

Al 的微观组态与 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的结构和 弹性第一性原理研究*

周晶晶 高涛[†] 张传瑜 张云光

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2006 年 6 月 12 日收到, 2006 年 12 月 25 日收到修改稿)

在全电子水平上, 采用广义梯度近似密度泛函理论和全势能线性缀加平面波方法并结合二维立方拟合方法, 对 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 合金的晶体结构与弹性性质进行了理论研究. 计算结果给出合金的晶格常数 $a = b = 0.5137 \text{ nm}$, $c = 0.4018 \text{ nm}$, Al 原子在晶胞中的微观分布为同时占据部分 $3g$ 和 $2c$ 等价格位, 弹性常数 $C_{11} + C_{12} = 281.2$, $C_{13} = 82.3$, $C_{33} = 227.3$, 以及体弹性模量 $B = 124.5$, 切变模量 $G = 68.2 \text{ GPa}$. 还对态密度、能带结构和电荷密度进行了计算分析, 并给出材料 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的电子线性比热系数 23.45 mJ/molK^2 .

关键词: $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$, 储氢合金, 全势能线性缀加平面波, 弹性常数

PACC: 4630, 6155H, 7115B, 7120C

1. 引言

金属储氢材料 LaNi_5 因具有易活化、储氢密度高、良好的动力学性能及抗中毒等优点^[1]而引起人们的普遍关注. 然而由于它的价格昂贵, 同时在吸放氢时的自粉化以及在一定温度下固有的吸放氢平衡压力不能满足某些实际要求, 使其应用受到了一定限制^[2]. 研究者首先考虑用不同元素部分取代 Ni 原子形成 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Co}, \text{Ti}$ 等)^[3], 其中以 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 最受关注, 这是由于无论从价格、化学稳定性, 还是熔炼等方面, Al 与其他可替代金属相比都具有优越性. Al 原子的部分置换显著降低了氢化物的室温平台压和焓值^[4], 从而改善了氢化物的稳定性, 但也损失了少量饱和吸氢量. 另外就固氢功能而言, La-Ni-Al 合金相对 $\text{Zr}_{50}\text{Co}_{50}$ 储氢材料更有利于氢的稳定存在^[5].

Al 原子在合金中的微观组态在同类材料成分和性能的研究中, 对于降低实验成本具有重要意义. 目前已经有很多文献报道了多种 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金性质的研究, 但作者尚未见对其中 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的研究报道, 而对与该类合金的硬度、脆性有直接关系的弹

性性质研究更是少见. 本文对 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 中 Al 原子的微观组态进行研究, 综合考虑结构、总能量后确定两种稳定结构模型, 再对弹性性质进一步分析得到最优化结构, 并在此基础上对材料能带结构、态密度和电荷密度等性质做了计算分析, 探讨了材料特性的微观物理机制.

2. 计算模型与理论方法

2.1. 模型建立

LaNi_5 是一种具有 CaCu_5 型晶体结构的稀土储氢合金, 其中 La 原子占据 $1a$ 位, Ni 原子占据 $2c$ 和 $3g$ 位, 属六方晶系, 空间群为 $P6/mmm$. 对于 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$, 根据公式 $4 \times \text{LaNi}_5 - 5\text{Ni} + 5\text{Al} = 4 \times \text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$, 可以理解为由 4 个单胞组成的超晶胞, 并用 5 个 Al 原子取代其中的 5 个 Ni 原子而得到. 考虑对称性因素, 可以在 x 轴和 y 轴方向进行扩展, 扩展后的模型如图 1 所示.

近期的中子散射实验表明 Al 原子优先取代占据 $3g$ 格位的 Ni 原子, 但彭述明等^[6]通过 X 射线粉末衍射精确分析得出 Al 原子对 LaNi_5 晶胞中不同位

* 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金(批准号: 10276027)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: gthhl@163.com

置的取代是随机的.在此理论上,兼顾 Al 原子间距不能太小^[7],我们建立了三种最可能的模型.首先用 Al 原子间隔取代在 $3g$ 格位上 3 个 Ni 原子,考虑对称性后只有两种取代方法(如表 1 中模型 1 和模型 2 中 Al1, Al2 和 Al3 的坐标位置所示),同样考

两个 Ni 原子(如表 1 中模型 1 和模型 2 中 Al4 和 Al5 的坐标位置所示),此即模型 1 和模型 2.模型 1 和模型 2 中 Al 原子最小间距分别是 0.398, 0.291 nm.模型 3 是 5 个 Al 原子全部取代在 $3g$ 格位的原子,其中 Al 原子最小间距是 0.252 nm.三种模型中 Al 原子对 Ni 原子具体取代坐标如表 1 所列.

