

## LaNi<sub>5</sub> 电子结构与成键特征\*

郭进 韦文楼 马树元 高英俊 方志杰

(广西大学物理系, 南宁 530004)

**摘要** 利用电荷自洽离散变分  $X_\alpha$  (SCC-DV- $X_\alpha$ ) 方法计算了 LaNi<sub>5</sub> 及其氢化物的电子结构, 分析了 LaNi<sub>5</sub> 合金氢化物中氢原子与合金元素的成键方式, 合金中氢化物形成元素与非形成元素的作用机理. 在 LaNi<sub>5</sub> 的氢化物中, Ni 4p 与 H 1s 轨道作用形成共价键; Ni 原子与 La 原子也有轨道离域成键, 但随氢原子的进入而减弱; 吸氢使 LaNi<sub>5</sub> 的  $a$  轴比  $c$  轴更容易发生变化.

**关键词** 电子结构, 成键特征, LaNi<sub>5</sub> 氢化物

中图法分类号 TG111.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-010-03

## ELECTRONIC STRUCTURES AND BOND CHARACTER FOR LaNi<sub>5</sub>

GUO Jin, WEI Wenlou, MA Shuyuan, GAO Yingjun, FANG Zhijie

Department of Physics, Guangxi University, Nanning 530004

Correspondent: GUO Jin, professor, Tel: (0771)3232666, E-mail: jguo58@sina.com

Supported by National Nature Science Foundation of China (No.50171023, 59861001)

Manuscript received 2002-03-08, in revised form 2002-06-10

**ABSTRACT** The electronic structures of LaNi<sub>5</sub>, which were applied to analyze the bonding styles between hydrogen and alloying elements in LaNi<sub>5</sub> alloy and roles of hydride forming and non-forming elements, were investigated by the SCC-DV- $X_\alpha$  (self-consistent-charge discrete variational  $X_\alpha$ ) method. It was found that the covalent bond is formed by Ni4p orbit hybridizing with H1s orbit, and the delocalized bond which is weaken when hydride is formed, is formed among Ni atoms and La atoms. The  $a$  axis of LaNi<sub>5</sub> unit cell can be changed easier than  $c$  axis when hydrogen atom was absorbed.

**KEY WORDS** electronic structure, bond character, LaNi<sub>5</sub> hydride

LaNi<sub>5</sub> 基合金由于具有很好的吸收、释放氢的特性, 成为目前应用最为广泛的贮氢合金之一. 在实验和理论上, 都得到了较为全面的研究, 如 Sakai 等<sup>[1]</sup> 研究了替换元素  $M$  ( $M=Mn, Cu, Cr, Al, Co$ ) 对 LaNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> 合金贮氢性能的影响; Yukawa 等<sup>[2]</sup> 研究了合金元素对 LaNi<sub>5</sub> 基合金电子结构的影响, 以及吸氢八面体结构中原子间化学键的性质与贮氢性能的关系; 林勤等<sup>[3]</sup> 曾对 RENi<sub>5</sub> ( $RE=La, Ce, Pr, Nd$ ) 的 Fermi 能级与平台氢压的关系进行了研究. 然而, 对 LaNi<sub>5</sub> 合金氢化物中 H 原子与合金元素的成键方式, 合金中氢化物形成元素与非形成元素的作用机理的研究尚较为少见. 本文将利用

电荷自洽离散变分  $X_\alpha$  (SCC-DV- $X_\alpha$ ) 方法分析研究 LaNi<sub>5</sub> 及其氢化物电子结构与成键特征.

