

文章编号: 1004-0609(2004)11-1881-08

LaNi₅ 的电子结构^①

刘 杨, 吴 锋

(北京理工大学 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘 要: 采用总体能量-平面波赝势方法, 并结合超软赝势技术, 计算了金属 La、Ni 及合金 LaNi₅ 的总体能量、能带结构、电子态密度以及 Mulliken 布居值。根据计算结果, 分析了 La、Ni 和 LaNi₅ 的电子结构。结果表明: 形成合金后费米面能量位置漂移, 介于 Ni 和 La 的费米面之间, 费米面上主要是 Ni 3d 电子; 费米面附近导带的电子结构变化较大; 合金中 La 和 Ni 间存在电子转移, 形成了弱的 La-Ni 键, 且带部分离子性; 与纯金属相比, 形成合金后 La 的稳定性增强, 而 Ni 的稳定性减弱。计算了 LaNi₅ 的理论生成热, 结果能较好地符合实验值。

关键词: LaNi₅; 总体能量; 生成热; 电子结构

中图分类号: TP 139+.7

文献标识码: A

Electronic structure of LaNi₅

LIU Yang, WU Feng

(National Development Center of Hi-Tech Green Materials,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The calculations of total energy, energy band structure, electronic density of states and Mulliken population of LaNi₅ were performed by adopting the method of total energy combined with ultra-soft Pseudopotential technology. The change of the electronic structure in the formation of LaNi₅ was analyzed according to the calculations. The results show that the Fermi level shifts toward the position between those of La and Ni. Ni 3d electrons mainly contribute to the states of density at Fermi level. The electronic structure of conduction band near Fermi level is changed markedly, especially for Ni. In alloys, electron transfer exists between La and Ni, thus weakly bond is formed with partly of ionicity. The stability of La increases and that of Ni decreases in LaNi₅ compared with the pure metal. The theoretical formation heat of LaNi₅ is obtained and accords well with the experimental value.

Key words: LaNi₅; total energy; formation heat; electronic structure

AB₅ 型混合稀土合金作为储氢材料已得到广泛使用, LaNi₅ 是最典型的 AB₅ 型合金, 可作为 Ni/MH 电池的负极材料^[1-3], 其微观结构得到了广泛研究。Malik 等^[4] 采用电荷自洽离散变分 X_α 方法 (SCC-DV-X_α) 讨论了 LaNi₅ 中原子间相互作用时的能量变化, 韦文楼等^[5] 使用同样的方法对 LaNi₄M 电子结构进行了分析。但该方法以簇模型为基础, 只考虑了近邻原子的影响, 而且在处理交换-关联能时采用的近似方法过于粗糙。Gupta^[6] 采用紧束

缚递归方法分析了 LaNi₅ 及 LaNi₅H₇ 的电荷密度, 其中对核间的相互作用采用原子球近似, 因而考虑核间作用过于简单。此外对 LaNi₅ 的电子结构分析的实验工作也已开展, 如 Weaver 等^[7] 采用 X 射线光电子谱 (XPS) 测量了 LaNi₅ 的电子结构, Schlappbach 等^[8] 分别用 X 射线光电子谱 (XPS) 和紫外光电子谱 (UPS) 测量 LaNi₅ 合金形成前后的电子结构变化。本文作者采用的总体能量-平面波赝势方法, 适用于大的凝聚态周期性系统, 将其用于

① 基金项目: 国家基础研究重大项目前期研究专项基金资助项目 (2001CCA05000); 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2002CB211800)

收稿日期: 2004-04-20; 修订日期: 2004-07-01

作者简介: 刘 杨 (1980-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 吴 锋, 教授; 电话: 010-68912508; 传真: 010-68451429; E-mail: wufeng863@vip.sina.com 或 lysnow1980@bit.edu.cn

分析 La、Ni 和 LaNi₅ 的电子结构, 计算结果较为准确, 更接近实验值, 并能得到许多实验中无法获得的信息。

1 计算方法

1.1 晶体的几何结构

本实验所用的模型中, La 为六方密堆积结构 (hexagonal closest packing, hcp), 属 P6/mmm 空间群, 其晶胞参数为 $a = b = 3.770 \text{ \AA}$, $c = 12.131 \text{ \AA}$, $c/a = 3.218$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[9]。Ni 为面心立方结构 (face-centered cubic, fcc.), 属 Fm $\bar{3}$ m 空间群, 其晶胞参数为 $a = b = c = 3.524 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[9]。LaNi₅ 是 AB₅ 型储氢合金中最典型的合金, 它为 CaCu₅ 型六方结构, 属 D_{6h}¹-P6/mmm 空间群, 其晶胞参数为 $a = b = 5.017 \text{ \AA}$, $c = 3.987 \text{ \AA}$, $c/a = 0.794$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[10, 11]。在空间位置上, La 的位置为 1a(0, 0, 0); Ni 的位置为 2c(2/3, 1/3, 0)、(1/3, 2/3, 0) 和 3g(1/2, 1/2, 1/2)、(1/2, 0, 1/2)、(0, 1/2, 1/2)。La、Ni 及 LaNi₅ 的晶胞模型如图 1 所示。

