

# 金属 Nb 中 H 的量子行为研究\*

刘志明 何志 马琰铭 崔田† 刘冰冰 邹广田

(吉林大学超硬材料国家重点实验室,长春 130012)

(2007 年 12 月 5 日收到,2007 年 12 月 29 日收到修改稿)

采用基于密度泛函原理的赝势平面波方法,计算了 H 在 Nb 晶体中的势场.通过求解 H 在该势场中的 Schrödinger 方程,得到了 H 的振动状态.计算结果表明,H 的基态和第一激发态是局域的,第二激发态是非局域的,可以在 T 点之间迁移以及做  $4T/6T$  环运动.

关键词:第一性原理,金属氢化物,量子振动

PACC:6170T,7115A

## 1. 引言

H, He 等小型原子存在于过渡金属中时,由于其质量远小于金属原子,量子行为较为显著<sup>[1]</sup>,对宿主的电子结构和性质有显著的影响,相关研究一直备受关注<sup>[1]</sup>.诸如材料的氢脆、可逆储氢以及核能燃料行为和放射产物对构件的影响等工程实际中,都无法回避氢在金属,尤其是过渡金属中的行为和对宿主的影响,因而具有极强的应用背景.在该领域内,一个很重要的研究内容是小原子在晶格中的动力学行为.由于晶体中金属原子对 H 的作用势不能解析表达,使得人们对 H 量子行为的了解一直不是十分清楚.近年来计算方法的改进和计算机硬件的飞速发展使获得高精度、数值化的相互作用势成为可能.本文从第一性原理出发,以绝热的方式在 Nb 晶胞中离散地移动 H,得到 H 在 Nb 中的势函数,再求解在势场中运动的 H 的 Schrödinger 方程,定量地探讨了 H 在 Nb 中的量子运动特性.

一般情况下,H 在 Nb 中以填隙方式存在,氢铌配比小于 1 时 H 占据 Nb 间隙的四面体中心点(T 点)<sup>[2]</sup>,H 的振动状态取决于 T 阱的深度和形状.由于过渡金属 Nb 之间的强金属性结合,H 的引入只能导致微弱的晶格弛豫,因此采用完整宿主晶格近似

足以精确地描述 H 所感受到的相互作用.Hou 等人于 1984 年采用第一性原理方法计算了 NbH 体系高对称轴  $T-O$  (四面体心到八面体心)的势函数,计及非简谐效应,得到了 H 及其同位素 D 的声子激发频率<sup>[3]</sup>,分别为 121 meV, 180 meV 和 234 meV,与 Ritcher 等<sup>[4]</sup>和 Echert 等<sup>[5]</sup>的实验结果( $122 \pm 1$ ,  $166 \pm 2$ ,  $231 \pm 2$ )很好地符合.Tao<sup>[6]</sup>于 1986 年在完整宿主晶格近似下计算了 Nb 单胞(100)面上的相互作用势,较为精确地计算了 H 的振动能级,确定了零点振动能约为 236 meV.1990 年, Ikeda 等<sup>[7]</sup>从实验上研究了  $ZrH_2$  和  $NbH_{0.3}$  中 H 的振动问题,结果显示  $ZrH_2$  中 H 的前 3 个振动模式是简谐的,而  $NbH_{0.3}$  中除了第一个模式“看起来”是简谐的,其他两个模式都是非简谐的,说明  $NbH_x$  中 H 势的非简谐效应对较高的激发能级而言是不可忽略的.这些研究结果与其他研究工作<sup>[8]</sup>表明  $NbH_x$  中 H 的振动是复杂的.为了更为全面、准确而深入地认识金属中 H 的行为,获得精确的三维晶格中的氢-晶格势,进而对 H 的三维振动加以描述是十分必要的.

本文在完整宿主晶格近似下,通过在 Nb 间隙中移动 H,利用基于密度泛函理论的赝势平面波方法进行总能计算,得到了三维的 Nb-H 势相互作用势,直接求解 H 在该势场中运动的 Schrödinger 方程,全面而定量地给出了 H 的量子振动信息.