### 1 模型与方法

LaNi<sub>5</sub> 是一种具有 CaCu<sub>5</sub> 型晶体结构的稀土贮氢合金, 空间群为  $P6/mmm$ . 点阵常数  $a=0.5019$  nm,  $c=0.3982$  nm, 其氢化物在直到  $x=1.0$  的浓度范围内仍是单相六方结构的 CaCu<sub>5</sub> 型合金相<sup>[4]</sup>. LaNi<sub>5</sub> 吸氢后, H 原子处于 La 原子、Ni 原子组成的两种四面体和八面体间隙位置, 但对于四面体间隙, 由于其原来的间隙半径相对较小, 如果其相邻已有一个多面体中溶入 H 原子, 使其间隙半径变得更小, 这样的四面体再进入 H 原子是很困难的, 因此, 进入贮氢合金内部的 H 原子应主要是存贮于八面体间隙<sup>[2]</sup>. 图 1 为根据此种八面体间结构并在 LaNi<sub>5</sub>H<sub>y</sub> ( $y < 0.4$ ) 晶体结构基础上构筑的原子簇模型. H 原子占据了具有  $P6/mmm$  空间群晶体中的 3f 位置, 这是一个有两个 Ni(1) 原子、两个 Ni(2) 原子和两个 La 原子构成的八面体中心. 图 1 所示的原子簇模型吸氢前后

\* 国家自然科学基金 50171023 和 59861001、广西自然科学基金 (桂科基 0144033) 和广西“十百千人才工程”基金 2000220 资助项目

收到初稿日期: 2002-03-08, 收到修改稿日期: 2002-06-10

作者简介: 郭进, 男, 1958 年生, 教授, 博士

分别表为 La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub> 和 La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>H.

为了计算 LaNi<sub>5</sub> 及其氢化物的电子结构, 本文采用了 SCC-DV-X<sub>α</sub> (电荷自洽离散变分 X<sub>α</sub>) 方法. 此方法是基于非相对论单电子 Hamiltonian 方程

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r)$$

式中 Coulom 势  $V_{\text{coul}}(r)$  是分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势

$$V_{\text{coul}}(r) = -\sum_v \frac{Z_v}{|r - R_v|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

其中  $Z_v$  为第  $v$  个原子的核电荷数,  $R_v$  为第  $v$  个核的坐标,  $r$  和  $r'$  分别为电子坐标,  $V_{\text{xc}}(r)$  是电子间的近似交换势

$$V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left[ \frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{3/2}$$

其中  $\alpha$  是交换常数, 取值范围通常为  $2/3 \leq \alpha \leq 1$ , 本文计算中取  $\alpha = 0.7$ .

用 LCAO-MO 方法, 将分子波函数向原子轨道展开为  $\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \phi_k(t)$ , 系数  $C_{ki}$  可以通过久期方程来获得.

计算中, 采用冻壳层模型, 各原子的外层电子组态分别为: La-4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>4f<sup>0</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>0</sup>; Ni-3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>; H-1s<sup>1</sup>. 原子簇模型的晶胞参数取自文献 [4], 并忽略了 LaNi<sub>5</sub> 吸氢后点阵的膨胀.

## 2 结果与讨论

单质元素 La 和 H 之间能形成很强的化学键, 可形成稳定的氢化物, 而 Ni 则为氢化物非形成元素. 但在 LaNi<sub>5</sub> 合金中, La, Ni 与 H 的作用明显与单质元素不同. 图 2 为吸氢后 LaNi<sub>5</sub> 晶胞中八面体 (图 1) 的电荷等密度 (DOS) 分布.

由图 2 可以看出, H 的电荷等密度分布与 Ni 的电荷等密度分布有明显的重叠, 与 La 的电荷等密度分布没有重叠的趋向, 表明在 LaNi<sub>5</sub> 的氢化物中 H 与 La 没有直接的成键作用, 而与 Ni 有成键作用. 从 Ni 的电子组态 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup> 判断, 在 LaNi<sub>5</sub> 的氢化物中 Ni 参与成键的轨道主要为 3d 轨道和外层空轨道如 4p 轨道. 由于吸氢前后, 各类 Ni 的 3d 分波态密度仍只有一穿过 Fermi 能级的成键态与 H 的 1s 分波态密度没有重叠 [5], 表明 Ni 的 3d 轨道不与 H 原子作用. 可见图 2 中 H 的电荷等密度分布与 Ni 的电荷等密度分布的重叠, 应为 H 的 1s 与 Ni 的 4p 轨道的重叠作用, 即 H1s 与 Ni4p

轨道离域杂化形成共价键. 图 3 为 H1s 和 Ni4p 的分波态密度, 图中在 Fermi 能级以下的成键区 H1s 和 Ni4p 的分波态密度有明显重叠, 也表明了 H1s 与 Ni4p 轨道的成键作用.