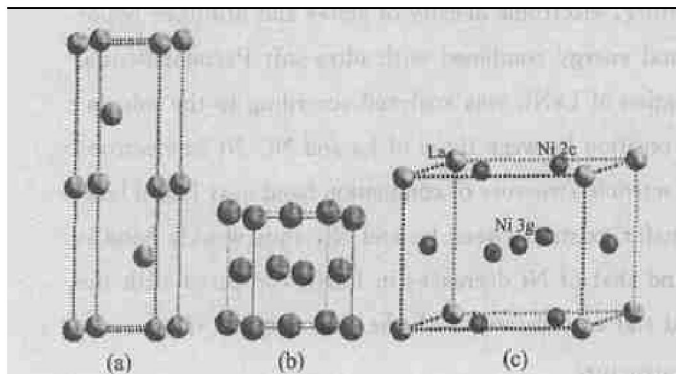


图 1 计算中所用的晶胞模型

Fig. 1 Crystal models used in calculation (a) —Pure hcp La; (b) —Pure fcc Ni; (c) —LaNi₅

1.2 计算方法

本文作者采用的“总体能量-平面波赝势”方法^[12]基于密度泛函理论, 可用于描述大的周期性系统。其中总体能量是电子密度的函数, 可描述为

$$E_{ks}[\rho(x)] = T_s[\rho(x)] + E_{es}[\rho(x)] + E_{XC}[\rho(x)] + E_{ext}[\rho(x)] \quad (1)$$

式中 T_s 为系统的动能, E_{es} 为经典静电能, E_{XC} 为交换-关联能, E_{ext} 为外场作用下的势能, $\rho(x)$ 是无相互作用的电子的密度, 当分子轨道正交时, $\rho(x) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2$ 。描述交换-关联能时采用结合梯度修正的局域密度近似 (Gradient-corrected

LDA, GGA)^[13]。其优点在于梯度修正对系统的局域性质如键长、振动频率等的影响不大, 同时又能明显地改善能量的全局变化。平面波赝势方法在电子结构理论与统计力学的统一方面取得了巨大进步, 它在模拟原子核运动的同时保持了电子结构的弛豫。普通赝势的准确性是以高的截断能量为代价, 以致平面波基集数目庞大, 为了减少其数目, 采用了对正则条件进行弛豫的超软赝势^[14]。它由位于整个晶胞范围的平滑部分和位于原子核内的剧烈变化部分组成, 允许赝波函数在原子核范围内尽可能地软, 这样截断能量可以迅速下降, 从而在准确性和计算效率上均有提高。此外, 它通常将部分核态也作为价电子, 因此产生的赝势更灵活、准确。本文作者所用的超软赝势中, La 和 Ni 的轨道分别是 $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ 和 $3d^8 4s^2$, 原子半径分别为 0.148 nm 和 0.106 nm。本文还采用了密度混合方案^[15]来处理电子弛豫, 结合共轭梯度方法来最小化电子密度, 并求最小本征值, 每一迭代结束时得到的新电荷密度与初始电荷密度进行混合, 并重复这一过程至收敛, 从而获得原子的 Kohn-Sham 基态。传统的总体能量最小化方法处理金属系统时准确性不太高, 因为晶胞在一维方向上无限重复, 但密度混合方案的采用可改变这种状况。

本文作者先对各晶胞进行几何优化, 再计算其单点能。为达到收敛精度, La、Ni 和 LaNi₅ 的平面波截断能量分别为 300、300 和 700 eV, FFT 网格分别为 $20 \times 20 \times 64$ 、 $18 \times 18 \times 18$ 和 $40 \times 40 \times 30$, 计算在倒易空间上进行, 所有模型按晶体的最低对称性(P1)进行优化, 计算模拟的温度环境为 273 K。自洽过程结束时, 各原子上的能量、平均力和平均应力偏差分别低于 $0.2 \times 10^{-4} \text{ eV/atom}$ 、 0.5 eV/nm 和 0.1 GPa。单点能计算时, 所用截断能量均为 300 eV, La 和 Ni 的 k 空间为 0.5 nm^{-1} , LaNi₅ 为 0.2 nm^{-1} , 根据 Monkhorst-Pack 算法, La、Ni 和 LaNi₅ 在不可约布里渊区内产生的 k 点网格分别为 (6, 6, 2)、(6, 6, 6) 和 (11, 11, 13), 产生 k 点数分别为 7 个、108 个和 787 个 k 点。

2 结果及讨论

2.1 能带结构

La、Ni 及 LaNi₅ 的能带结构见图 2(费米能级变换至 0eV)。La(图 2(a))在 -33.0 eV 附近范围出现了 4 条能带, 在 -17.0 eV 附近范围出现了 12 条能带, 中间是较宽的带隙, 这两类能带是由较低