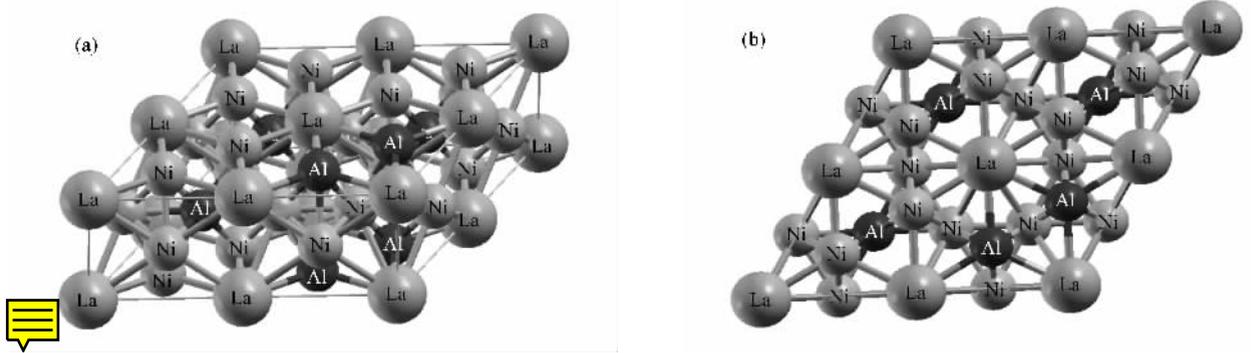


图 1 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 四胞结构模型 (a) 侧视图 (b) 俯视图

表 1 三种 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 模型和 Al 原子取代 Ni 原子的坐标位置

坐标	模型 1					模型 2					模型 3				
	Al1	Al2	Al3	Al4	Al5	Al1	Al2	Al3	Al4	Al5	Al1	Al2	Al3	Al4	Al5
x	1/4	3/4	1/2	1/6	5/6	3/4	1/4	1/4	5/6	2/3	1/4	3/4	1/2	1/4	3/4
y	1/2	1/2	3/4	5/6	1/6	1/4	1/4	3/4	2/3	5/6	1/4	1/2	3/4	3/4	1/4
z	1/2	1/2	1/2	0	0	1/2	1/2	1/2	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2

2.2. 理论方法

本文计算是以密度泛函理论为基础的第一性原理的计算方法——全电子全势能线性缀加平面波 (FLAPW) 方法,该方法是目前计算晶体的电子结构最精确的方法之一. FLAPW 方法首先将晶体的多电子方程转变成单电子方程(Kohn-Sham 方程),再通过引入线性组合的球谐函数和缀加平面波基函数对单电子 Schrödinger (Kohn-Sham) 方程进行计算,同时也借助广义梯度近似(GGA) 理论将单电子的交换能表示成电子密度及其梯度的函数.对于该函数有不同的简化方法,本文使用的是 Perdew96,并取 -8.16 eV 将内外电子层分开.线性缀加平面波方法中基函数的选取以及对 Kohn-Sham 方程自洽场求解时势能模型的建立都采用了“糕模”模型,其中各原子糕模半径均取 0.116 nm.在自洽迭代求解过程中所取收敛精度为 0.000136 eV.

本文计算采用的是 WIEN2K 软件,上述计算方法已包含在该程序中^[8].

3. 计算结果及讨论

3.1. Al 的微观组态与晶体结构

实验研究表明^[9],在 LaNi_5 中用 Al 原子部分取代 Ni 原子将使晶格常数变大,而取代位置不同所得到的晶格常数也将不同,对建立的 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 三种模型进行了结构计算,以得出最稳定能量及对应晶格常数.为了快速准确地找到最稳定结构的晶格常数,我们采用了 FLAPW 计算结合二维立方拟合的方法.

