

LaNi₅ 晶体表面态的计算研究*

林少杰 郑浩平†

(同济大学玻耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2005 年 1 月 20 日收到, 2005 年 2 月 28 日收到修改稿)

用“团簇埋入自洽算法”对 LaNi₅ 晶体表面进行了全电子、全势场、自旋极化的从头计算. 在原子纵向坐标充分弛豫的条件下, 得到处于最低基态总能量下 LaNi₅ 晶体的非平整表面空间结构及其电子结构. LaNi₅ 晶体最表面 La 原子向外凸出, Ni 原子向里收缩, 凹凸不平的表面层增加了表面原子与氢原子的接触面积, 而表面层的有效体积增大了约 9%, 有利于氢原子的进入. LaNi₅ 晶体表面态的费米能量大大高于体材料的费米能量. 在费密面上主要是 Ni 的 3d 电子, 价带未填满, 显示金属性. LaNi₅ 晶体表面第一、第二层有 1.15 个电子从 La 原子向 Ni 原子转移, 这两层有反向的微小自旋磁矩, 从而使表面显示顺磁性. 得到了 LaNi₅ 晶体表面的价带电子态密度. 用过渡态方法计算了 LaNi₅ 晶体表面的电离能和电子亲和势. 所有计算结果显示: LaNi₅ 晶体表面的性质与体性质显著不同, 而与氢化物 LaNi₅H₇ 的性质非常相近. 这说明 LaNi₅ 晶体的表面结构有利于氢原子的吸收.

关键词: LaNi₅, 表面, 电子结构, 团簇埋入自洽算法

PACC: 3640, 7115A

1. 引言

镧镍合金 LaNi₅ 可在通常的温度和压力下迅速吸收和放出氢^[1,2]. 氢化技术已被用于氙的储存、泵送、压缩、提纯和同位素分离等步骤. 其最大优点是设备的小型化, 这是由于常温常压下氢合金中的氢体密度可以大于液态氢的体密度. 第二大优点是安全性, 这是由于吸放氢过程可在小于大气压的环境中进行, 使氙泄漏的可能性几乎为零^[3-6]. 民用工业上, 目前国内外重点研究用氢作燃料的燃料电池汽车. 这就有一个氢的高密度安全储存问题. 显然, 如果能制造出一种价格便宜、能像 LaNi₅ 合金那样在常温常压下高密度安全储存氢的材料, 将极大地推动燃料电池汽车的研发.

但对 LaNi₅ 吸氢机制的理论研究一直没有大的进展. 被吸入 LaNi₅ 晶体中的氢是以原子状态存在的. 因此在 LaNi₅ 表面, 一个氢分子首先要分解成二个氢原子后再进入晶体. LaNi₅ 表面的什么机制可提供氢分子分解所需的巨大能量? 吸氢过程是怎么进行的? 这是个一直没有解决的理论难题, 具有很

大的挑战性. 根据我们的文献调研, 在晶体研究领域, 有关 LaNi₅ 晶体电子结构的能带计算文章有 7 篇^[7-13], 其氢化合物 LaNi₅H₇ 电子结构的能带计算文章只有 2 篇^[8,12]. 由于 LaNi₅ 晶体结构的复杂性以及主要由高度局域化 d 电子组成的价带, 能带计算的结果不很理想. 在表面研究领域, 还没有见到 LaNi₅ 表面电子结构的能带计算文章. 也没有人用全电子、从头算法计算过 LaNi₅ 表面吸氢过程.

团簇埋入自洽算法(SCCE 方法)是近年来发展起来的一种新的“第一性原理、从头算”方法^[14]. 与能带计算不同的是, 它解出的单电子本征函数是局域化的——每个单电子本征函数仅局域于系统所占空间的一小部分. 这种局域化单电子波函数可与真实局域价电子的行为非常接近, 因此对含局域价电子的晶体、杂质、表面等系统, SCCE 算法能给出与实验符合得相当好的结果. 另一方面, 本征函数的这个局域性使一个宏观系统可被分割成若干块, 且每次可只计算其中一块, 这使得 SCCE 方法可适用于许多以前无法求解的复杂真实系统. SCCE 方法已被成功运用到多个绝缘体、半导体、金属、含杂质晶体和蛋白质大分子的计算中^[15-22]. 我们已用

* 上海市科学技术委员会(批准号 03JC14070)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhenghp@mail.tongji.edu.cn

SCCE 方法计算了 LaNi₅ 晶体及其吸氢后的氢化物 LaNi₅H₇ 的电子结构^[23], 结果与实验符合得相当好. 本文利用已算出的 LaNi₅ 晶体的体电子结构, 采用 SCCE 方法计算 LaNi₅ 晶体表面的电子结构, 为研究 LaNi₅ 表面的吸氢过程做准备.