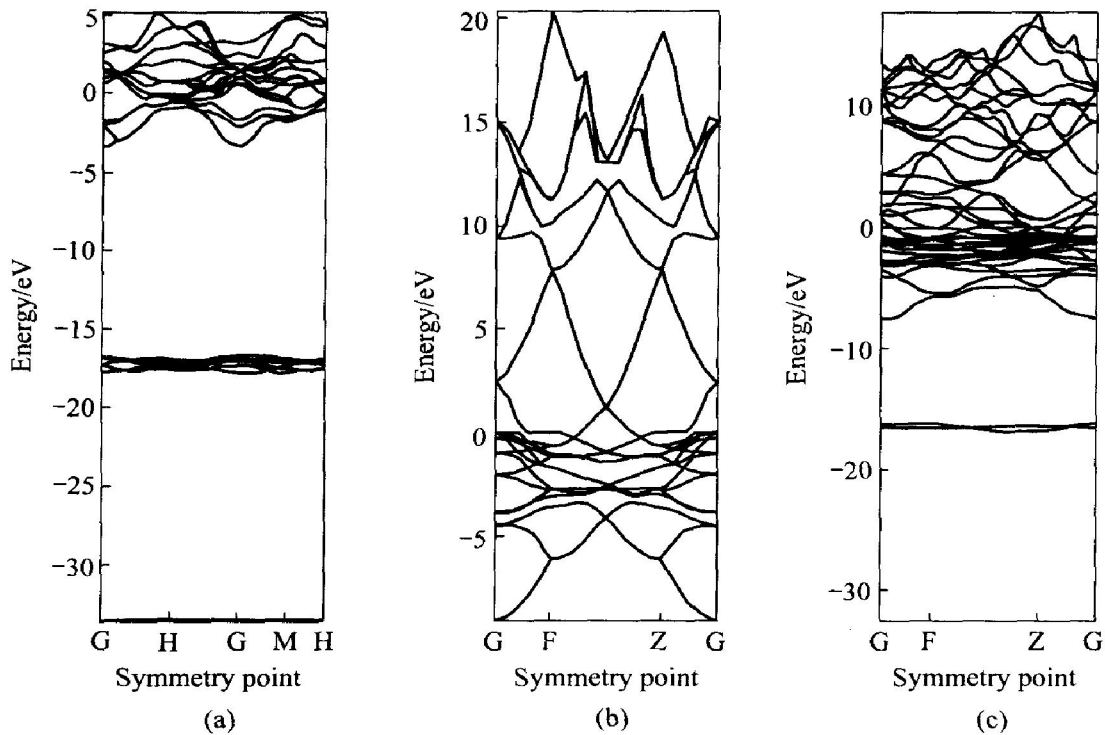


图 2 能带结构图

Fig. 2 Energy band structure

(a) —Pure hcp La; (b) —Pure fcc Ni; (c) —LaNi₅

能量的不同电子轨道形成的。在经过一个宽的带隙后, 在约 - 3.4 eV 处开始又出现了能带并穿过费米能级, 表明电子在其中很易从费米能级下跃迁到费米能级以上, 这是金属的特性之一。La 的导带宽度约为 4.7 eV。Ni(图 2(b)) 从 - 9 eV 开始出现了能带, 再往高能量方向, 能带相互交错并穿过了费米能级, 说明了 Ni 的金属性。其导带宽度约为 16.9 eV。LaNi₅(图 2(c)) 分别在 - 32.6 eV 和 - 16.4 eV 附近出现能带, 中间是较宽的带隙, 与 La 的情况类似, 这两类能带是由 La 的作用形成的。经过一个宽的带隙, 在约 - 7.5 eV 开始又出现了能带, 该位置高于 La 低于 Ni。再往高能量方向, 能带便相互交错并穿过了费米能级, 说明 LaNi₅ 也具有典型的金属性。其导带宽度约为 10.7 eV。

2.2 态密度

金属 La 的费米能级 $E_F = 3.48$ eV, 其态密度及各轨道上的分波态密度见图 3(费米能级已变换至 0 eV)。La(图 3(a)和(b))的 - 33.46 eV 处有一窄而高的峰, 与能带结构的计算结果相近, 其半峰宽为 0.15 eV, 电子数为 2.00, 是 La 5s 轨道形成的。在 - 16.92 eV 处(图 3(a)和(c))有一高而窄的峰, 半峰宽为 0.72 eV, 电子数为 5.99; 在能带结构图中, 也出现同样的现象。该峰是由 La 5p 轨道

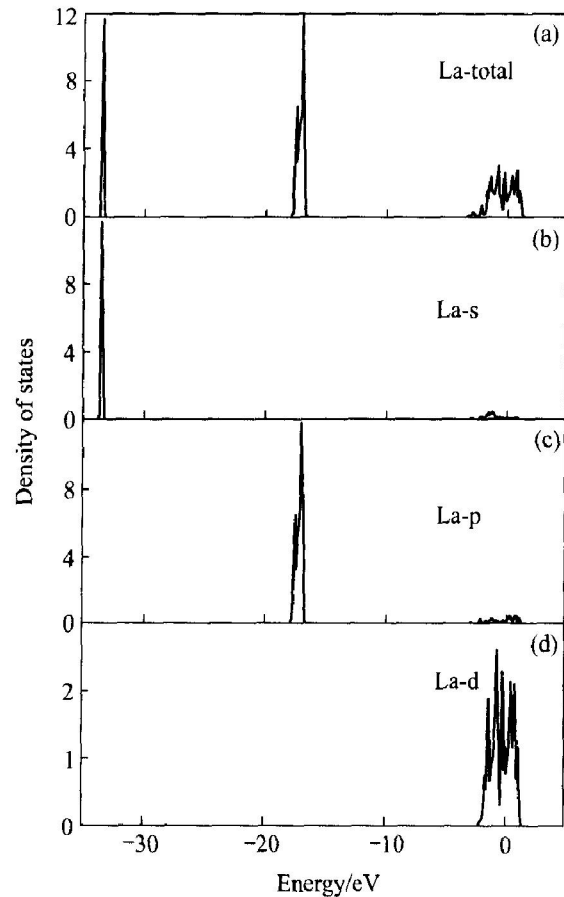


图 3 纯 hcp La 的总体态密度及不同轨道上的分波态密度
Fig. 3 Total density of states and partial density of states at different orbits of pure hcp La (Fermi level has been changed to 0 eV)

