

FLAPW 方法研究 α -铀(001)面的弛豫和电子结构*

李 贇**, 赖新春, 孙 颖

(表面物理与化学国家重点实验室, 绵阳市 718 信箱 35 分箱, 绵阳 621907)

摘 要: 采用 FLAPW(全势线性缀加平面波)方法研究了 α -铀(001)面的弛豫和电子结构. 结果表明, α -铀表层原子向内收缩 2.9%, 次表层和第三层原子分别向外膨胀 1.1% 和 0.2%, 弛豫能主要由表层和次表层原子的弛豫组成. 由于短程屏蔽效应, 原子间的相互作用主要局限于近邻原子层之间. 相对于体相原子, 表层原子由于近邻原子数目的减少, 5f 电子轨道波函数重叠、杂化几率降低, 能带变窄, 定域化性质增强.

关键词: α -铀(001)面; 表面弛豫; 定域化

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

An All-electron FLAPW Study of the Relaxation and Electronic Structure for (001) Surface of α -U*

Li Gan**, Lai Xinchun, Sun Ying

(National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718-35, Mianyang 621907)

Abstract The full potential linear augmented plane wave method is used to study the relaxation and electronic structure of (001) surface for α -U. The current work predicts a contraction of the topmost layer by 2.9% accompanied by an outward expansion of the second and third layers by 1.1% and 0.2%, respectively. The relaxation of topmost and second layers makes up the largest contribution of relaxation energy. Due to the short-range screening effect, the atomic interaction is mainly limited to adjacent layers. For the surface atoms, due to the reduced nearest neighbors, the contribution to the bonding from 5f electrons is reduced and 5f electrons appear to be more localized.

Keywords (001) surface for α -U, Surface relaxation, Localization

1 引 言

镧系元素 5f 电子的行为往往是巡游性和定域化的结合, 常常难以协调这两个性质. 轻镧系元素 (Th ~ Np) 的 5f 电子与过渡元素 d 电子相似, 主要表现为巡游性; 而重镧系元素 (Am 以后的元素) 的 5f 电子的行为与镧系元素中的 4f 电子相似, 主要表

现为定域化^[1]. 相对于体相原子, 轻镧系元素表面原子近邻原子数目的减少会打破 5f 电子原有的巡游性和定域化之间的平衡, 5f 电子由巡游性向定域化转变, 定域化性质增强^[2,3]. 同时, 表面处原子排列发生中断, 体系能量增大, 为了降低能量, 几何结构的调整会导致表面的弛豫和重构. 铀在能源、航天等领域有着极其广泛的应用^[4], 但是它具有活泼的

* Project supported by the China Academy of Engineering Physics (20030547).

** Corresponding author, Email: 2002ligan@sina.com; Tel: 0816-3625763.

Received 9 August 2004; in final form 21 February 2004.

化学性质,很容易与氢、氧和水汽反应发生腐蚀,而这些反应都是通过表面来实现的,且主要决定于表面原子 5f 电子的性质. 因此,不论从基础理论或技术应用角度来看,研究铀的表面弛豫和电子结构都是至为重要的. 对铀表面性质的理论研究相对较少,如 Hao 等人采用 FLMTO(表面线性 Muffin-tin 轨道)方法研究了体心立方 γ -铀(100)面的电子结构^[5]; Stojic 等人采用 FLAPW(全势线性缀加平面波)方法研究了 α -铀(001)面原子的自发磁化^[6]. 然而,对于 α -铀表面弛豫及其电子结构的研究较为少见,本工作利用 FLAPW 方法预测了 α -铀(001)面弛豫后的平衡结构,分析研究了表面原子的 5f 电子由巡游性向定域化的转变.

2 计算方法

本工作采用层晶模型和超原胞方法模拟 α -铀表面,层晶中心层原子具有体相的性质,边缘层原子代表晶体表面的性质. 层晶分别由五层和七层原子球组成,每层原子球由 1 个原子表示,按照 α -铀的正交晶体结构的(001)晶面法向方向周期排列,层晶外真空层高度选取 11 Å.