2. 理论和计算方法

SCCE 方法的详细理论叙述可看文献[14]和[23]. 这里只作一个非常简单的介绍. SCCE 方法的基本思想是用一组满足特殊有限边界条件的局域化单电子波函数来描述真实系统. 具体做法为, 把真实系统分成 k 个被埋入团簇, 对每一个被埋入团簇, 其局域化电子的基本方程为^[14]:

$$\left\{ -\nabla^2 + 2 \int \frac{\rho_1(\mathbf{r}') + \rho_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - 2 \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{or} \right\} \Phi_n^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_n \Phi_n^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1)$$

上式中 $\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})$ 分别是团簇电子密度和周围电子密度, Z_i, \mathbf{R}_i 代表第 i 个原子核的电荷和位矢, $V_{xc}(\mathbf{r})$ 是对自旋为 σ 的电子的交换-关联势. 本文采用凝聚态物理中的原子单位制: $e^2 = 2, \hbar = 1, 2m_e = 1$ 这里 e 为电子电荷, \hbar 是普朗克常数, m_e 为电子质量. 本文中, 上标 σ 表示自旋, 下标 xc 表示交换-关联作用. (1) 式仅比 Kohn-Sham 方程^[24, 25]多一项 $V_{or}(\mathbf{r})$, 其定义为:

$$V_{or}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 2 \sum_{j=1}^{M_2} \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} & \text{如果 } \mathbf{r} \text{ 在周围原子芯区} \\ 0 & \text{其他区域} \end{cases} \quad (2)$$

这里的 M_2 是团簇周围原子的数目. 在所有周围原子的芯区里, $V_{or}(\mathbf{r})$ 抵消了原子核产生的库仑势. 团簇电子若进入这些区域, 将只会感觉到电子-电子间的库仑排斥势, 从而被迫退出. 因此方程(1)中的 $\Phi_n^\sigma(\mathbf{r})$ 满足因 $V_{or}(\mathbf{r})$ 而导致的特殊有限边界条件:

$$\Phi_n^\sigma(\mathbf{r})|_{\mathbf{r} \text{ 在周围原子芯区}} = 0, \quad (3)$$

具体计算中, $\Phi_n^\sigma(\mathbf{r})$ 还满足局域化边界条件:

$$\Phi_n^\sigma(\mathbf{r}) \xrightarrow{\mathbf{r} \text{ 逐渐远离被埋入团簇区域}} 0. \quad (4)$$

所以方程(1)实际上是一个满足特殊边界条件的 Kohn-Sham 方程. 对一个真实有限系统, 不同的

被埋入团簇有不同的空间位置及周围原子, 边界条件(3)和(4)对不同的被埋入团簇是不一样的. 通过逐次计算所有 k 个被埋入团簇(1)式给出整个系统的一组完备的单电子本征函数, 它们使系统的总能量最小. 对于晶体计算, 由于 $\rho(\mathbf{r})$ 具有周期性, 只需自洽计算一个被埋入团簇, 周围环境的 $\rho_2(\mathbf{r})$ 可由埋入团簇的 $\rho_1(\mathbf{r})$ 在三维方向周期性平移构成. 一个无限大晶体的周期性势可由足够多的周围原子来很好描述, 而不管被埋入团簇是大还是小.

实际计算中, 须根据以下两个原则确定周围原子芯区的最佳半径: 1) 计算中没有“电子塌陷灾难”; 2) 残留在周围原子芯区内的团簇电子总数最小. 通常, 边界条件(3)可在很高的精度内满足, 且当周围原子芯区的半径在最佳值附近时, 计算结果对半径不敏感.

3. LaNi₅ 表面态计算结果

3.1. 计算模型

要得到 LaNi₅ 表面的空间结构, 我们必须先将平整表面算至收敛, 然后根据受力情况调整埋入团簇中各原子的纵向空间位置(由于水平方向的对称性, 不调整水平方向的位置), 并计算至收敛, 得到一个基态总能量, 再计算受力并根据其调整表面原子的空间位置. 如此尽可能地不断调整, 最终才能得到我们能找到的基态总能量最低的表面空间结构. 为此, 我们先要构建平整表面的计算模型.

LaNi₅ 晶体的对称性为空间群 P6/mmm. 其物理学原胞(最小重复单元)含 6 个原子(图 1(a)), 其中 1 个 La 原子(1 号原子), 2 个第一类 Ni_I 原子(2, 3 号原子), 3 个第二类 Ni_{II} 原子(4, 5, 6 号原子). 计算所用的晶格常数采用实验值^[26, 27]: $a_0 = 5.023 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.984 \text{ \AA}$. 纵向平移该原胞两次后, 就构成了含三个物理学原胞的埋入团簇(LaNi₅)(见图 1(b)). 我们把处在同一水平面上的原子称为“一层”, 例如, 1, 2, 3 号原子就构成了一层. 按照这个定义, 每个最小重复单元就有两层. 整个埋入团簇有六层.

当埋入团簇构造完毕以后, 根据晶体的对称性构筑周围的环境团簇. 我们先把埋入团簇沿水平方向平铺 18 次来模拟一个真实的表面层(图 2 的暗色部分). 假定表面层以下部分的性质与体材料相同, 可用先前算出的 LaNi₅ 晶体的电子密度^[23]来模拟,

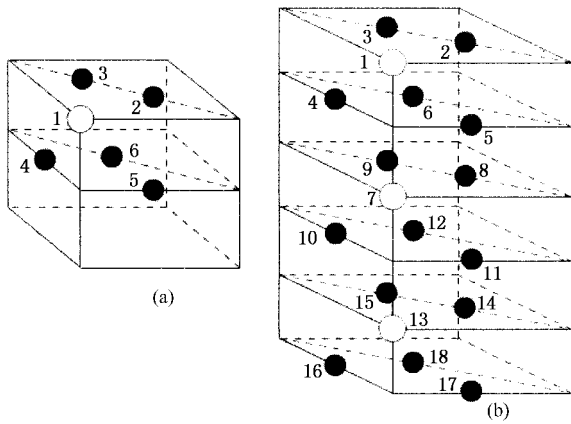


图 1 平整表面时的埋入团簇示意图(●表示 Ni 原子,○表示 La 原子)

一共八层原子.表面六层原子每一大轮循环计算一次,而下面的体材料只需一次设定,以后的循环中就不用改变了.