形成的,与XPS测量^[7]得到的La 5p峰位置十分吻合。La 5d轨道(图3(d))的-17.00 eV处亦存在一弱峰,可推测该峰是La的5p与5d轨道作用的结果。费米能级下的导带电子数为2.94,其中d、p和s电子分别为2.14、0.41和0.40。费米面上,d、p和s轨道对总体态密度的贡献分别为88.42%、7.44%和4.14%(表1)。La的费米能级附近的电子大部分来自La 5d电子。La的d轨道与其总体轨道(图3(d)和(a))在费米能级附近的电子态密度曲线十分相似,费米能级均位于DOS迅速下降的区域,说明La 5d子带并未填满。

表1 纯La、纯Ni及LaNi₅在

费米能级上的总体态密度及不同轨道的分波态密度

Table 1 Total and partial densities of states at Fermi level of pure La, pure Ni, La and Ni in LaNi₅

Orbit	La	Ni	LaNi ₅		
			La	Ni(2c)	Ni(3g)
d	1.0213 (88.42%)	3.9281 (98.80%)	0.2578 (96.84%)	1.1616 (87.88%)	1.4514 (90.57%)
p	0.0860 (7.44%)	0.0448 (1.13%)	0.0080 (3.01%)	0.1354 (10.24%)	0.1438 (8.97%)
s	0.0478 (4.14%)	0.0027 (0.07%)	0.0003 (0.11%)	0.0247 (1.87%)	0.0073 (0.46%)
Total	1.1551	3.9756	0.2662	1.3218	1.6025

Percentage of partial DOS in total DOS is listed in parentheses

金属Ni的费米能级位于1.62 eV,其态密度及各轨道上的分波态密度见图4(费米能级已变换至0 eV)。Ni的导带宽度为14.72 eV,与能带结构图的估计值相近。其费米能级下的导带电子数为10.04,其中d、p和s电子分别为8.68、0.82和0.55。d电子数与实验结果(9.4电子)^[16,17]相比略低。这可能是由于Ni的s和p轨道上的未占据态带有部分d电子特征,在实验中也计为d电子。Ni-d带中心位于-0.08 eV(绝对位置为1.54 eV),与实验值((1.40±0.1) eV)较为接近^[18]。在费米面上(表1),d、p和s轨道的贡献分别为98.80%、1.13%和0.07%,可见Ni的费米能级附近的电子大部分来自Ni 3d电子,而p和s轨道的贡献可忽略。Ni-s子带已填满,对导带及费米能级的贡献非常小。Ni-d轨道(图4(b))在费米能级附近导带的半峰宽为3.32 eV,与由XPS得到的实验值^[19](3.2 eV)相近。Ni的d轨道与其总体轨道在费米能级附近的态密度曲线十分相似,费米能级位于态密度迅速下降

的区域,说明Ni d子带并未填满,发生电子转移的可能性较大。

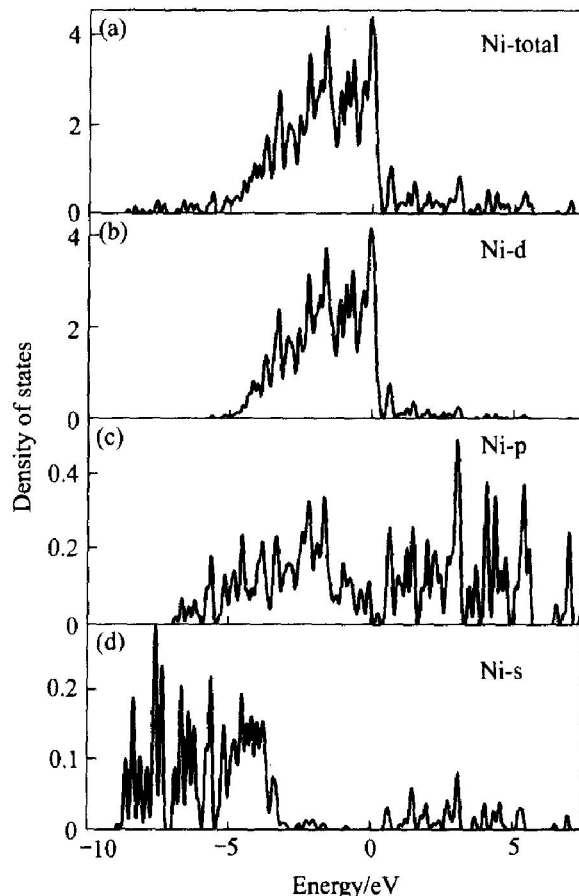


图4 纯fcc-Ni的总体态密度及不同轨道上的分波态密度

Fig. 4 Total density of states and partial

density of states at different orbits of pure fcc Ni (Fermi level has been changed to 0 eV)