\* 国家自然科学基金(批准号:10574053,10674053,10276016),教育部优秀青年教师资助计划(批准号:2003355),教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:20052),国家重点基础研究发展计划项目(批准号:2005CB724400),教育部科技创新工程重大项目培育资金(批准号:2004295)和 2007 年度长江学者奖励计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

## 2. 模型与计算方法

前期研究结果显示<sup>[9]</sup>,低浓度下( $NbH_x, x < 1$ ) H 在 Nb 中的  $T$  阱深度与浓度的相关性很弱.因此采用  $Nb_2H$  模型作为研究对象,获得 H 在 Nb 中的势函数是切实可行的:在 Nb 单胞中放置一个 H 构成周期单元,针对 H 的每一个试探位置,通过自洽计算(SCF)体系的总能,即可得到在该空间内的势函数.本文以  $0.2\text{\AA} \times 0.2\text{\AA} \times 0.2\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 0.1\text{ nm}$ ) 的网格密度进行 H 位置试探,得到了较为平滑的势函数.由于采用了赝势模型下的平面波基展开,H 不可进入 Nb 赝势截断半径内,实际计算中将 H 与 Nb 之间的间距限制在两者赝势截断半径之和约 1.5 倍以上.考虑到 Nb 单胞的点对称特性,将单胞按体心立方对称群进行约化,仅在不可约空间内进行 H 试探,通过对称操作还原到整个单胞.势函数的 SCF 计算采用 CASTEP 第一原理计算软件<sup>[10]</sup>完成.计算中使用了超软赝势(ultrasoft pseudopotential)<sup>[11]</sup>,晶胞的对称性取为  $P_1$ , $k$  取样点为  $8 \times 8 \times 8$  的 Monkhorst-Pack<sup>[12]</sup>网格,截断能为 320 eV.因为氢原子振动本征值求解过程中需要在整个单胞内进行积分,要求势函数连续,因此用上凸的二次超曲面势模拟限制半径内的区域,以使势函数在单胞内连续并且保证 Nb 附近区域表现为较高的势垒.

在单胞内求解 H 运动的 Schrödinger 方程,以研究 H 的行为.用  $10 \times 10 \times 10$  个余弦函数作为波函数展开基矢.由于采用实的基函数,哈密顿矩阵为实对称阵,可以通过安全可靠的 Jacobi 旋转法求得本征值、本征向量及各本征态下的位置概率密度分布.应当指出,由于采取了限制半径内的近似作用势,导致高本征态并不十分可靠,只有那些低于鞍点  $O$  的本征值对应的本征态才能对 H 状态进行准确的刻画,因此本文仅讨论前三组本征态.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 收敛性检验

由于计算工作量的限制,H 的试探位置不可能无限精细,而作用势的精度取决于 H 试探位置网格的疏密程度和 SCF 的精度,首先需要对作用势的精度进行检验.我们在(100)面上进行了更为精细的网

格计算,得到的相互作用势函数与当前网格步长下的势函数符合得很好.

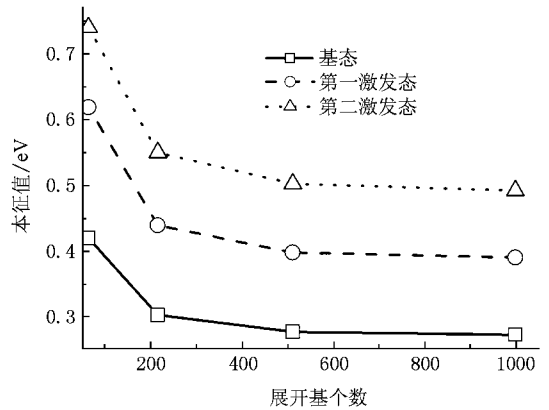


图1 本征值的收敛性

一旦势函数确定,本征方程的求解精度就取决于所选取的展开空间维数.为了保证收敛性,我们进行了  $4 \times 4 \times 4, 6 \times 6 \times 6, 8 \times 8 \times 8, 10 \times 10 \times 10$  个基函数下的本征方程求解,结果表明用  $8 \times 8 \times 8$  和  $10 \times 10 \times 10$  个基函数展开得到的第一激发能量量子间的差别小于 4 meV,图 1 为本征值对展开基个数的依赖关系,说明采用这两组展开基的计算精度已经可以接受.本文选取  $10 \times 10 \times 10$  个基函数进行波函数的展开,以保证计算结果的可靠性.