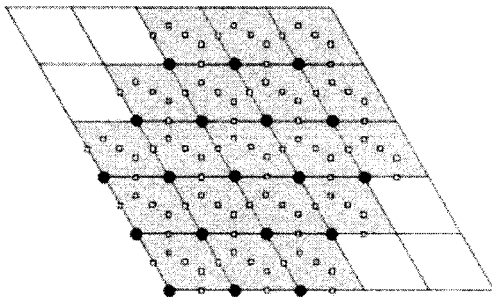


图 2 表面示意图(中央为埋入团簇)

计算所用的高斯基与文献 [23] 中计算 LaNi_5 晶体的一样: Ni 原子高斯基的结构为 $10s6p6d$, 每个 Ni 原子有 58 个高斯基; La 原子高斯基的结构为 $14s10p7d$, 每个 La 原子有 79 个高斯基. 整个埋入团簇共用了 1107 个高斯基. 拟合基则比计算 LaNi_5 晶体时^[23]各增加了 2 个拟合基, 每个 Ni 原子有 30 个拟合基, 每个 La 原子有 40 个拟合基, 整个埋入团簇共用了 570 个拟合基. 交换-关联势公式是用由 Rajagopal 等人^[28]再参数化的 von Barth 和 Hedin 交换-关联势^[29]. 计算 V_{xc} 时共取了 3311825 个空间格点. 周围原子芯区半径值与参考文献 [23] 中相同: $R_{La} = 1.6861 \text{ a.u.}$, $R_{Ni} = 0.7869 \text{ a.u.}$. 收敛后的计算结果显示, 留在所有周围原子芯区半径内的电子总数等于 0.0007233, 说明特殊边界条件(3)在很高精度内满足.

3.2. 计算结果

根据受力情况对埋入团簇中各原子的纵向空间

位置进行了 15 次调整, 并比较了这 15 种表面空间结构基态总能量的计算结果, 最后得到了我们能找到的基态总能量最低的表面空间结构.

3.2.1. 基态总能量最低时 LaNi_5 表面的空间结构

表 1 给出了各原子的坐标. 计算结果显示表面埋入团簇中第 1 号的 La 原子向上移动凸出表面 0.8583 a.u. , 第 7 号的 La 原子也向上移动 0.8583 a.u. , 而第 13 号的 La 原子向下移动 1.5449 a.u. ; 第 1 原子层的 Ni 原子向下移动 0.0358 a.u. , 第 2 原子层的 Ni 原子向下移动 0.1430 a.u. , 第 3 原子层的 Ni 原子向下移动 0.1430 a.u. , 第 4 原子层的 Ni 原子向上移动 0.2861 a.u. , 第 5 原子层的 Ni 原子没有移动, 第 6 原子层的 Ni 原子向上移动 0.0858 a.u. . 显然, 凹凸不平的表面层增加了表面原子与氢原子的接触面积, 有利于吸收氢原子.

总体考虑 La, Ni 原子的位移, 埋入团簇的纵向体积增加了约 4%; 如仅考虑各层 Ni 原子的位移, 则第 1 层的纵向体积增加了约 2.8%, 第 2 层的纵向体积不变, 第 3 层的纵向体积减小了约 11.4%, 第 4 层的纵向体积增加了约 7.6%, 第 5 层的纵向体积减小了约 2.2%, 第 6 层的纵向体积增加了约 2.2%.

我们最感兴趣的是表面第 1、第 2 层原子, 若按照第 1 号 La 原子和第 2 层 Ni 原子的纵向距离来计算表面层体积, 则它比 LaNi_5 晶体增加约 26.6%, 考虑到表面层 3 个原子中只有一个凸出, 则体积的实际有效增加值约 9%. 而根据实验测量结果, 氢化物 LaNi_5H_7 的体积比 LaNi_5 晶体增加约 8%^[21], 因此我们计算得到的表面层结构是有利于氢原子的吸收的.

3.2.2. 电子结构

表 2 和表 3 给出了埋入团簇 (LaNi_5)₃ 在费米面附近的部分本征态能量和 Mulliken 分析值. 费米面在自旋向上的第 296 个本征态处, 是一个 Ni 3d 电子和少量 Ni 4s, Ni 4p 及 La 5d 电子杂化的轨道, 费米能量 $E_F = -0.0175 \text{ eV}$. 价带包含的本征态为第 217 态到第 296 态(自旋向上)和第 217 态到第 295 态(自旋向下). 价带以下是 La 的 5p 电子, 属内层电子. 价带主要由 Ni 3d 电子(85.2%)和少量 Ni 4s 电子(7.2%), Ni 4p 电子(3.9%)及 La 5d 电子(3.0%)组成, 故我们称价带为 Ni 3d 带. 为了得到价带和导带的态密度, 用高斯函数把第 217 到第 310 分立能级进行展宽, s, p, d 电子的高斯峰半高宽分别取为

1eV, 0.5eV 和 0.3eV 所得如图 3.