LaNi₅的费米能级 $E_F=2.66$ eV,与纯La相比向低能量漂移,与纯Ni相比向高能量漂移(图5)。LaNi₅中La的态密度及各轨道上的分波态密度见图6(费米能级已变换至0 eV)。与纯La相似,分别在-32.48 eV和-16.36 eV处出现了由La 5s和La 5p轨道形成的窄峰。La 5s带所处能量较低,其中电子不参与合金成键,所以合金的形成对其影响不大。与纯La相比,La 5p峰更靠近费米能级,且峰变窄(0.25 eV),电子数减少,这可能是由于La-La键变长,使La-La作用减弱。La的费米能级位于态密度迅速上升的区域,导带被填满。导带中费米能级下的电子数(1.95)较纯La中少,有部分电子转移;导带向更低能量(-2.75 eV)漂移,其中电子更稳定。费米能级上(表1),d、p和s电子对费米能级的贡献分别为96.84%、3.01%和0.11%,与纯La相比,d电子的贡献增大而p和s的贡献降低。LaNi₅中La的态密度与纯La相比大为降低,合金中的La更稳定。

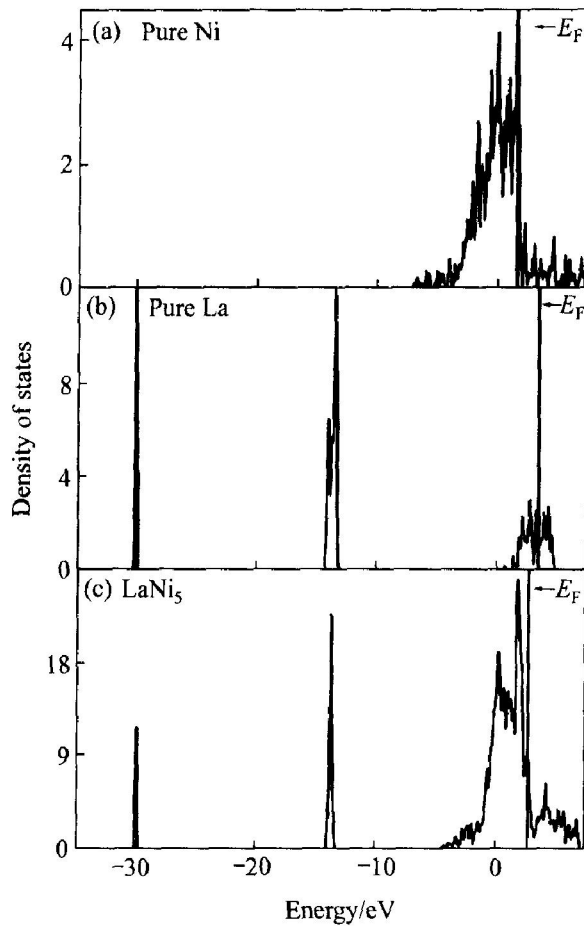


图 5 纯 hcp La、纯 fcc Ni 及 LaNi₅ 的总体态密度

Fig. 5 Total density of electronic states of pure hcp La, pure fcc Ni and LaNi₅ (Arrows indicate Fermi levels)

位于 2c 和 3g 位上 Ni 的态密度及各轨道上的分波态密度分别见图 7 和图 8(费米能级已变换至 0 eV)。Ni 的费米能级附近均出现一窄而高的峰, Ni(2c) 和 Ni(3g) 的半峰宽分别为 2.10 eV 和 2.43 eV, 稍低于 Gupta^[6] (3.2 eV) 和 Zheng 等^[20] (3.0 eV) 的计算结果; 峰中心位于 -0.78 eV 和 -0.90 eV (绝对位置分别为 1.87 eV 和 1.75 eV), 与 XPS 的结果 (1.50 ± 0.2 eV)^[18] 相近。与纯 Ni 相比, d 带变窄, 这主要是由于 LaNi₅ 中 Ni 的配位数减少 (纯 Ni 中为 12, LaNi₅ 中 Ni(2c) 为 6, Ni(3g) 为 4), Ni-Ni 键变短, 此外 La-Ni 间相互作用的影响也不可忽略。在 Ni d 带的费米能级之上还出现一弱峰 (1.56 eV), 这是 La 5d 作用的结果。Ni(2c) 和 Ni(3g) 的导带电子数相近, 分别为 10.36 和 10.43, 但 Ni(3g) 半峰宽更宽, 这是由于 Ni(3g)-Ni(3g) 比 Ni(2c)-Ni(2c) 短, 相互作用较强。Ni(3g) 的导带电子能量比 Ni(2c) 低, 可见其更稳定。Ni(2c) 和 Ni(3g) 的 d 电子分别为 8.73 和 8.74, 费米面上 (表 1), Ni(2c) 和 Ni(3g) 的 d 电子的贡献分别为 87.88%