### 3.2. H 的振动能级

图 2 给出了 H 的前四组振动能级.对称性导致能级结构出现简并,但是简并度存在显著差异.基态(零点振动)为完全的六重简并,本征值为 272 meV,表明 H 陷落于  $T$  阱底时,具有完全的各向同性谐振子特性,与文献[7]得到的  $NbH_{0.3}$  结果一致.激发态则呈现与势场对称性相关的能级简并和劈裂特性,

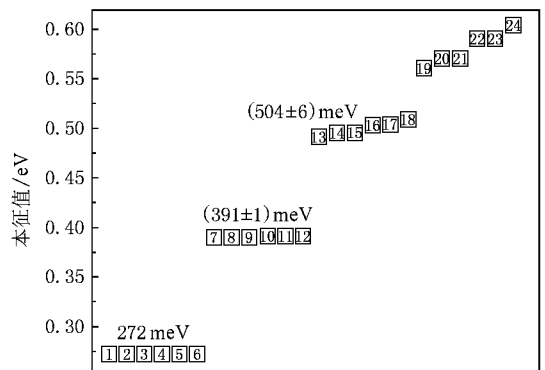


图2 氢原子的振动能级

随着能级的升高,能级劈裂愈发严重.第一组激发态劈裂为两组三重简并能级,能量差约为 2 meV,从基态跃迁到第一激发态的激发能量约为 119 meV.第二激发态进一步劈裂,每个三重简并能都分支到一个单态和一组二重简并能.二级激发能量量子约为 232 meV.高激发态能级的劈裂反映了 H 势与简谐势的偏离.所有激发能量量子(振动频率)均略低于 NbH 中的一级振动频率<sup>[6]</sup>,与实验测得的 NbH<sub>0.3</sub> 谱<sup>[7]</sup>之间的差异很小,由此可以推断,Nb 中 H 浓度降低对振动频率的影响十分微弱.

### 3.3. H 的位置概率分布

因为可以直接反映 H 处于局域态还是扩展态

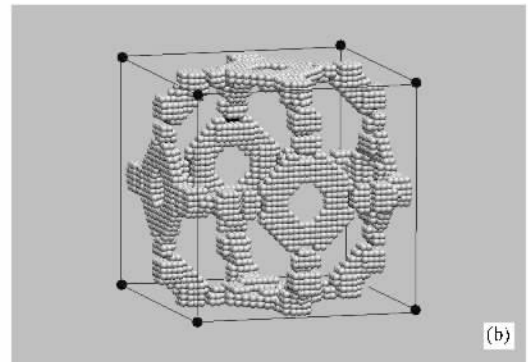
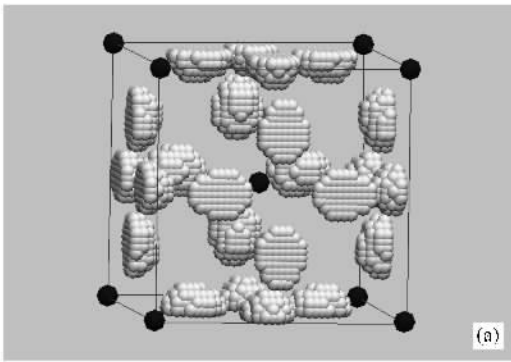


图 3 氢原子的基态(a)和第二激发态(b,能级编号 13)的位置分布概率(图中实心点为 Nb,灰度点表示氢原子分布概率大于 0.01(相对值)的坐标位置)