整个计算利用以 Kohn 和 Sham 密度泛函理论为基础的全电子计算 FLAPW 方法^[7,8],该方法将晶胞划分为非重叠的 muffin-tin 球区域和剩余的间隙区. 在 muffin-tin 球区域,电子密度与势函数按球谐函数展开,基函数为原子径向和球谐部分的乘积;在间隙区,由于势场变化比较平缓,采用平面波来展开其电子密度、势函数和基函数. 交换-相关势选取局域自旋密度近似(LSDA)下的 PW92 和广义梯度近似(GGA)下的 PBE96. 波矢积分采用四面体网格法, muffin-tin 球半径为 1.27 Å. α -铀晶体和层晶平衡结构优化时整个布里渊区波矢 k 分别为 2000 和 300,平面波截止能量为 11.5 Ry,能量和原子力的收敛精度分别为 0.1 mRy 和 3 mRy/Å. 计算中,铀的外层电子组态为 $6s^2 6p^6 7s^2 6d^1 5f^3 7p^0$,自旋-轨道耦合(SO)利用二级变分方法作为微扰处理. 基函数组中增加 $p_{1/2} + LO$ 基函数改善对 6p 半芯电子的自旋-轨道耦合处理,降低能量对 muffin-tin 球半径的依赖关系. 同时,为了降低基函数组的数量,选取 APW + LO 基函数.

计算采用 WIEN2k 软件,上述计算方法均已包含在该程序中.

3 计算结果与讨论

3.1 α -铀晶体的平衡结构和态密度

α -铀晶体结构为底心正交,晶格参数为 $a = 2.836 \text{ \AA}$, $b = 5.866 \text{ \AA}$, $c = 4.935 \text{ \AA}$,空间群为 63Cmcm. 铀原子占据 4c 位,原子坐标为 $(0, \pm y, \pm 0.25)$,其中 $y = 0.1017$. 结构优化时,保持 c/a 、 b/a 和 y 不变,仅变化 a ,计算不同体积 V 下的基态能量 E ,将计算结果拟合为 Murnaghan 状态方程:

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1}$$

式中, V_0 、 B_0 、 B_0' 分别为压强 $P = 0$ 时原子的平衡体积、晶体体模量和体模量随压力变化的一阶偏导. 拟合结果及实验值见图 1 和表 1.

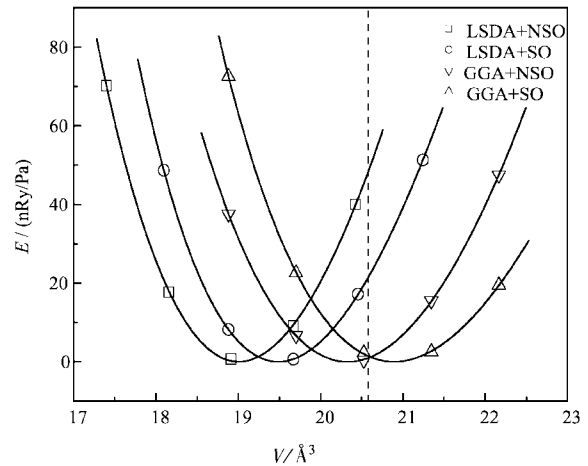


图1 α -铀基态能量随原子体积的变化关系
虚线为实验平衡体积.

Fig.1 The total energy for α -U as function of atomic volume
--- Experimental equilibrium volume.

表1 α -铀平衡体积和体模量的计算值

Table 1 The calculated equilibrium atomic volume and bulk modulus for α -U

Method		$V_0/\text{\AA}^3$	B_0/GPa	B_0'
LSDA	NSO	19.01	178.6	4.89
	SO	19.49	165.4	6.80
GGA	NSO	20.33	142.2	3.56
	SO	20.85	125.8	6.45
Experiment ^[9]		20.52	135.5	3.80

由表1可见, LSDA 下 V_0 的偏差较大,如 SO 下的偏差为 5.0%. 而 GGA 下的 V_0 与实验值接近,如

SO 下的误差仅为 1.6%。一般而言, LSDA 过度强调原子间的库仑吸引作用, 因此 V_0 较小. 自旋-轨道耦合对平衡结构的影响较小, 如 GGA、NSO 和 SO 下的 V_0 分别为 20.33 和 20.85 \AA^3 , 二者的偏差仅为 2.5%. 同时, LSDA 下 B_0 的偏差也较大, 而 GGA 下 B_0 与实验值接近. 总体看来, GGA 计算比较准确, 因此在以后的计算中采用 GGA 交换-关联势.

