 0,1 \text{ Ry}$ ).

Результаты расчетов для кальция существенно иные. На рис. 1 видно, что при  $\sigma > 0,06 \text{ Ry}$  фаза ГЦК энергетически не выгоднее фазы ОЦК. Поскольку для кальция  $p_{pt} = 19,5 \text{ ГПа}$ , результаты расчетов значительно ухудшаются при увеличении значения  $\sigma$ , и поэтому для кальция лучше выбирать малые значения  $\sigma$ . Использование подгонки нивелирует эту зависимость, а большие значения  $\sigma$  позволяют проводить более ресурсозатратные расчеты за счет более быстрой сходимости. Поэтому в данных расчетах оптимальные значения  $\sigma = 0,04 \div 0,05 \text{ Ry}$ .

На рис. 2, 3 представлены результаты первопринципных и подгоночных расчетов при  $\sigma = 0,04 \text{ Ry}$ . Объемные свойства чистых металлов и их соединений воспроизводятся с обычной для таких вычислений точностью (приблизительно 2 % для равновесных атомных объемов). На рис. 2 приведены результаты первопринципных и подгоночных расчетов постоянной решетки  $a_c$  для ГЦК и ОЦК структур, соответствующие экспериментальным данным (см. [11], где приведены результаты некоторых предыдущих работ).

На рис. 3, а, представлена зависимость объемного модуля  $B_0$  от концентрации стронция в соединениях  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$ , имеющая почти линейный вид. В данном случае значения, полученные в результате первопринципных расчетов, лучше соответствуют экспериментальным, но подгонка по объем-

ным характеристикам незначительно уменьшает их точность (до 10 %, что обычно характерно именно для первопринципных расчетов).

На рис. 3, б, представлены кривые разностей между полными энергиями в конкурирующих фазах в зависимости от концентрации стронция в соединениях. В первопринципных расчетах наблюдается несущественная зависимость от концентрации стронция. В случае  $x_{\text{Sr}} = 0,5$  она достигает минимума, что при некоторых значениях  $\sigma$  приводит к отрицательным значениям. Таким образом, результаты расчетов свидетельствуют о том, что соединение  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}$  должно иметь ОЦК-решетку. Внесение поправок изменяет эту зависимость так, что при малых концентрациях стронция значительно увеличивается разница полных энергий. С поправками получены также результаты расчетов давлений фазовых переходов.

На рис. 4 представлены результаты расчетов при  $\sigma = 0,04 \text{ Ry}$  и  $\sigma = 0,05 \text{ Ry}$ . Результаты первопринципных расчетов при этом почти не отличаются и имеют общий недостаток: заниженные значения  $p_{\text{pt}}$ , а при  $x = 0,5$  и  $\sigma = 0,05 \text{ Ry}$  — отрицательное значение  $p_{\text{pt}}$ . После подгонки различие между результатами становится больше, а также увеличивается отличие от результатов первопринципных расчетов, особенно при малых концентрациях стронция в соединениях, что приводит к более приемлемым значениям давлений фазовых переходов.

## Выводы

1. В первопринципных расчетах получены существенно заниженные значения давлений фазовых переходов как в металлах кальция и стронция, так и в сверхструктурах  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$ .

2. В описании первопринципных методов структурных фазовых переходов ГЦК — ОЦК для соединений  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  вблизи  $x_{\text{Sr}} = 0,5$  наблюдаются особые трудности.

3. Интерполяционная схема поправок расчетов давлений фазовых переходов ГЦК — ОЦК в соединениях  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  в расчетах, моделируемых 16-атомными сверхячейками, позволяет исправить недостатки первопринципных расчетов, а именно: увеличить значение  $p_{\text{pt}}$ , уточнить зависимость от  $x_{\text{Sr}}$ . Это позволяет получить более достоверные результаты, в том числе при  $x_{\text{Sr}} = 0,5$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Winzenick M., Holzappel W.B.* Structural study on the high-pressure phase strontium III // *Phys. Rev. B.* — 1996. — V. 53, N 5. — P. 2151 — 2154.
2. *Wang G.M., Papaconstantopoulos D.A., Blaisten-Barojas E.* Pressure induced transitions in calcium: a tight-binding approach // *J. Phys. Chem. Solids.* — 2003. — V. 64, N 2. — P. 185—192.