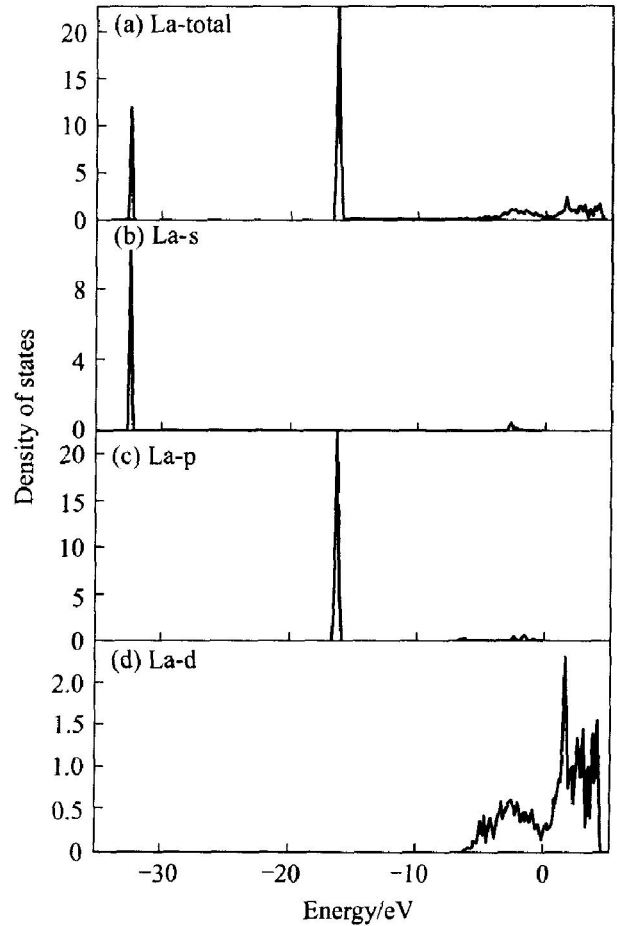


图 6 LaNi₅ 中 La 的总体态密度及各轨道上的分波态密度

Fig. 6 Total density of electronic states and partial density of electronic states at different orbital of La in LaNi₅ (Fermi level has been changed to 0 eV)

和 90.57%, 导带及费米能级上大部分电子来自 Ni 3d 轨道。Ni(3g) d 的贡献更高, Ni(3g)-M 键要强于 Ni(2c)-M。无论 Ni(2c) 还是 Ni(3g), d 带的费米能级均位于态密度迅速下降区域, 费米能级上的 DOS 及其贡献与纯 Ni 相比均降低较多, 说明 Ni-d 带进一步填满, 但仍存在空态。Ni 的 p 电子的贡献与纯 Ni 相比均增加, Ni s 轨道类似; Ni p 带中费米能级下的导带电子分别为 0.93 和 1.00, 与纯 Ni 相比 (0.82e) 电子数增加。可见形成合金后, s 和 p 轨道对导带的贡献不可忽略。Ni(2c) 和 Ni(3g) 的 p 带中心分别位于 -3.04 eV 和 -1.40 eV, 与纯 Ni (-1.68 eV) 相比, Ni(2c) p 带向更低能量漂移而 Ni(3g) p 带稍向高能量处漂移。Ni(3g) p 电子的 d 电子特征更强, 更多地参与了费米面上的电子迁移, 费米能级上 Ni(2c)-p 态密度略低于 Ni(3g) 也说明了这一点。

LaNi₅ 的导带宽度为 12.21 eV, 合金中 La 的电子更加离域而 Ni 的电子更加定域。La 上电子减

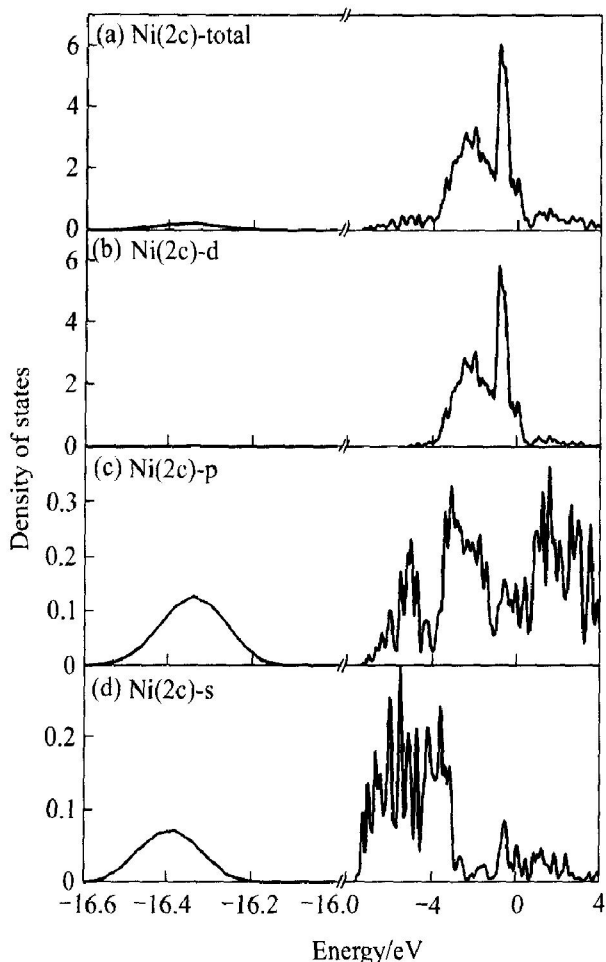


图 7 LaNi₅ 中 Ni(2c) 的总体态密度及各轨道上的分波态密度

Fig. 7 Total density of states and partial density of states at different orbits of Ni(2c) in LaNi₅ (Fermi level has been changed to 0 eV)

少, 其中 d 轨道减少了 0.19e。Ni(2c) 和 Ni(3g) 上电子均有增加, 分别为 0.31e 和 0.39e。形成合金后, La 转移到 Ni 上的电子较少, La 与 Ni 之间只有很弱的离子性, 更多的是共价性。但 Ni-p 轨道上得到的电子数较多, 所以与纯 La 或纯 Ni 不同, p 轨道也影响合金的导带。LaNi₅ 中(表 2), La 的