表 1 埋入团簇中各原子的初始三维坐标及调整后的最终三维坐标

| No. | 最终三维坐标 | | | 初始三维坐标 | | | 原子种类 |
|-----|----------|----------|----------|------------|------------|------------|------|
| | $x/a.u.$ | $y/a.u.$ | $z/a.u.$ | $x_0/a.u.$ | $y_0/a.u.$ | $z_0/a.u.$ | |
| 1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.8583 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | La |
| 2 | 4.7462 | 2.7402 | -0.0358 | 4.7462 | 2.7402 | 0.0000 | Ni |
| 3 | 0.0000 | 5.4804 | -0.0358 | 0.0000 | 5.4804 | 0.0000 | Ni |
| 4 | -2.3731 | 4.1103 | -3.9074 | -2.3731 | 4.1103 | -3.7644 | Ni |
| 5 | 4.7462 | 0.0000 | -3.9074 | 4.7462 | 0.0000 | -3.7644 | Ni |
| 6 | 2.3731 | 4.1103 | -3.9074 | 2.3731 | 4.1103 | -3.7644 | Ni |
| 7 | 0.0000 | 0.0000 | -6.6705 | 0.0000 | 0.0000 | -7.5288 | La |
| 8 | 4.7462 | 2.7402 | -7.6718 | 4.7462 | 2.7402 | -7.5288 | Ni |
| 9 | 0.0000 | 5.4804 | -7.6718 | 0.0000 | 5.4804 | -7.5288 | Ni |
| 10 | -2.3731 | 4.1103 | -11.0071 | -2.3731 | 4.1103 | -11.2932 | Ni |
| 11 | 4.7462 | 0.0000 | -11.0071 | 4.7462 | 0.0000 | -11.2932 | Ni |
| 12 | 2.3731 | 4.1103 | -11.0071 | 2.3731 | 4.1103 | -11.2932 | Ni |
| 13 | 0.0000 | 0.0000 | -16.6025 | 0.0000 | 0.0000 | -15.0576 | La |
| 14 | 4.7462 | 2.7402 | -15.0576 | 4.7462 | 2.7402 | -15.0576 | Ni |
| 15 | 0.0000 | 5.4804 | -15.0576 | 0.0000 | 5.4804 | -15.0576 | Ni |
| 16 | -2.3731 | 4.1103 | -18.7362 | -2.3731 | 4.1103 | -18.8220 | Ni |
| 17 | 4.7462 | 0.0000 | -18.7362 | 4.7462 | 0.0000 | -18.8220 | Ni |
| 18 | 2.3731 | 4.1103 | -18.7362 | 2.3731 | 4.1103 | -18.8220 | Ni |

表 2 埋入团簇(LaNi₅) 部分本征态能量和 Mulliken 分析值(自旋向上)

| 本征态 | 能量/eV | 镧 s | 镧 p | 镧 d | 镍 s | 镍 p | 镍 d |
|---------|------------------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 290 | -0.2601 | 0.0000 | 0.0010 | 0.0183 | 0.0296 | 0.0349 | 0.9161 |
| 291 | -0.2132 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0297 | 0.0472 | 0.0405 | 0.8822 |
| 292 | -0.1826 | 0.0001 | 0.0004 | 0.0149 | 0.0317 | 0.0363 | 0.9166 |
| 293 | -0.1624 | 0.0000 | 0.0002 | 0.0041 | 0.0056 | 0.0186 | 0.9714 |
| 294 | -0.1249 | 0.0021 | 0.0059 | 0.0395 | 0.0873 | 0.0617 | 0.8035 |
| 295 | -0.0978 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0067 | 0.0232 | 0.0205 | 0.9493 |
| 296 | -0.0175(E_F) | 0.0001 | 0.0002 | 0.0190 | 0.0255 | 0.0262 | 0.9289 |
| 以下为未占据态 | | | | | | | |
| 297 | 0.1451 | 0.0000 | -0.0001 | 0.0937 | 0.0509 | 0.0531 | 0.8024 |
| 298 | 0.2704 | 0.0000 | 0.0006 | 0.0565 | 0.0187 | 0.0601 | 0.8641 |
| 299 | 0.4018 | 0.0000 | 0.0009 | 0.1584 | 0.0595 | 0.0615 | 0.7197 |
| 300 | 0.4264 | 0.0012 | 0.0523 | 0.2612 | 0.0292 | 0.0757 | 0.5804 |