图 2 为 NSO 和 SO 下 α -轴的态密度. 为了清楚地反映 s、p、d 轨道的特征, 将它们的分态密度增大

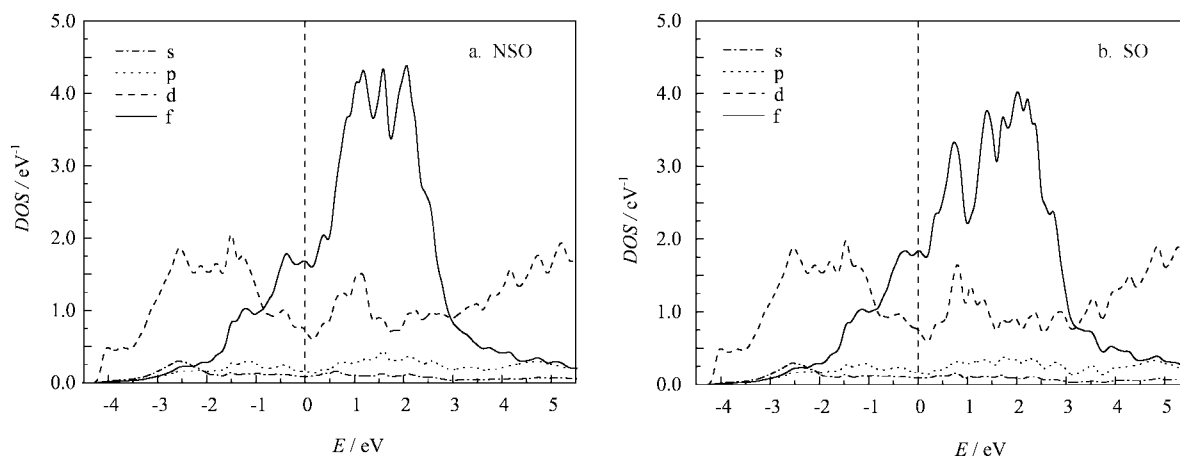


图 2 α -轴的态密度

Fig. 2 Density of states for α -U

3.2 α -轴(001)面原子的弛豫

表 2 为五层和七层层晶平衡结构的优化结果. 需要指出的是, 优化时没有考虑自旋-轨道耦合 (WIEN2k 软件尚不支持自旋-轨道耦合下的结构优化). 但由 3.1 节可知, 自旋-轨道耦合对平衡结构的影响较小, 不会对计算结果产生较大的偏差. 由表 2 可见, 表层与次表层原子的间距减小, 收缩比为 $2.7 \pm 0.2\%$. 次表层与第三层原子的间距增大, 膨胀比为 $1.0 \pm 0.1\%$, 这是由于弛豫能随被弛豫原子层数的增加而增加, 主要由表层和次表层原子的弛豫组成, Δ_{34} 的数值很小 (0.2%), 对弛豫能的影响很小, 表明第三层以下的原子可以认为是体相原子. Δ_{12} 、 Δ_{23} 随被弛豫原子层数的增加变化较小, 表明短程屏蔽效应使得表面弛豫具有局域化特征, 即原子间的相互作用主要局限于近邻原子层之间. 五层和七层层晶平衡结构的优化结果存在着较小的差异, 这可能源于非近邻原子层间微弱的相互作用. 表层原子向内收缩可以理解表层原子受力情况出现了明显的不对称性, 外侧是空缺的, 仅受到内层原子的作用力. 同理, 表层和次表层原子间距的减小增强了

了 5 倍. 由图 2 可见, 在费米能级附近, 5f 轨道的分态密度主导了整个态密度; s、p 轨道的分态密度很小, 5f 轨道主要和 6d 轨道发生杂化. 同时, 在 5f 能带的带尾, 6d 轨道较大的分态密度强化了 5f-6d 轨道的杂化. 自旋-轨道耦合使 p、d、f 能带发生分裂, 费米能级以上未占据态的态密度变化较大, 而费米能级以下占据态的态密度变化并不明显, 表明自旋-轨道耦合对基态能量的影响较小, 即对平衡结构的影响较小.

它们之间的作用力, 因此表层原子向外膨胀.