H 原子进入 LaNi<sub>5</sub> 的晶格间位置后, 使 LaNi<sub>5</sub> 的晶格产生变形, 主要是沿着 LaNi<sub>5</sub> 的  $a$  轴发生变化, 两 La 原子的间距稍有增大, 其晶胞常数比  $c/a$  由吸氢前的 0.794 变为吸氢后的 0.789 [6]. 从以上分析知道, 由于 H 原子与 Ni 原子之间形成共价键, 而与 La 原子没有成键

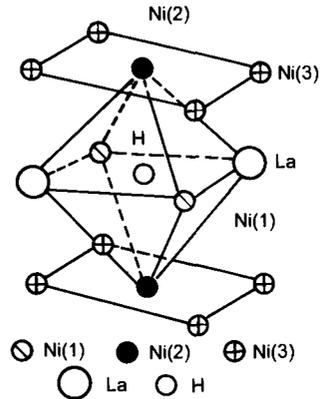


图 1 计算所用原子簇模型

Fig.1 Cluster model used in the calculation

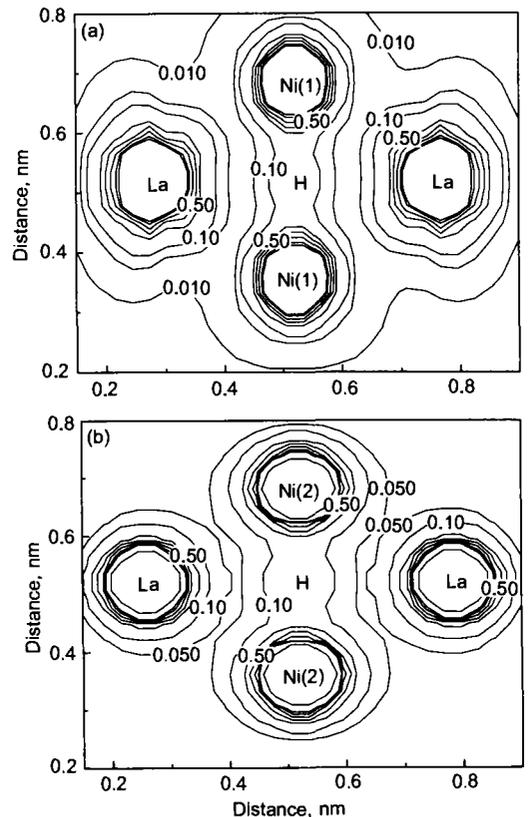


图 2 LaNi<sub>5</sub> 氢化物晶胞中八面体的电荷等密度分布

Fig.2 Charge density distribution in the La<sub>4</sub>Ni<sub>12</sub>H cluster

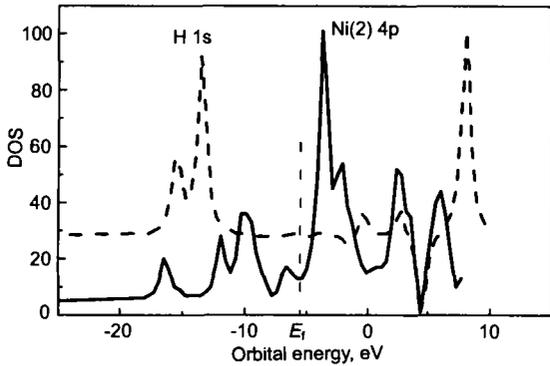


图3 Ni4p 和 H1s 的分波态密度

Fig.3 The 4p-type DOS of Ni atom and the 1s-type DOS of H atom

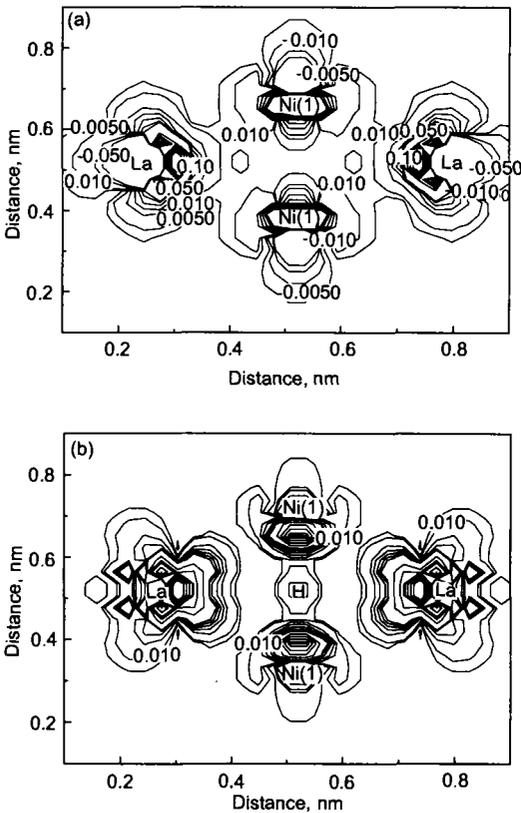


图4 LaNi<sub>5</sub> 晶胞中八面体原子簇的 La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub> 和 La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>H 的“分子”轨道分布

Fig.4 The molecular orbit distribution in the clusters of La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub> (a) and La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>H (b)

作用,使得 La 原子在 a 轴方向的键合力减弱,因而 H 进入吸氢八面体(图 1)后所引起的晶胞体积膨胀,将主要是使 La 原子向外移动,使得 a 轴的膨胀大于 c 轴的膨胀.