表 3 埋入团簇(LaNi₅) 部分本征态能量和 Mulliken 分析值(自旋向下)

| 本征态 | 能量/eV | 镧 s | 镧 p | 镧 d | 镍 s | 镍 p | 镍 d |
|---------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 290 | -0.1644 | 0.0000 | 0.0002 | 0.0298 | 0.0390 | 0.0380 | 0.8929 |
| 291 | -0.1351 | 0.0011 | 0.0022 | 0.0221 | 0.0447 | 0.0493 | 0.8806 |
| 292 | -0.1298 | 0.0000 | 0.0006 | 0.0077 | 0.0162 | 0.0292 | 0.9463 |
| 293 | -0.1009 | 0.0009 | 0.0037 | 0.0320 | 0.0589 | 0.0611 | 0.8434 |
| 294 | -0.0689 | 0.0002 | 0.0010 | 0.0204 | 0.0453 | 0.0282 | 0.9049 |
| 295 | -0.0237 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0080 | 0.0230 | 0.0195 | 0.9495 |
| 以下为未占据态 | | | | | | | |
| 296 | 0.0965 | 0.0000 | 0.0006 | 0.0431 | 0.0203 | 0.0220 | 0.9140 |
| 297 | 0.1751 | 0.0000 | -0.0002 | 0.1182 | 0.0621 | 0.0559 | 0.7640 |
| 298 | 0.3537 | 0.0000 | 0.0007 | 0.0635 | 0.0132 | 0.0583 | 0.8644 |
| 299 | 0.4315 | 0.0000 | 0.0009 | 0.1374 | 0.0475 | 0.0551 | 0.7591 |
| 300 | 0.4403 | 0.0011 | 0.0532 | 0.2620 | 0.0273 | 0.0761 | 0.5802 |

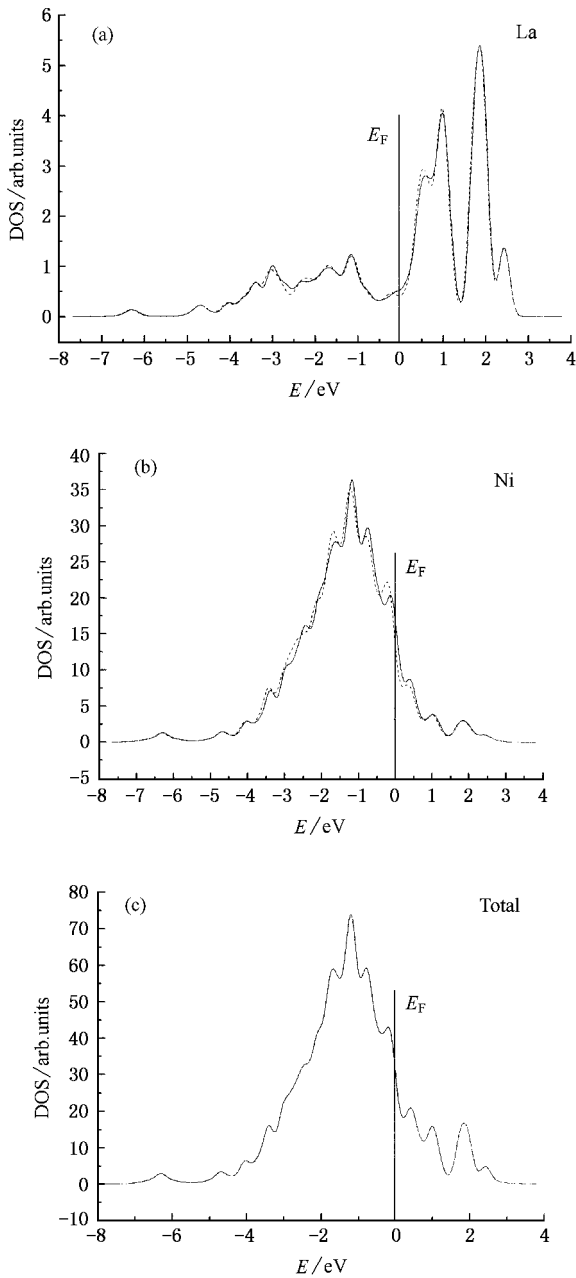


图3 埋入团簇 $(\text{LaNi}_5)_3$ 的态密度图 (a) La 原子的 DOS (b) Ni 原子的 DOS (c) 总 DOS 图 (包括了自旋向上电子和自旋向下电子) 在 (a) (b) 中, 虚线代表自旋向上电子, 实线代表自旋向下电子

从表 2 和图 3 可以看出, LaNi_5 晶体表面的费米面位于 Ni 3d 电子能带的下边沿, 即态密度迅速下降部位, 具体来说是在自旋向上的 Ni 3d 电子的能级处, 费米面上的能级密度很大. Ni 3d 电子能带是一个未填满能带, 说明 LaNi_5 表面仍然是金属性, 与以前的晶体计算结果一样. 在费米面上, La 的 5d 电子几乎为零.

和文献 [23] 中计算得到的 LaNi_5 晶体及氢化合物 LaNi_5H_7 的态密度图比较, 我们发现 LaNi_5 晶体的各态密度图和图 3 有显著差异, 而氢化合物 LaNi_5H_7 的价带的总态密度图和图 3 (c) 非常相似, La 原子价带电子的态密度图也和图 3 (a) 十分相似.

3.2.3. 原子的电子数

根据计算所得电荷密度分布, 计算了各原子的电子数, 结果在表 4.