表 2 五层和七层层晶平衡结构的优化结果

Table 2 The optimized equilibrium structure for five-layer and seven-layer slabs

	n	Δ_{12}	Δ_{23}	Δ_{34}	E/eV
5 layers	1	-2.6	—	—	0.018
	2	-2.7	0.9	—	0.023
7 layers	1	-2.6	—	—	0.020
	2	-2.8	1.0	—	0.026
	3	-2.9	1.1	0.2	0.026

n denotes the number of relaxed layers and Δ_{ij} is the percentage change of interlayer spacing between layers i and j as referred to the bulk value (a negative sign means contraction and a positive sign expansion).

The relaxation energy E is defined as one-half of total energy difference between the relaxed and the unrelaxed slabs.

3.3 α -轴(001)面的态密度和电子密度

图 3 为优化的七层层晶中心层和表层原子的态密度 (这里考虑了自旋-轨道耦合). 我们比较图 3a 和图 2b 可见, 七层层晶中心层原子具有体相原子的

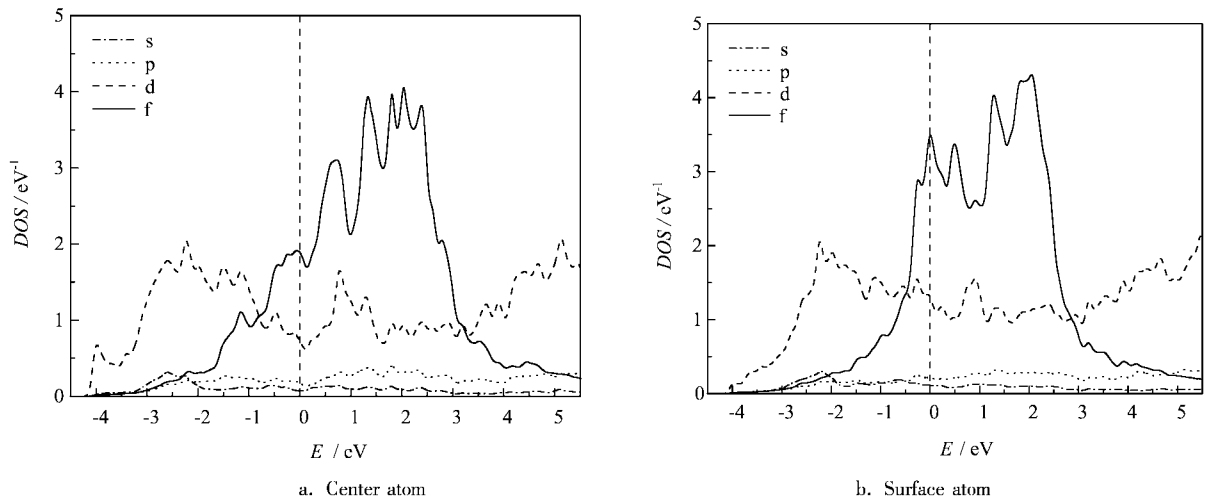


图 3 优化的七层层晶的态密度
Fig. 3 Density of states for optimized seven-layer slab

特征,二者的态密度十分相似,七层层晶较好地表征了 α -铀表面. 由图 3b 可见,表层原子近邻原子数目的减小导致了 5f - 5f、6d - 6d 和 5f - 6d 轨道波函数的重叠、杂化几率降低,6d 和 5f 能带变窄,5f 电子的巡游性减弱,定域化增强. 这与铷在高压下体积收缩,5f 轨道波函数重叠、杂化几率增大,巡游性增强的行为相反^[10]. 同时,能带的窄化导致了费米能级上的态密度增大. 可以预见,近邻原子数目减小引起 5f 电子的定域化在单层表面的态密度上表现得更加明显. 由图 4 可见,6d 和 5f 能带窄化及其引起的费米能级上态密度增大的程度更加显著. 与 δ -铀相比^[11,12], α -铀 5f 能带的窄化程度较大,5f 电子由巡游性向定域化转变的趋势较强,这可能是由于两者几何结构的差异造成的,一般而言,能带的半高宽 W 正比于最近邻原子数目 N 的平方根, α -铀 (001) 面的 $(N_{\text{表面}}/N_{\text{体相}})^{1/2} = 0.71$,而 δ -铀 (100) 和 (111) 面 $(N_{\text{表面}}/N_{\text{体相}})^{1/2}$ 的值分别为 0.82 和 0.87.