在文献[9]中,张瑞静等对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.51, 0.73, 1.01$) 进行了实验研究,并提出随着 Al 含量的升高晶格常数和体积成增大趋势.本文以此为参考将晶格常数选取在一定范围内($a = b = 0.997-1.047$ nm; $c = 0.359-0.415$ nm),从而得到 $8 \times 8 = 36$ 组数据,利用以下公式做最小二乘法二维立方拟合^[10]:

$$E(a, c) = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^{3-1} D_{ij} (a - a_0)^i (c - c_0)^j, \quad (1)$$

式中 a_0 和 c_0 是晶格常数 a 和 c 在本文取值范围内最低能量处对应的数值. 利用变分法可知 D_{01} 和 D_{10} 均等于零, 其他 10 个非零参数可以通过拟合得出 (表 2).

表 2 LaNi_{3.75}Al_{1.25} 三种模型利用 (1) 式拟合 $E(a, c)$ 所得到的参数值

模型	D_{ij}	拟合值
模型 1	$a_0 = 1.0247 \text{ nm}, c_0 = 0.4029 \text{ nm}$	
	$D_{00}/10^6 \text{ J}$	-1.5781
	$D_{02}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	1.7993
	$D_{03}/10^4 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	-1.2588
	$D_{11}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	1.6428
	$D_{12}/10^4 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	-5.1751
	$D_{20}/10^2 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	5.8663
	$D_{21}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	1.4228
	$D_{30}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	6.4446
模型 2	$a_0 = 1.0247 \text{ nm}, c_0 = 0.4018 \text{ nm}$	
	$D_{00}/10^6 \text{ J}$	-1.5781
	$D_{02}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	1.6252
	$D_{03}/10^4 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	-4.4897
	$D_{11}/10^2 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	9.1548
	$D_{12}/10^4 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	-1.3913
	$D_{20}/10^2 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	6.1165
	$D_{21}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	6.0408
	$D_{30}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	2.7744
模型 3	$a_0 = 1.0272 \text{ nm}, c_0 = 0.4000 \text{ nm}$	
	$D_{00}/10^6 \text{ J}$	-1.5781
	$D_{02}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	1.6885
	$D_{03}/10^4 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	-1.8537
	$D_{11}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	1.0047
	$D_{12}/10^4 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	-1.5990
	$D_{20}/10^2 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	6.3612
	$D_{21}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	6.2683
	$D_{30}/10^3 \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	2.5342

表 3 列出了根据以上拟合值得到的三种模型的晶格常数 a, c 和总能量 E_{tot} . 为了便于对计算值和实验值进行比较, 表 3 一并列出了 LaNi₅ 的计算值和 Sakai 等^[10] 的实验值. 通过比较发现, 材料 LaNi₅ 的晶格常数 a, c 的理论计算值与实验值差距均小

于 0.003 nm. 由此可见, 本文所采用计算方法较为精确.

表 3 拟合所得晶格常数 a, c 和总能量 E_{tot} 的理论值及实验值

	a/nm	c/nm	E_{tot}/eV
LaNi ₅	0.4992	0.3961	-437968.436
LaNi ₅ (实验) ^[10]	0.5018	0.3982	—
LaNi _{3.75} Al _{1.25} (模型 1)	0.5124	0.4029	-394518.9635
LaNi _{3.75} Al _{1.25} (模型 2)	0.5137	0.4018	-394519.0602
LaNi _{3.75} Al _{1.25} (模型 3)	0.5136	0.4000	-394519.0348

与 LaNi₅ 的晶格常数和总能量相比较, 已将 LaNi_{3.75}Al_{1.25} 三种模型的四胞模型化为单胞. 比较后发现三种模型的晶格常数都有所增加, 均能与文献 [7] 的实验结果相符, 这是由于 Al 原子半径 (0.143 nm) 大于 Ni 原子半径 (0.124 nm) 使得替代后晶格体积膨胀所致. 但晶格膨胀趋势比 LaNi_{5-x}M_x ($M = \text{Sn}, \text{Mn}$) 相对都要平缓些^[11, 12]. 比较后还可得知, 模型 1 的总能量高于模型 2 和模型 3 的总能量. 模型 2 的总能量最低, 但与模型 3 总能量仅相差 0.0254 eV. 因此, 模型 2、模型 3 均可能稳定存在.