表 4 电荷数 (Mulliken 分析值)

| No. | 原子种类 | 自旋向上电子数 | 自旋向下电子数 | 总电子数 | 磁矩 (μ_B) | 每一小层磁矩 (μ_B) | 各重复单元总电子数 |
|-----|------------------|---------|---------|---------|----------------|--------------------|-----------|
| 1 | La | 27.9434 | 27.9435 | 55.8870 | -0.0001 | -0.0203 | 197.4782 |
| 2 | Ni _I | 14.2462 | 14.2563 | 28.5026 | -0.0101 | 第 1 层 | 第 1 重复单元 |
| 3 | Ni _I | 14.2468 | 14.2568 | 28.5036 | -0.0100 | | 单元 |
| 4 | Ni _{II} | 14.0861 | 14.0926 | 28.1787 | -0.0065 | 0.0435 | |
| 5 | Ni _{II} | 14.0862 | 14.0929 | 28.1792 | -0.0067 | 第 2 层 | |
| 6 | Ni _{II} | 14.1419 | 14.0853 | 28.2272 | 0.0567 | | |
| 7 | La | 27.8714 | 27.8750 | 55.7464 | -0.0037 | 0.0282 | 197.4116 |
| 8 | Ni _I | 14.0054 | 13.9896 | 27.9951 | 0.0158 | 第 3 层 | 第 2 重复单元 |
| 9 | Ni _I | 14.0052 | 13.9891 | 27.9943 | 0.0161 | | 单元 |
| 10 | Ni _{II} | 14.1051 | 14.0188 | 28.1238 | 0.0863 | 0.3035 | |
| 11 | Ni _{II} | 14.1063 | 14.0187 | 28.1250 | 0.0875 | 第 4 层 | |
| 12 | Ni _{II} | 14.7782 | 14.6486 | 29.4268 | 0.1297 | | |
| 13 | La | 27.9454 | 27.9541 | 55.8994 | -0.0087 | 0.2482 | 196.1102 |
| 14 | Ni _I | 13.9326 | 13.8022 | 27.7348 | 0.1303 | 第 5 层 | 第 3 重复单元 |
| 15 | Ni _I | 13.9307 | 13.8041 | 27.7348 | 0.1266 | | 单元 |
| 16 | Ni _{II} | 14.1319 | 14.1322 | 28.2640 | -0.0003 | 0.3968 | |
| 17 | Ni _{II} | 14.1328 | 14.1329 | 28.2657 | -0.0001 | 第 6 层 | |
| 18 | Ni _{II} | 14.3043 | 13.9071 | 28.2115 | 0.3972 | | |

由表 4 可以看出, La 原子都失去电子, 成正电性. Ni 原子大部分得到电子, 成负电性. 即表面层中发生了电荷转移现象, 电子从 La 原子转移到 Ni 原子上. 具体分析镧原子: 第一层 1 号 La 原子失去约 1.11 个电子, 第三层 7 号 La 原子失去约 1.25 个电子, 第五层 13 号 La 原子失去约 1.10 个电子. 再看我们感兴趣的最表面二层的镍原子: 第一层每个第一类 Ni 原子得到约 0.5 个电子, 第二层每个第二类 Ni 原子得到约 0.2 个电子. 比较 LaNi_5 晶体计算结果^[23]: La 原子失去约 0.457 个电子, 每个第一类 Ni 原子得到约 0.011 个电子, 每个第二类 Ni 原子得到约 0.145 个电子. 而在氢化物 LaNi_5H_7 计算中^[23], La

原子失去约 1.16 个电子,每个 Ni 原子失去约 0.05 个电子,每个 H 原子得到约 0.20 个电子.因此 LaNi₅ 晶体表面层的电荷转移现象比体内的大,与氢化物 LaNi₅H₇ 相似,只是表面层中的电子是从 La 原子转移到 Ni 原子上,而氢化物 LaNi₅H₇ 中的电子是从 La 原子转移到 H 原子上.

再从纵向分析,第一个和第二个最小重复单元得到了电子,第三个最小重复单元失去电子,因此电子沿纵向向表面移动,使得表面层有多余电子.有利于氢分子得到电子而分解成二个氢原子.

3.2.4. 磁性分析

由表 4 可以看出,埋入团簇(LaNi₅)₃ 的总自旋磁矩为 1.00 μ_B ,几乎全部来源于 Ni 原子,La 原子的贡献几乎为零.但各层、各最小重复单元的自旋磁矩是不同的,越往表面自旋磁矩越小.按层来看,除最表面层的自旋磁矩为 -0.0203 μ_B 外,其他各层自旋磁矩都为正.按最小重复单元来看,第一至第三个最小重复单元的自旋磁矩分别为 0.0232 μ_B , 0.3317 μ_B 和 0.6450 μ_B .我们感兴趣的是表面第一个最小重复单元,其上下两层的自旋磁矩反向,La 原子的自旋磁矩几乎为零,而 0.0232 μ_B 的自旋磁矩使该最小重复单元可近似看成顺磁性.

实验报道 LaNi₅ 晶体是一个泡利顺磁体^[30,31],但以前的计算显示 LaNi₅ 晶体是弱铁磁体,单个原胞的自旋磁矩分别为 1 μ_B (团簇埋入自洽计算^[23]), 1.33 μ_B (能带计算^[12])和 0.65 μ_B (能带计算^[15]),均与实验不符,其原因也不清楚.我们目前的计算结果显示 LaNi₅ 晶体表面层可认为具有顺磁性,也许可作为一种解释.