为了进一步了解 H 在(100)面上的行为,构造了更为精细的二维势函数,采用  $16 \times 16$  个基函数展开 H 运动波函数,然后求解二维 Schrödinger 方程,以获取 H 活动范围的更为详尽信息.图 4 给出了二维模型中的概率密度分布(亮色调为高密度区).显然,图 4(a)(b)分别对应图 3(a)(b)中的局域态和扩展态.而图 4(c)则对应三维模型中的第十四个本征态,在该状态下,H 位置分布呈现一定的分立性,但是高概率分布区域之间的间距远小于基态时的间距,因此很容易发生 H 在相邻 T 点之间的隧穿迁移,从而影响 H 的扩散性能.图 4(d)所描绘的高激发态本征值已经高于鞍点 O,此时 H 表现得更为活跃,势垒 O 已经不能成为 H 运动的障碍,H 甚至

的定量信息,所以在金属中 H 的动力学研究中,H 的活动范围或位置分布概率一直是有重要意义也是十分有趣的问题.结果表明,处于基态和第一激发态的原子高概率陷落于 T 阱中,具有很强的局域性;处于第二激发态的原子则可以在(100)面上的 4T 环和垂直于  $c_3$  轴的 6T 环间跳跃,呈现扩展态结构.图 3 给出了基态(局域态)和第二激发态(扩展态)原子位置概率密度分布.鉴于 H 在 Nb 中的稳定受主地位,H 从金属中攫取自由电子,形成呈现负电性的准粒子,电磁相互作用可能是导致 H 跃迁到第二激发态,从而实现远距离扩散的重要因素.图示结果表明(100)面上的扩展态在 H 的量子迁移中占据主导地位.

可能占据 O 点(hopping state),考虑具有如此高能量的 H 具有很高的活动性,采用经典模型已经足以描述其运动,此处不再讨论.

## 4. 结 论

采用第一原理方法计算了 Nb 单胞中不同 H 位置下的总能,获得了 H 在晶格中感受到的三维作用势,直接求解 Schrödinger 方程确定了 H 的振动能级和位置分布概率.结果表明 H 的基态和第一激发态是局域的,而第二激发态存在非局域态和隧道态,在更高能量的激发下,H 将越过 O 点势垒,甚至可能占据 O 点(hopping state).