3.2. 弹性性质

弹性常数、体弹性模量和切变模量是材料宏观机械性质的直观反映, 对材料生产有很高参考价值^[13]. 六角晶系弹性常数的计算可以根据 Jansen 和 Freeman^[14] 的弹性理论, 对 (1) 式求二阶导即可得到以下 3 个弹性常数线性组合 ($C_{11} + C_{12}, C_{13}, C_{33}$) 公式:

$$C_{11} + C_{12} = \frac{a_0^2}{2V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2}, \quad (2)$$

$$C_{13} = \frac{a_0 c_0}{2V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2 \partial c}, \quad (3)$$

$$C_{33} = \frac{c_0^2}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial c^2}. \quad (4)$$

由 (2)–(4) 式可推导出体弹性模量 B 和切变模量 G ,

$$B = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}}, \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{6} [(C_{11} + C_{12}) - 4C_{13} + 2C_{33}]. \quad (6)$$

表 4 给出了由理论计算得到的 LaNi₅ 和 LaNi_{3.75}Al_{1.25} 的弹性常数. 从表 4 可知, 本文计算给出的 LaNi₅ 的弹性常数、体弹性模量和切变模量与

Tanaka 等^[15] 的实验值一致,最大误差不超过 2.84% 结果优于 Hector 等^[16]应用 VASP 软件给出的计算值,也优于 Tatsumi 等^[17]采用赝势平面波方法给出的计算值.可见本文的 FLAPW 方法在晶体材料性质计算方面具有优越性,我们进一步将此方法推广到 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 弹性性质的计算.

表 4 弹性常数、体弹性模量和切变模量的实验值和理论值(单位为 GPa)

	$C_{11} + C_{12}$	C_{13}	C_{33}	B	G
LaNi_5 (实验值) ^[15]	286.9	84.8	230	126.6	68.0
LaNi_5 (计算值 1) ^[16]	274	89	222	124.3	60.3
LaNi_5 (计算值 2) ^[17]	325	93	266	142.6	80.8
LaNi_5 (本文计算值)	288.4	82.4	230.1	126.0	69.8
$\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ (模型 2)	281.2	82.3	227.3	124.5	68.2
$\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ (模型 3)	291.6	90.7	235.1	131.0	68.2

比较表 4 中模型 2、模型 3 体弹性模量可知,模型 2 的结构更为理想,因为模型 2 的体弹性模量 $B = 124.5 \text{ GPa}$ 较 LaNi_5 有所减小.这与 Berezniisky 等^[18]用超声波方法研究 $\text{LaAl}_x\text{Ni}_{5-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1, 1.4$) 时提出的随 x 增大体弹性模量有逐渐减小趋势的规律相符.模型 3 中 5 个 Al 原子全部取代位于 $3g$ 格位的 Ni 原子,根据 Al 原子取代不相邻 Ni 原子的规律^[7]可知,此模型因 Al 原子间距太小而使得结构不理想.由此可见,无论从稳定性还是从体弹性模量看,模型 2 都是最优模型,故以下的性质计算将以模型 2 为基础.

3.3. 能带结构与态密度

图 2 给出了 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的能带结构和投影总态密度,图 3—图 5 对 La, Ni, Al 的各分量态密度进行了比较.

图 2(a) 是 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的能带结构图,图 2(b) 是能带投影的总态密度图.需注意的是,分析采用的是四胞模型,所以各态密度应该是单胞的 4 倍.以费米能级 $E_F = -8.64797 \text{ eV}$ 为零点,这比 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$) 分别对应的费米能级 $-10.58733, -10.22557, -10.12302, -9.43731 \text{ eV}$ ^[19, 20] 均高,符合随着 Al 取代的增多费米能级升高的趋势. E_F 对应态密度为 $9.9433/\text{eVf.u.}$,显然这是导体材料,计算得到材料 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的电子线性比热系数为 23.45 mJ/molK^2 .