另外,氢化物 LaNi₅H₇ 的计算结果显示没有磁性,因此 LaNi₅ 晶体表面层的磁性也与氢化物 LaNi₅H₇ 相近.

4. 电离能和亲和势的过渡态计算

根据 Koopmans 定理,若某一轨道的电子移去时不引起系统其它轨道的改变,则该轨道电子的电离能等于轨道本征值.但实际计算中,一个电子移去后必将引起系统其它本征态的重新分布,因此就有误差. Slater 和 Janak 证明^[32-34]:在密度泛函理论中,如果所用的交换-关联势 E_{xc} 可认为是正确的,则计算所得的本征值(包括费密面)等于从该本征态移

去一个电子所需的能量,其误差为总能量对该本征态电子占有数的二价导数.为降低误差,Slater 提出了过渡态方法^[32,34]:使所考虑的单电子本征态的占有数不是 0 或 1,而是 0.5,这可使误差减小到总能量对该本征态电子占有数的三价导数.在团簇埋入自洽计算中,基态本征值小于真实电离能.因此要用过渡态方法计算电离能和激发能.但是由于 SCCE 计算中当占有数从 1(或 0)变为 0.5 时,重新分布的只是被埋入团簇的电子,周围环境的电子分布无法改变,整个晶体并非完全弛豫.所以 SCCE 计算中过渡态方法得到的本征值要高于实际电离能.综上所述,在 SCCE 计算中,轨道的真实电离能介于该轨道的基态本征值和过渡态本征值之间.我们采用两个本征值的平均值作为理论计算的电离能来和实验值进行比较.根据过渡态计算得到 LaNi₅ 晶体表面的电离能为 0.876eV,电子亲和势为 0.966eV.

我们还用过渡态方法计算了电子从费米面以下某占有态跃迁到费米面以上第一个空态的跃迁激发能.具体来说,就是同时强制费米面以下某占有态及费米面以上第一个空态的占有数为 0.5(整个系统的电中性不变),重新进行被埋入团簇的自洽计算,则收敛后两个占有数为 0.5 的态的本征值之差即为该两态间的计算所得跃迁激发能.根据几个跃迁能的计算结果,我们发现能级之间的相对位置不变,只是简单的发生微小平移,对电子态密度无实质性改变.

5. 总 结

我们用团簇埋入自洽计算法 SCCE 对 LaNi₅ 晶体表面进行了全电子、全势场、自旋极化的从头计算.首先计算 LaNi₅ 晶体的平整表面,然后根据受力和总能量调整表面的空间结构,最终得到处于最低基态总能量下 LaNi₅ 晶体的非平整表面空间结构及其电子结构,它们与 LaNi₅ 晶体的体性质显著不同. LaNi₅ 晶体表面结构的特点是:最表面原子层中的 La 原子向外凸出,而 Ni 原子向里收缩,凹凸不平的表面增加了与氢原子的接触面,也使表面层的有效体积增大了约 9%,有利于氢原子进入表面. LaNi₅ 晶体表面态的费米能量 $E_F = -0.01746$ eV,大大高于体材料的费米能量.在费米面上主要是 Ni 的 3d 电子,价带未填满,显示金属性. LaNi₅ 晶体表面的价带电子态密度与体中的有显著差异,而与氢化合

物 LaNi_5H_7 的非常相似. LaNi_5 晶体表面第一、第二层有 1.15 个电子从 La 原子向 Ni 原子转移, 这两层(第一最小重复单元)可认为具有顺磁性, 因为其自旋磁矩仅为 $0.0232\mu_B$, 且其上下两层的自旋磁矩反

向. 由表及里, 各最小重复单元的自旋磁矩越来越大. LaNi_5 晶体表面的电离能为 0.876eV , 电子亲和势为 0.966eV .

表 5 综合了计算得到的 LaNi_5 晶体表面性质与

表 5 LaNi_5 表面与氢化物 LaNi_5H_7 的计算结果比较

| | 自旋磁矩(μ_B) | 体积 | 电子态密度 | 费米能量/eV | E_F 处电离能/eV | 电荷转移 |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------------|----------|---------------|---|
| LaNi_5 表面(最表面二层) | 0.023 | 比 LaNi_5 晶体纵向增大约 9% | 与 LaNi_5H_7 相似 | -0.01746 | 0.8760 | 1.15 个电子从 $\text{La} \rightarrow \text{Ni}$ |
| 氢化物 LaNi_5H_7 | 0 | 比 LaNi_5 晶体总体增大约 8% | 与 LaNi_5 表面相似 | +0.047 | ≈ 1.0 | 1.16 个电子从 $\text{La} \rightarrow \text{H}$ |

氢化物 LaNi_5H_7 体性质^[23]的比较. 我们看到, 尽管 LaNi_5 晶体表面性质显著不同于其体性质, 但它与氢化物 LaNi_5H_7 的性质非常相近. 说明 LaNi_5 晶体的表面结构有利于氢原子的吸收.

本工作得到了上海超级计算中心的曙光 4000A 超级计算机支持, 在此表示感谢.