3. *Errea I. et al.* Fermi surface nesting and phonon instabilities in simple cubic calcium // High Pressure Research. — 2008. — V. 28, N 4. — P. 443—448.
4. *Arapan S., Mao H.-k., Ahuja R.* Prediction of incommensurate crystal structure in Ca at high pressure // P. Natl. Acad. Sci. USA. — 2008. — V. 105, N 52. — P. 20627—20630.
5. *Gao G. et al.* Electronic structures, lattice dynamics, and electron-phonon coupling of simple cubic Ca under pressure // Solid State Comm. — 2008. — V. 146, N 3 — 4. — P. 181 — 185.
6. *Qiu S.I., Marcus P.M.* Phases of Ca from first principles // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — V. 21, N 43. — 435403-1—435403-8.
7. *Ishikawa T. et al.* Review of high pressure phases of calcium by first-principles calculations // J. Phys.: Conf. Ser. — 2010. — V. 215. — 012105-1—012105-6.
8. *Oganov A.R. et al.* Exotic behavior and crystal structures of calcium under pressure // P. Natl. Acad. Sci. USA. — 2010. — V. 107, N 17. — P. 7646—7651.
9. *Mao W.L. et al.* Distortions and stabilization of simple-cubic calcium at high pressure and low temperature // Ibid. — 2010. — V. 107, N 22. — P. 9965—9968.
10. *Liu Zh.-L. et al.* Phase transition and thermodynamic properties of Sr under high pressure // Physica B. — 2011. — V. 406, N 23. — P. 4518—4522.
11. *Alcock C.B., Itkin V.P.* The Ca-Sr (Calcium-Strontium) System // J. of Phase Equilibria. — 1986. — V. 7, N 5. — P. 455—457.
12. *Aljarrah M., Medraj M.* Thermodynamic modeling of the Mg-Ca, Mg-Sr, Ca-Sr and Mg-Ca-Sr systems using the modified quasichemical model // Calphad. — 2008. — V. 32, N 2. — P. 240—251.
13. *Okamoto H.* Ca-Sr (Calcium-Strontium) // J. of Phase Equilibria and Diffusion. — 2010. — V. 31, N 5. — P. 491.
14. *Максимов Е.Г., Магницкая М.В., Фортвов В.Е.* Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях // УФН. — 2005. — **175**, № 8. — С. 793—813.
15. *Дегтярева В.Ф.* Простые металлы при высоком давлении. Модель взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна // Там же. — 2006. — **176**, № 4. — С. 383—402.
16. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. — 1964. — V. 136, N 3. — P. B864—B871.
17. *Weinert M., Davenport J.V.* Fractional occupations and density-functional energies and forces // Phys. Rev. B. — 1992. — V. 45, N 23. — P. 13709—13712.
18. *Springborg M., Albers R.C., Schmidt K.* Fractional occupancies and temperature in electronic-structure calculations // Ibid. — 1998. — V. 57, N 3. — P. 1427—1435.
19. *Methfessel M., Paxton A.T.* High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // Ibid. — 1989. — V. 40, N 6. — P. 3616—3621.
20. *Поживатенко В.В.* Расчет термодинамических потенциалов с учетом дробности чисел заполнения и исследование структурных фазовых переходов ГЦК — ОЦК в щелочно-земельных металлах // ФТТ. — 2013. — **55**, № 10. — С. 1879—1886.
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. 77, N 18. — P. 3865—3868.
22. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // Phys. Rev. B. — 1990. — V. 41, N 11. — P. 7892—7895.
23. *Giannozzi P. et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — V. 21, N 39. — P. 395502-1—395502-19.
24. *Marzari N., Vanderbilt D., De Vita A., Payne M.C.* Thermal contraction and disordering of the Al(100) surface // Phys. Rev. Lett. — 1999. — V. 82, N 16. — P. 3296—3299.
25. *Murnaghan F.D.* The compressibility of media under extreme pressures // P. Natl. Acad. Sci. USA. — 1944. — V. 30, N 9. — P. 244—247.

26. Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals // *Phys. Rev.* — 1947. — V. 71, N 11. — P. 809—824.
27. Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 °K // *J. Geophys. Res.* — 1978. — V. 83, NB3. — P. 1257—1268.
28. Monkhorst H. J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1976. — V. 13, N 12. — P. 5188—5192.