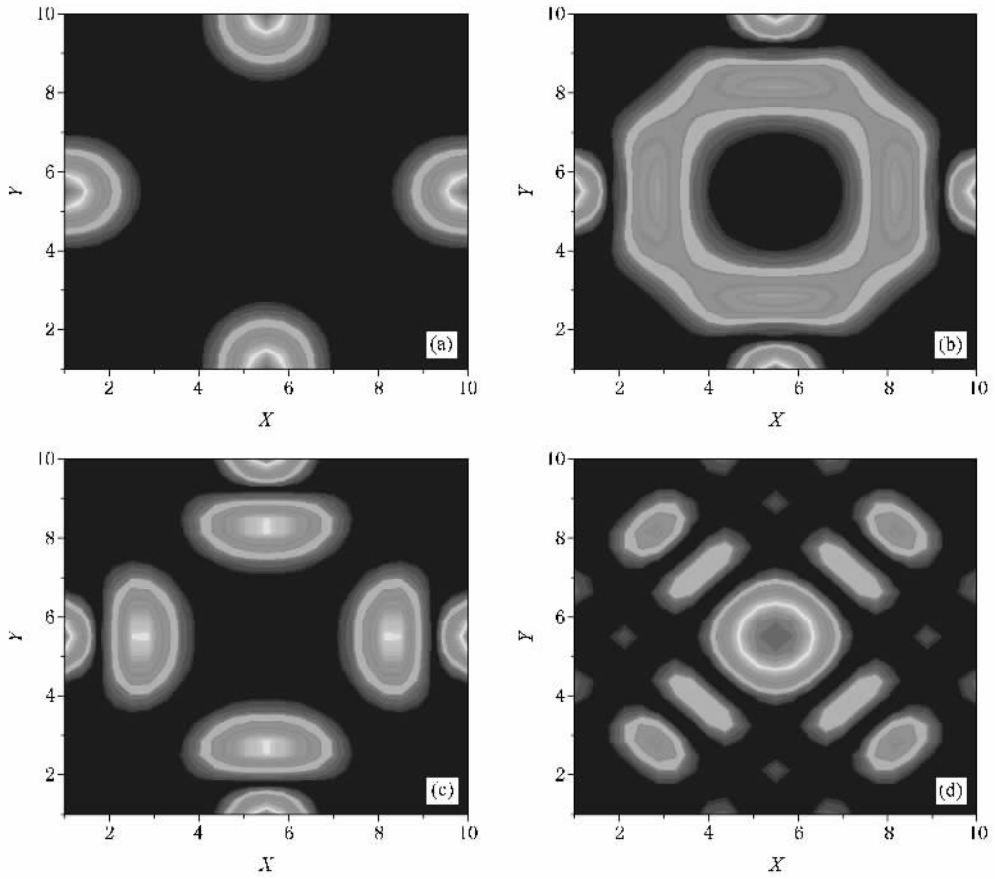


图 4 二维模型下的原子位置概率分布(从(a)到(d)依次为二维表示中的第一、第三、第四和第十一本征态)

- [ 1 ] Alefeld G , Völk J 1983 *Hydrogen in Metal* ( Berlin , Heidelberg , New York : Springer-Verlag ) p1
- [ 2 ] Smithson H , Marianetti C A , Morgan D , Van der Ven A . , Predith A , Ceder G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144107
- [ 3 ] Ho K M , Tao H J , Zhu X Y 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1586
- [ 4 ] Ritcher D , Shapiro S M 1980 *Phys. Rev. B* **22** 599
- [ 5 ] Echert J , Goldstone J A , Tonks D , Richter D 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1980
- [ 6 ] Tao H J , Ho K M , Zhu X Y 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8394
- [ 7 ] Ikeda S , Furusaka M , Fukunaga T , Taylor A D 1990 *J. Phys. : Condens. Matter* **2** 4675
- [ 8 ] Li Y P , Zhang H F , Pan B C 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 623 ( in Chinese ) [ 李永平、张海峰、潘必才 1994 物理学报 **43** 623 ]
- [ 9 ] Liu Z M , Cui T , Ma Y M , Liu B B , Zou G T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4877 ( in Chinese ) [ 刘志明、崔田、马琰铭、刘冰冰、邹广田 2007 物理学报 **56** 4877 ]
- [ 10 ] Segall M D , Lindan P L D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [ 11 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 12 ] Monkhorst H J , Pack J D 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748

# Quantum behavior of a hydrogen atom in metal Nb<sup>\*</sup>

Liu Zhi-Ming He Zhi Ma Yan-Ming Cui Tian<sup>†</sup> Liu Bing-Bing Zou Guang-Tian

(*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 5 December 2007; revised manuscript received 29 December 2007)

## Abstract

The potential that a hydrogen atom experiences in a metallic niobium crystal is calculated using the pseudopotential plane-wave method based on density functional theory. The quantum states of the hydrogen atom in such a potential are obtained by solving Schrödinger equation directly. The ground state and the first excited state are shown to be local, while the others are delocalized. A hydrogen atom in high excited states may move on a  $4T$  or  $6T$  ring.

**Keywords** : first-principles, metal hydride, quantum vibration

**PACC** : 6170T, 7115A

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574053, 10674053, 10276016), the Excellent Young Teachers Program of Ministry of Education, China (Grant No. 2003355), the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. 20052), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB724400), the Cultivation Foundation of the Key Program of the Scientific and Technical Innovation of Ministry of Education, China (Grant No. 2004295) and the 2007 Cheung Kong Scholar Programme of China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : cuitian@jlu.edu.cn