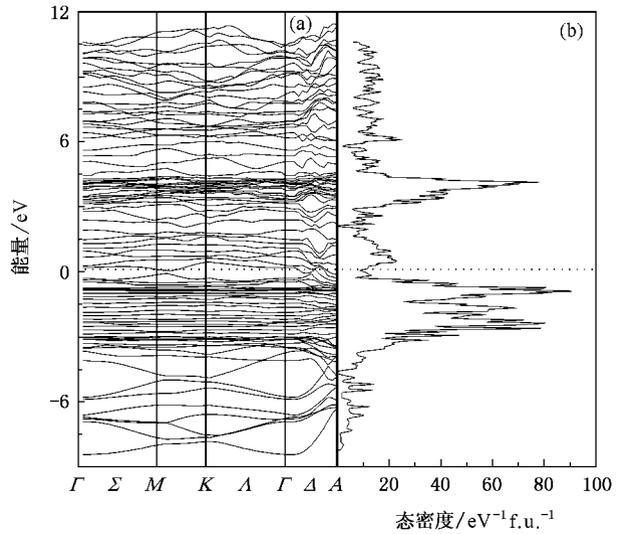


图 2 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的能带结构(a)和总态密度(b)

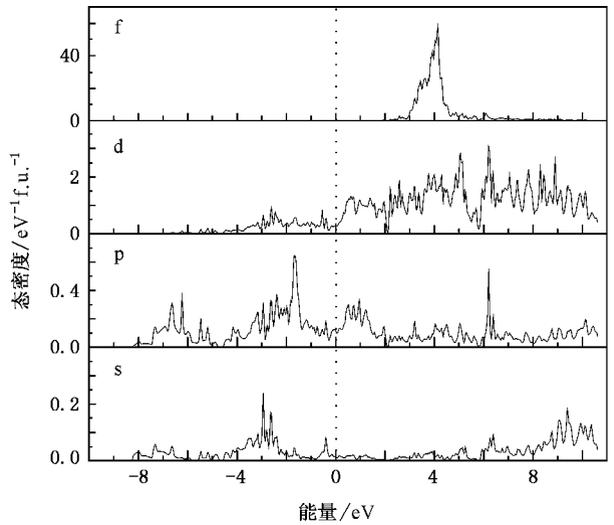


图 3 La 的各分量态密度

综合比较图 2—图 4 可知, E_F 以下有带宽为 8.25 eV 的占据带(价带),这主要是由 Ni 原子的 $3d$ 轨道提供,Al 原子的 $3p$ 轨道也有一定贡献,La 原子的 $4f$ 轨道几乎没有贡献; E_F 之上约 3.873 eV 附近也有一占据带(导带),这里主要由 La 原子的 $4f$ 轨道提供,Al 原子的 $3s$ 和 $3p$ 轨道也有少量贡献.从能带图上可以看出,整个能带分布范围内没有带隙出现,这主要是来自于 La 原子的 $5p$ 为内层满带提供的贡献.这些能带中最高占据带与 E_F 很接近,可以断定材料的金属性比较强.在 $-5 \sim -9 \text{ eV}$ 之间有 7 条能带,这主要是由 Al 原子的 $3s$ 态和 Ni 原子的 $4s$ 态相互作用产生的,其他原子轨道贡献相对较小.