#### REFERENCES

1. Winzenick, M. and Holzapfel, W.B. (1996), “Structural study on the high-pressure phase strontium III”, *Physical Review B*, Vol. 53, no. 5, pp. 2151-2154.
2. Wang, G.M., Papaconstantopoulos, D.A. and Blaisten-Barojas, E. (2003), “Pressure induced transitions in calcium: a tight-binding approach”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 64, no. 2, pp. 185-192.
3. Errea, I. et al. (2008), “Fermi surface nesting and phonon instabilities in simple cubic calcium”, // *High Pressure Research*, Vol. 28, no. 4, pp. 443-448.
4. Arapan, S., Mao, H.-k. and Ahuja, R. (2008), “Prediction of incommensurate crystal structure in Ca at high pressure”, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 105, no. 52, pp. 20627-20630.
5. Gao, G. et al. (2008), “Electronic structures, lattice dynamics, and electron-phonon coupling of simple cubic Ca under pressure”, *Solid State Comm.*, Vol. 146, no. 3-4, pp. 181-185.
6. Qiu, S.I. and Marcus, P.M. (2009), “Phases of Ca from first principles”, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 21, no. 43, pp. 435403-1 – 435403-8.
7. Ishikawa, T. et al. (2010), “Review of high pressure phases of calcium by first-principles calculations”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, Vol. 215, pp. 012105-1-012105-6.
8. Oganov, A.R. et al. (2010), “Exotic behavior and crystal structures of calcium under pressure”, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 107, no. 17, pp. 7646-7651.
9. Mao, W.L. et al. (2010), “Distortions and stabilization of simple-cubic calcium at high pressure and low temperature”, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 107, no. 22, pp. 9965-9968.
10. Liu, Zh.-L. et al. (2011), “Phase transition and thermodynamic properties of Sr under high pressure”, *Physica B*, Vol. 406, no. 23, pp. 4518-4522.
11. Alcock, C.B. and Itkin, V.P. (1986), “The Ca-Sr (Calcium-Strontium) System”, *J. of Phase Equilibria*, Vol. 7, no. 5, pp. 455-457.
12. Aljarrah, M. and Medraj, M. (2008), “Thermodynamic modeling of the Mg-Ca, Mg-Sr, Ca-Sr and Mg-Ca-Sr systems using the modified quasi-chemical model”, *Calphad*, Vol. 32, no. 2, pp. 240-251.
13. Okamoto, H. (2010), “Ca-Sr (Calcium-Strontium)”, *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 31, no. 5, p. 491.
14. Maksimov, E.G., Magnitskaya, M.V. and Fortov, V.E. (2005), “Non-simple behavior of simple metals at high pressure”, *Uspekhi fizicheskikh nauk*, Vol. 175, no. 8, pp. 793-813.
15. Degtyareva, V.F. (2006), “Simple metals at high pressures: the Fermi sphere – Brillouin zone interaction model”, *Uspekhi fizicheskikh nauk*, Vol. 176, no. 4, pp. 383-402.
16. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964), “Inhomogeneous electron gas”, *Physical Review*, Vol. 136, no. 3, pp. B864-B871.
17. Weinert, M. and Davenport, J.V. (1992), “Fractional occupations and density-functional energies and forces”, *Physical Review B*, Vol. 45, no. 23, pp. 13709-13712.
18. Springborg, M., Albers, R.C. and Schmidt, K. (1998), “Fractional occupancies and temperature in electronic-structure calculations”, *Physical Review B*, Vol. 57, no. 3, pp. 1427-1435.
19. Methfessel, M. and Paxton, A.T. (1989), “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals”, *Physical Review B*, Vol. 40, no. 6, pp. 3616-3621.

20. Pozhivatenko, V.V. (2013), “Calculation of thermodynamic potentials with the inclusion of fractional occupation numbers and investigation of FCC – BCC structural phase transitions in alkaline-earth metals”, *Fizika tvorodogo tela*, Vol. 55, no. 10, pp. 1879-1886.
21. Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996), “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868.
22. Vanderbilt, D. (1990), “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Physical Review B*, Vol. 41, no. 11, pp. 7892-7895.
23. Giannozzi, P. et al. (2009), “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 21, no. 39, pp. 395502-1-395502-19.
24. Marzari, N., Vanderbilt, D., De Vita, A. and Payne, M.C. (1999), “Thermal contraction and disordering of the Al(100) surface”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 82, no. 16, pp. 3296-3299.
25. Murnaghan, F.D. (1944), “The compressibility of media under extreme pressures”, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 30, no. 9, pp. 244-247.
26. Birch, F. (1947), “Finite elastic strain of cubic crystals”, *Physical Review*, Vol. 71, no. 11, pp. 809-824.
27. Birch, F. (1978), “Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K”, *J. Geophys. Res.*, Vol. 83, no. B3, pp. 1257-1268.
28. Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976), “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, Vol. 13, no. 12, pp. 5188-5192.

V.V. Pozhivatenko

#### MODELLING OF PHASE TRANSITIONS IN CALCIUM–STRONTIUM SUPERSTRUCTURES AT LOW PRESSURES

First-principal calculations of structural phase transitions essentially underestimate the values of pressure of phase transitions in alkaline-earth metals. Using fitting parameters which are estimated in calculations for calcium and strontium the author has conducted numerical calculations of parameters of phase transitions in superstructures  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  consistent with face-centered cubic — body-centered cubic (FCC — BCC) transition at low pressure, modeled by the supercells containing up to sixteen atoms. Dependence of thermodynamic properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$  on concentration of strontium and parameter of smearing has been studied.

*Key words:* structural phase transitions, density functional theory, smearing technique for the states about Fermi level.

Поступила 11.11.16;  
после доработки 01.12.16

*ПОЖИВАТЕНКО* Виталий Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики Николаевского национального университета им. В.А. Сухомлинского. В 1989 г. окончил Одесский госуниверситет им. И.И. Мечникова. Область научных исследований — методы моделирования (иерархический подход, численные методы, нечеткие множества, нейронные сети, системный анализ) термодинамических свойств твердых тел.