表 2 LaNi₅ 中各原子费米面上不同轨道对总体态密度的贡献

Table 2 Contribution of different atoms in LaNi₅ to total DOS of different orbits at Fermi energy level

Orbit	La	Ni(2c)	Ni(3g)
d	3.34%	15.05%	18.81%
p	0.11%	1.75%	1.86%
s	0.00%	0.33%	0.09%
Total	3.45%	17.13%	20.76%

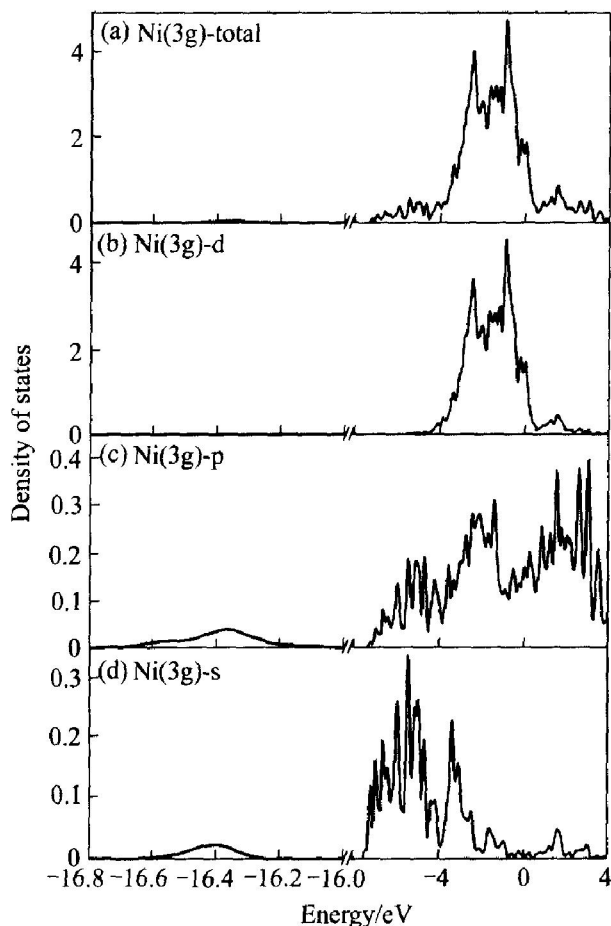


图 8 LaNi₅ 中 Ni(3g) 的总体态密度及各轨道上的分波态密度

Fig. 8 Total density of states and partial density of states at different orbits of Ni(3g) in LaNi₅ (Fermi energy level has been changed to 0eV)

贡献最小, Zheng 等^[20] 得出 La 的贡献为 10%, 不像 Gupta 认为的接近于 0^[6], Ni(3g) d 的贡献最大。LaNi₅ 的导带电子主要来自 Ni 的 d 态, p 态的贡献也不可忽略。

2.3 Mulliken 布居分析

纯 La、Ni 及 LaNi₅ 中各原子的 Mulliken 电荷分析结果见表 3。La 上的电子减少而 Ni 上的电子数增加, 但 La d 的电子转移得较少, 远低于 La s 轨道。与此类似, Ni d 上获得的电子较少, 低于 Ni p、s 轨道。总的说来, LaNi₅ 中 La 向 Ni 转移的电荷数为 1.02e, 但由于 Ni 原子较多, 因而其上得到的电子很少, La-Ni 键的离子性较弱。Malik 等^[21] 计算结果也表明 La 与 Ni 间存在 1.5e 转移, 而 Zheng 等^[20] 则认为 La 和 Ni 间的电子转移虽存在, 但其仅有 0.457e, Gupta^[6] 并未得到类似的结论。

2.4 LaNi₅ 的生成热

La、Ni、LaNi₅ 在 273 K、300 eV 的截断能量

表 3 纯 hcp-La、纯 fcc-Ni 和 LaNi₅ 的 Mulliken 布居数分析Table 3 Mulliken population analysis of pure hcp La, pure fcc Ni and LaNi₅

Orbit	Pure La	La in LaNi ₅		Pure Ni	Ni(2c)		Ni(3g)	
		La	Δe		La	Δe	La	Δe
s	2.38	1.13	- 1.25	0.52	0.69	+ 0.17	0.67	+ 0.15
p	6.37	5.90	- 0.47	0.79	0.92	+ 0.13	0.99	+ 0.20
d	2.17	1.95	- 0.22	8.69	8.77	+ 0.08	8.77	+ 0.08
Total	10.92	8.98	- 1.94	10.00	10.38	+ 0.38	10.42	+ 0.42

Δe represents differences of pure metal and the coordinate atoms in alloy

下的总体能量分别为- 867.434 9 eV、- 1 056.735 4 eV、- 6 152.708 4 eV。生成 LaNi₅ 的化学式为: La + 5Ni = LaNi₅。计算得 LaNi₅ 的生成热为:

$$\Delta H(\text{LaNi}_5) = E(\text{LaNi}_5) - E(\text{La}) - 5E(\text{Ni}) = -6152.7084 - (-867.4349) - 5 \times (-1056.7354) = -1596.6 \text{ eV} = -154.0 \text{ kJ/mol LaNi}_5$$