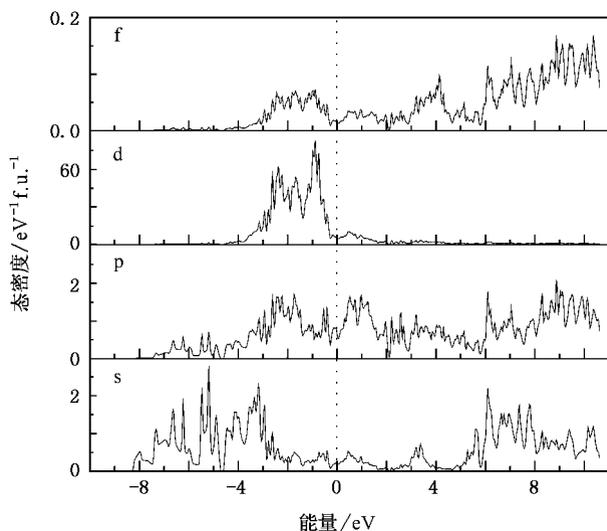


图 4 Ni 的各分量态密度

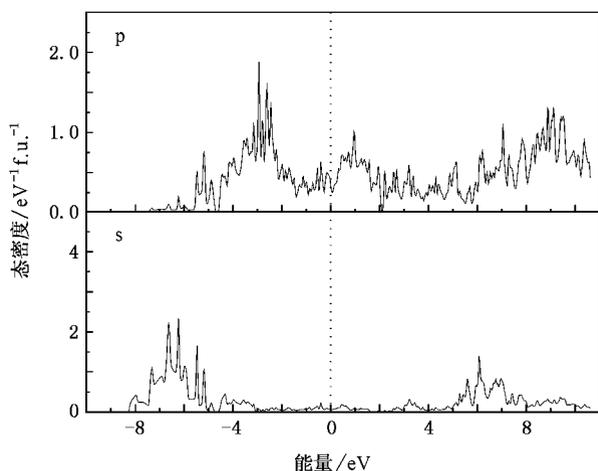
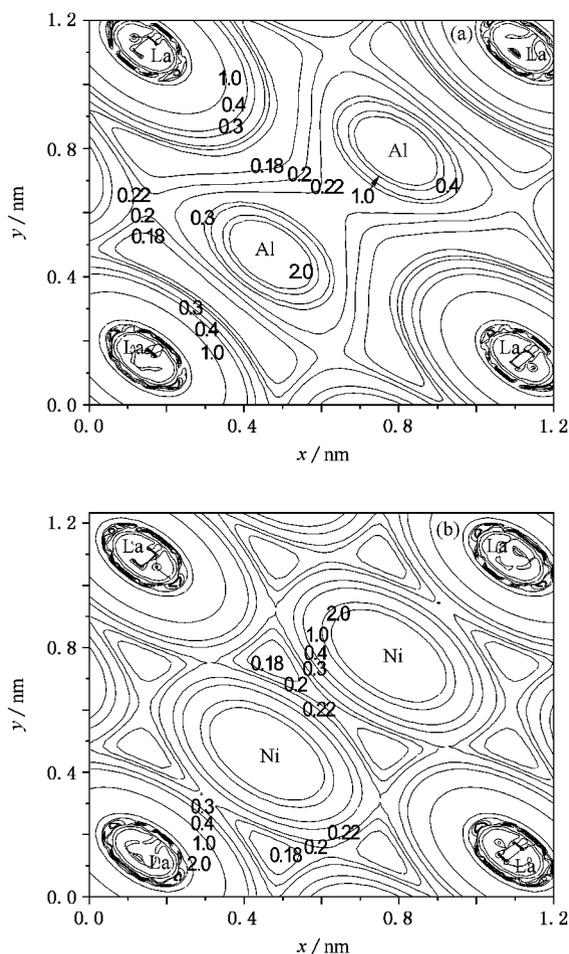


图 5 Al 的各分量态密度

3.4. 电荷密度

为全面了解 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 中 Al 原子的微观组态对材料的影响, 全面分析了包含 Al 原子各晶面的电荷密度等值线图(图 6、图 7)。

图 6(a) 是 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 四胞结构(0001)面中含 Al 原子的局部电荷密度等值线图, 与图 6(b) LaNi_5 (0001)面电荷密度等值线图比较后发现: 图 6(a)中 Al 原子与 Al 原子之间在电荷密度为 $0.22 \times 10^3/\text{nm}^3$ 处离域重叠, 成较强金属键; 而图 6(b)中 Ni 原子与 Ni 原子之间在电荷密度为 $0.22 \times 10^3/\text{nm}^3$ 处并未发生重叠。并且 La 原子与 Al 原子之间的电荷密度也均高于相同位置处 La 原子与 Ni 原子之间的电荷密