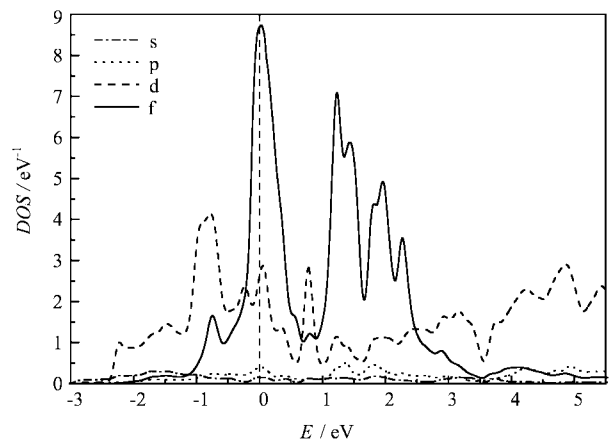


图 4 单层表面的态密度
Fig. 4 Density of states for monolayer surface

图 5 为优化的七层层晶的电子密度等位曲线. 由图 5 可见,每一个铀原子周围的电荷分布主要呈球对称性,表现出金属键的特征. 同时,近邻原子间

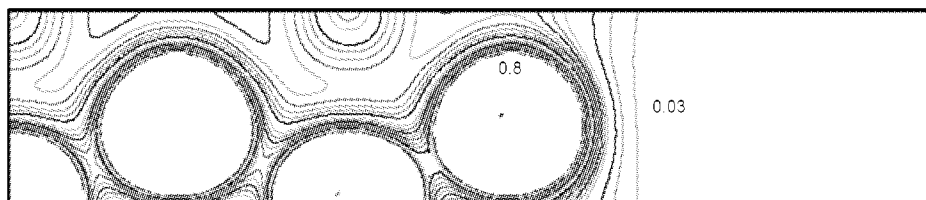


图 5 优化的七层层晶的电子密度等位曲线
左端为中心原子,右端为表面原子,电荷间距为 0.03 electrons/ \AA^3 .
Fig. 5 Electron charge-density contour map for optimized seven-layer slab
The surface is at right and the center is at left with the spacing of 0.03 electrons/ \AA^3 .

存在着少量的电荷积聚,表现出微弱的共价成键,共价成键的强度随层间距的减小而增大. 表层外真空区的少量电荷主要源于溢出表面的类自由电子的7s电子.

4 结 论

1. α -铀(001)面的表面弛豫使得表层原子向内收缩2.9%,次表层和第三层原子分别向外膨胀1.1%和0.2%,弛豫能主要由表层和次表层原子的弛豫组成. 由于短程屏蔽效应, α -铀的表面弛豫具有局域化特征,原子间的相互作用主要局限于近邻原子层之间.

2. 态密度的计算表明,表层原子由于近邻原子数目的减少,5f电子轨道波函数重叠、杂化几率降低,能带变窄,定域化性质增强.

参 考 文 献

- [1] Darleane C H. *Advances in Plutonium Chemistry*, 1967 - 2000, 2002.
- [2] Gouder T, Colmenares C A, Naegle J R. *Surface Science*, 1995, **342**: 299
- [3] Gouder T. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1999, **101 - 103**: 419
- [4] Ritchie A G. *J. Nucl. Mater.*, 1981, **102**: 170
- [5] Hao Y G, Eriksson O, Fernando G W, *et al. Phys. Rev.*, 1993, **B47**: 6680
- [6] Stojic N, Davenport J W, Komelj M, *et al. Cond-mat.*, 2003, **20**: 0302423
- [7] Cottenier S. *Density Functional Theory and Family of (L) APW-method: a step-by-step Introduction*, 2002.
- [8] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka D, *et al. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*, 2001.
- [9] Barrett C S, Mueller M H, Hittermann R L. *Phys. Rev.*, 1963, **129**: 625
- [10] Heathman S, Haire R G, Lindbaum A, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**: 2961
- [11] Eriksson O, Cox L E, Cooper B R. *Phys. Rev.*, 1992, **B46**: 13576
- [12] Hao Y G, Eriksson O, Fernando G W, *et al. Phys. Rev.*, 1991, **B43**: 9467