图 4 为吸氢前后八面体原子簇(图 1)La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub> 和 La<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>H 的“分子”轨道分布.吸氢前,La 与 Ni 之间的相互作用(图 4a)主要是 Ni 的 3d 轨道与 La 的 4f 轨道的离域作用<sup>[5]</sup>;但这种作用在吸氢后被明显减弱(图 4b),La 与 Ni 之间的成键作用在吸氢后被减弱可能是造成贮氢合金经多次吸放氢后出现粉化的原因之一.在氢化物的形成过程中 Ni 与 La 之间成键被减弱,同时 Ni 与 H 之间形成共价键(图 4b).由于 H 和 Ni 的电负性差只有 0.29,可见两者之间所形成的共价键是比较弱的,这种较弱的成键作用有利于 H 被释放出来.可以认为,H 与非氢化物形成元素 Ni 的弱键作用是 LaNi<sub>5</sub> 合金在较为合理的条件下吸氢并能把氢释放出来的主要特征.

### 3 结论

在 LaNi<sub>5</sub> 的氢化物中,H 原子不与 La 原子作用成键,而是 Ni4p 与 H1s 轨道离域杂化形成共价键,但这一共价键比较弱,有利于把氢释放出来;Ni 原子与 La 原子也有轨道离域成键,但随 H 原子的进入而减弱;由于 H 原子与 La 原子没有成键作用,H 原子进入 LaNi<sub>5</sub> 的晶格间位置后,晶胞体积膨胀主要是 La 原子向外移动,使得 a 轴的膨胀大于 c 轴的膨胀.

### 参考文献

- [1] Sakai T, Oguro K, Miyamura H, Kuriyama N. *J Less-Common Met*, 1990; 161: 193
- [2] Yukawa H, Moriga M, Takahashi Y. *J Alloys Comp*, 1997; 253-254: 322
- [3] Chen N, Lin Q, Ye W, Li Y, Liu S Y. *Chin Sci Bull*, 1995; 40: 2234  
(陈宁,林勤,叶文,李阳,刘森英.科学通报,1995; 40: 2234)
- [4] Che G C, Liang J K, Yu Y D. *Acta Metall Sin*, 1986: 22: B206  
(车广灿,梁敬魁,俞育德.金属学报,1986; 22: B206)
- [5] Guo J, Huang L. *J Phys Chem Solid*, 2001; 62: 2055
- [6] Kuijiers F A. *Philips Res Rept Suppl*, 1973; 2: 28