图 6 (0001)面电荷密度等值线图 (a)含 Al (b)不含 Al. 图中电荷密度单位为 $10^3/\text{nm}^3$

度。由此可见, Al 原子取代 Ni 原子后合金内部原子之间成键增强, 使得合金稳定性提高, 材料在宏观上表现出较强的抗粉化性能。

图 7 是中间层(0002)面和(21 $\bar{3}$ 0)纵切面的投影电荷密度等值线图。在图 7 中均表现出 Al 原子比 Ni 原子周围有较高的电荷密度分布。图 7(a)中在电荷密度为 $0.3 \times 10^3/\text{nm}^3$ 处发现 Al 原子与 Ni 原子、Ni 原子与 Ni 原子之间的电荷密度发生大范围离域重叠, 形成较强的金属键; 图 7(b)显示在电荷密度为 $0.28 \times 10^3/\text{nm}^3$ 处也有电荷密度离域重叠现象, 说明上、中、下三层原子之间的相互作用也得到加强。因为(0002)面与(21 $\bar{3}$ 0)面分别有 3 个和 4 个 Ni 原子被 Al 原子取代, $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 比 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ [20] 的电子弥散更广, 金属键更强, 从而替代 Al 原子的增多增强了合金的稳定性。从图 6 和图 7 还可发现, Al 原子与 La 原子的成键作用弱于 Al 原子与 Ni 原子, 可

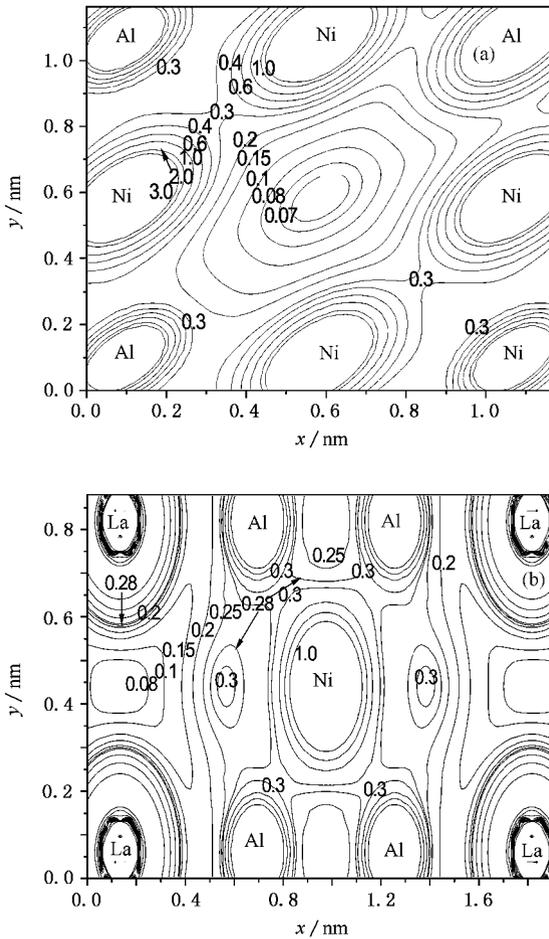


图7 (0002和 $2\bar{1}30$)面的电荷密度等值线图 (a) χ 0002)面, (b) χ $2\bar{1}30$)面. 图中电荷密度单位为 $10^3/\text{nm}^3$

以通过 Ce, Pr 和 Nd 等原子取代 La 原子的方法来改善合金的成键^[21], 进一步提高材料的抗粉化能力.

4. 结 论

1) 在全电子水平上, 采用基于 GGA 密度泛函和 FLAPW 方法, 根据 Al 原子对 Ni 原子的取代原则, 对 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 建立了三种最可能模型, 并对其晶格常数、总能量、弹性性质综合分析得出 Al 原子同时取代 $3g$ 和 $2c$ 格位 Ni 原子的结构是最优结构(模型 2), 其晶格常数为 $a = b = 0.5137 \text{ nm}$, $c = 0.4018 \text{ nm}$.

2) 对弹性性质做了理论计算分析, 并对 LaNi_5 弹性常数实验值与理论值做了比较, 发现本文所使用的计算方法比较精确. 给出了 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的弹性常数 $C_{11} + C_{12} = 281.2 \text{ GPa}$, $C_{13} = 82.3 \text{ GPa}$, $C_{33} = 227.3 \text{ GPa}$, 体弹性模量 $B = 124.5 \text{ GPa}$, 切变模量 $G = 68.2 \text{ GPa}$, 这与随 Al 原子取代量增大体积模量逐渐减小的规律相符合.

3) 对费米能级、态密度、能带结构做了计算, 发现态密度主要由 La 原子的 $4f$ 轨道和 Ni 原子的 $3d$ 轨道贡献, 同时还得知 Al 原子的 $3s$ 轨道与 Ni 原子的 $4s$ 轨道对费米能级以下 $-5 \sim -9 \text{ eV}$ 之间有 7 条能带提供主要贡献. 给出了材料 $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ 的电子线性比热系数为 23.45 mJ/molK^2 .