该值与实验值- 159.1 ± 8.3 kJ/mol LaNi₅^[22] 及- 165.6 kJ/mol LaNi₅^[23] 符合较好。

3 结论

采用总体能量-平面波赝势方法, 计算了金属 La、Ni 及合金 LaNi₅ 的总体能量、能带结构、态密度及 Mulliken 电荷。LaNi₅ 的导带宽度介于 La 与 Ni 之间。LaNi₅ 的费米能级相对于纯 La 漂向低能级, 相对于纯 Ni 则漂向高能级。LaNi₅ 同时带有 La 和 Ni 的特征, 其稳定性也介于 La 和 Ni 之间。La 的 5s 和 5p 特征峰在 LaNi₅ 中仍存在, 并与 Ni 尤其是 Ni(2c) 作用, 形成弱的 La-Ni 键。La 中导带并未填满, 但在 LaNi₅ 中填满了, 且 La-La 作用增加。形成合金前后 Ni 的导带均未填满, 但合金中 Ni 的稳定性要弱于纯 Ni。LaNi₅ 中的 La 比纯 La 更稳定, La 上微量电子迁移向 Ni, 使其荷密度增加。形成合金后金属间键长变短, 原子周围配位数降低有关, 使合金的 DOS 峰比纯金属窄。无论纯金属还是合金, d 电子对导带及费米面的贡献是主要的。但合金中, p 态电子带有 d 电子特征, 其影响不可忽略。形成合金后 La 与 Ni 之间带有离子性, 但更多的是共价性。根据总体能量得出 LaNi₅ 的生成热与实验值十分接近。

REFERENCES

[1] Willems J J G, Buschow K H. From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes [J]. J Less-Common

Met, 1987, 129: 13 - 30.

- [2] Bittner H F, Badcock C C. Electrolyte film structure on battery separator and electrode materials [J]. J Electrochem Soc, 1983, 130: 259 - 264.
- [3] Willems J J G. Metal hydride electrodes stability of LaNi₅-related compounds [J]. Philips J Res, 1984, 39 (1): 98.
- [4] Malik S K, Arlinghaus F J, Wallace W E. Calculation of the spin polarized energy-band structure of LaNi₅ and GdNi₅[J]. Phys Rev B, 1982, 25: 6488 - 6491.
- [5] 韦文楼, 郭进, 邓文, 等. LaNi₅ 基合金电极性能与其电子结构的相关性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 501 - 504.
- WEI Wen-lou, GUO Jin, DENG Wen, et al. Correlation between electronic structure of LaNi₅ base alloys and hydrogen absorption properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 501 - 504.
- [6] Gupta M. Electron properties of LaNi₅ and LaNi₅H₇[J]. J Alloys and Comp, 1987, 130: 219 - 227.
- [7] Weaver J H, Franciosi A, Wallace W E, et al. Electronic structure and surface oxidation of LaNi₅, Er₆Mn₂₃, and related systems [J]. J Appl Phys, 1980, 51: 5847 - 5851.
- [8] Schlappach L. XPS/UPS study of the oxidation of La and LaNi₅ and of the electronic structure of LaNi₅ [J]. Solid State Comm, 1981, 38: 117 - 123.
- [9] Villars P, Calvert L D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (Vol. 4)[M]. Materials Park, OH: ASM International, 1991.
- [10] Wernick J H, Geller G. Transition element-rare earth compounds with the Cu₅Ca structure[J]. Acta Crystallogr, 1959, 12: 662 - 668.
- [11] Mukerjee S, McBreen J, Reilly J J, et al. In-situ X-ray absorption spectroscopy studies of metal hydride electrodes [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(7): 2278 - 2285.
- [12] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Interactive minimization techniques of ab initio total energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients [J].

- Rev Mod Phys, 1992, 64: 1045 - 1097.
- [13] Perdew J P, Wang Y. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Phys Rev B, 1992, 46: 6671 - 6687.
- [14] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892 - 7895.
- [15] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab-initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Phys Rev B, 1996, 54: 11169 - 11186.
- [16] Mott N F. Electron in transition metals [J]. Adv Phys, 1964, 13: 325.
- [17] Danan H, Herr A, Meyer A J P. New determination of the saturation magnetization of nickel and iron [J]. J Appl Phys, 1969, 40: 1375 - 1376.
- [18] Fuggle J C, Ulrich Hillebrecht F, Zeller R, et al. Electronic structure of Ni and Pd alloys. I. X-ray photoelectron spectroscopy of the valence bands [J]. Phys Rev B, 1982, 27: 2145 - 2178.
- [19] Siegmann H C, Schlapbach L, Brundle C R. Self-restoring of the active surface in the hydrogen sponge LaNi_5 [J]. Phys Rev Lett, 1978, 40: 972 - 975.
- [20] Zheng H, Wang Y, Ma G. Electronic structure of LaNi_5 and its hydride LaNi_5H_7 [J]. Eur Phys J B, 2002, 29: 61 - 69.
- [21] Malik S K, Arlinghaus F J, Wallace W E. Calculation of the spin-polarized energy-band structure of LaNi_5 and GdNi_5 [J]. Phys Rev B, 1982, 25: 6488 - 6491.
- [22] Hubbard W H, Rawlins P L, Connick P A. The standard enthalpy of formation of LaNi_5 and the enthalpies of hydriding of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [J]. J Chem Thermodynam, 1983, 15: 785 - 788.
- [23] Colinet C, Pasturel A, Percheron-Guégan A, et al. Enthalpies of formation and hydrogenation of $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ compounds [J]. J Less-Common Met, 1987, 134: 109 - 122.

(编辑 龙怀中)