- [1] Sandrock G D and Huston E L 1981 *Chemtech* **11** 754
- [2] Bowman R C , Steinmeyer R H , Matson L K *et al* 1985 *Fusion Technology* **8** 2337
- [3] Ortman M S , Warren T J and Smith D J 1985 *Fusion Technology* **8** 2330
- [4] Ortman M S , Heung L K , Nobile A *et al* 1990 *J. Vacuum Sci. Technol. A* **8** 2881
- [5] Paul-Boncour V , Percheron-Guegan A , Achard J C *et al* 1994 *Z. Phys. Chem.* **183** 109
- [6] Limacher B , Leroy D , Arnoux C *et al* 1995 *J. Alloys and Compounds* **231** 792
- [7] Malik S K , Arlinghaus F J and Wallace W E 1982 *Phys. Rev. B* **25** 6488
- [8] Gupta M 1987 *J. Less-Common Met.* **130** 219
- [9] Sluiter M , Takahashi M and Kawazoe Y 1997 *J. Alloys Comp.* **248** 90
- [10] Gupta M 1999 *J. Alloys Comp.* **293—295** 19
- [11] Yang J B , Tai C Y , Marasinghe G K *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7311
- [12] Hector L G , Herbst J F , Capehart T W *et al* 2003 *J. Alloys and Compounds* **353** 74
- [13] Nakamura H , Nguyen-Manh D and Pettifor D G 1998 *J. Alloys and compounds* **281** 81
- [14] Zheng H 1997 *Phys. Lett. A* **226** 223 , **231** 453
- [15] Zheng H 1993 *Phys. Rev. B* **48** 14868
- [16] Zheng H 1995 *Physica B* **212** 125
- [17] Zheng H , Rao B K , Khanna S N *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **55** 4174
- [18] Zheng H 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5500
- [19] Zheng H 2000 *Progress in Physics* **20** 291 (in Chinese) [郑浩平 2000 物理学进展 **20** 291]
- [20] He J and Zheng H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2580 (in Chinese) [何 军、郑浩平 2002 物理学报 **51** 2580]
- [21] Zheng H 2002 *Modern Physics Letters B* **16** 1151
- [22] Zheng H 2003 *Phys. Rev. E* **68** 051908
- [23] Zheng H , Wang Y and Ma G 2002 *Eur. Phys. J. B* **29** 61
- [24] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys Rev B* **136** 864
- [25] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [26] Hempelmann R , Richter D , Eckold G *et al* 1984 *J. Less-Common Met.* **104** 1
- [27] Soubeyroux J L , Percheron G A and Achard J C 1987 *J. Less-Common Met.* **129** 181
- [28] Rajagopal A K , Singhal S and Kimball J 1979 In : *Advances in Chemical Physics* , eds by Prigogine G I and Rice S A (New York : Wiley) **41** 59
- [29] von Barth U and Hedin L 1972 *J. Phys. C* **5** 1629
- [30] Schlappbach L J 1980 *Phys. F :Metal Phys.* **10** 2477
- [31] Wallace W E 1973 *Rare Earth Intermetallics* (New York :Academic) 129
- [32] Slater J C and Wood J H 1971 *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* **4** 3
- [33] Slater J C 1972 *Adv. Quantum Chem.* **6** 1
- [34] Janak J F 1978 *Phys. Rev. B* **18** 7165

Electronic structure of the surface of LaNi₅ crystal^{*}

Lin Shao-Jie Zheng Hao-Ping[†]

(Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

(Received 20 January 2005 ; revised manuscript received 28 February 2005)

Abstract

The spin-polarized , all-electron , full-potential *ab initio* calculations have been performed for the electronic structure of the surface of LaNi₅ crystal using the self-consistent cluster-embedding (SCCE) calculation method. The geometrical surface structure of LaNi₅ crystal and its electronic structure having lowest ground-state energy are obtained , with the full relaxation of atomic positions along the direction perpendicular to the surface. On the surface of LaNi₅ crystal , it is found that the La atom protruded out , and the Ni atoms caved in , so the surface becomes uneven which increases the contacting area with the hydrogen. The effective volume of the surface layer rises by 9% , which is in favour of the absorption of hydrogen. The Fermi level of the surface of LaNi₅ crystal , which is made mainly of the 3d electrons of Ni , is much higher than that of body LaNi₅ . The valence band is not fully filled , which shows the metallic property. For the first two layers of the surface of LaNi₅ crystal , there are 1.15 electrons transferred from La to Ni , and the two layers have small opposite spin magnetic moments which shows the paramagnetism. The density of state (DOS) of the valence band is obtained. The ionization potential and the electron affinity are calculated by the transition-state method. All calculated results show that although the properties of the surface of LaNi₅ crystal are significantly different from that of body LaNi₅ , they are very similar to that of hydride LaNi₅H₇ , so the structure of the surface of LaNi₅ crystal is in favour of the absorption of hydrogen.

Keywords : LaNi₅ , surface , electronic structure , self-consistent cluster-embedding calculation

PACC : 3640 , 7115A

^{*} Project supported by the Shanghai Foundation of Science and Technology , China (Grant No. 03JC14070).

[†] Corresponding author. E-mail : zhenghp@mail.tongji.edu.cn