- [1] Van Vucht J H N, Kuijpers F A, Bruning H C A M 1970 *Philips Res. Rep.* **25** 133
- [2] Willems J J G, Buschow K H 1987 *J. Less-Com. Met.* **129** 13
- [3] Dayan D, Mintz M H 1980 *J. Less-Com. Met.* **73** 1524
- [4] Guo J, Wei W L, Ma S Y *et al* 2003 *Mater. Sci. Eng.* **B 98** 21
- [5] Liu S, Zheng H, Zhao Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 756 (in Chinese) [刘实、郑华、赵越等 2003 物理学报 **52** 756]
- [6] Peng S M, Zhao P J, Huang Z L *et al* 1998 *At. Energ. Sci. Techn.* **32** 456 (in Chinese) [彭述明、赵鹏骥、黄泽宁等 1998 原子能科学技术 **32** 456]
- [7] Zhang R J, Wang Y M, Lu M Q *et al* 2005 *Acta Mater.* **53** 3445
- [8] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H *et al* 2001 *Computer Code WIEN2K* (Vienna: University of Technology)
- [9] Zhang R J, Li M Q, Cao D L *et al* 2004 *Chin. J. Rare Met.* **28** 678 (in Chinese) [张瑞静、吕曼祺、曹大力等 2004 稀土金属 **28** 678]
- [10] Sakai T, Ogur T, Miyamura H *et al* 1990 *J. Less-Com. Met.* **161** 193
- [11] Crivello J C, Gupta M 2003 *J. Alloys Compd.* **356—357** 151
- [12] Tai C Y, Marasinghe G K, Pringle O A *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6731
- [13] Wei Z, Zhao Y P 2004 *Chin. Phys.* **13** 1320
- [14] Jansen H J F, Freeman A J 1987 *Phys. Rev.* **B 35** 8207
- [15] Tanaka K, Okazaki S, Ichitsubo T *et al* 2000 *Intermetallics* **8** 613
- [16] Hector L G Jr, Herbst J F, Capehart T W 2003 *J. Alloys Compd.* **353** 74
- [17] Tatsumi K, Tanaka I, Tanaka K *et al* 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 6549
- [18] Berezniisky M, Hightower A O, Yeheske O *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5010
- [19] Gao T, Qi X H, Chen B 2005 *Chin. J. Nonferr. Met.* **15** 1092 (in Chinese) [高涛、齐新华、陈波 2005 中国有色金属学报 **15** 1092]
- [20] Chen D, Gao T, Qi X H *et al* 2006 *Rare Met. Mater. Eng.* **35** 1383 (in Chinese) [陈东、高涛、齐新华等 2006 稀有金属材料与工程 **35** 1383]
- [21] Chen J, Dou S X, Liu H K 1996 *J. Power Sources* **63** 267

First-principles study on the microarrangement of Al and structure and elasticity of $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ *

Zhou Jing-Jing Gao Tao[†] Zhang Chuan-Yu Zhang Yun-Guang

(*Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China*)

(Received 12 June 2006 ; revised manuscript received 25 December 2006)

Abstract

The density functional theory on the level of generalized gradient approximation and full-potential linearized augmented plane wave , and the two-dimensional cubic fitting method have been used to calculate the geometrical and elastic property of $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ compound. The results indicate that the substitutional Al atoms in this compound are most likely to occupy part of the equivalent positions of $3g$ and $2c$. The optimized lattice parameters $a = b = 0.5137$ nm , $c = 0.4018$ nm , the elastic constants $C_{11} + C_{12} = 281.2$, $C_{13} = 82.3$, $C_{33} = 227.3$, the bulk modulus $B = 124.5$ and shear modulus $G = 68.2$ GPa have also been worked out. The density of state , band structure and charge density have been presented , and the electronic specific heat 23.45 mJ/molK² for $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$ has been estimated.

Keywords : $\text{LaNi}_{3.75}\text{Al}_{1.25}$, hydrogen storage alloy , full-potential linearized augmented plane wave , elastic constant

PACC : 4630 , 6155H , 7115B , 7120C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10276027).

[†] Corresponding author. E-mail : gthhl@163.com