密级:

目

学 号:



的超低功函数研究

作	者_	王翠翠
学科-	专业_	凝聚态物理
导	师_	Lee A. Burton
完成日期_		2022

姓 名: 王翠翠

学号: 19720100

论文题目: 电子化合物 Sr₃CrN₃ 的超低功函数研究

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学硕/博士学位论文质量求。

答辩委员会签名:

主任:

委员:

导 师:

答辩日期:

姓 名: 王翠翠

学号: 19720100

论文题目: 电子化合物 Sr₃CrN₃ 的超低功函数研究

原创性声明

本人声明:所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人 已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所 做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定,即: 学校有权保留论文及送交论文复印件,允许论文被查阅和借阅;学 校可以公布论文的全部或部分内容。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签 名: ______导师签名: _____日期: _____

上海大学理学硕士学位论文

电子化合物 Sr₃CrN₃ 的超低功函数研究

 姓
 名: 王翠翠

 导
 师: Lee A. Burton

 学科专业:凝聚态物理

上海大学理学院

2022年9月

A Dissertation Submitted to Shanghai University for the Degree of Master in Science

The research of ultralow work function of the electride Sr₃CrN₃

MA Candidate: Cuicui Wang Supervisor: Lee A. Burton Major: Condensed Matter Physics

Science College, Shanghai University September, 2022

摘要

高温高压条件下的化学反应会消耗大量的能源,因此寻找促进这类反应的催 化剂是非常有必要的。电子化合物具有占据晶体结构自由空间的价电子,这种特 殊的结构使得电子化合物具有较高的电荷密度、低功函数等特性。这些特性可以 催化高温高压环境下的化学反应,如氨合成。本文利用密度泛函理论的第一性原 理分析了一维电子化合物 Sr₃CrN₃ 的间隙电子行为。主要从材料的表面能、功函 数、电荷密度等方面分析这些表面物理特性受一维通道中多余电子的影响。最终 目的是探索电子化合物 Sr₃CrN₃ 是否有用作催化剂的潜力。主要研究内容和结果 如下:

1. 探究了电子化合物 Sr₃CrN₃ 非极性 (0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 表面的稳定性。计算结果显示这四个表面的表面能大小排列为 γ(0001) < γ(1011) < γ(1120) < γ(1010),说明 (0001) 表面是高度稳定的。Sr₃CrN₃的 Wulff 结构图中 (0001) 表面占据较大的比例,说明一个较低的表面能对晶体生 长和纳米粒子形态产生很大的影响。表面能的研究发现,电子化合物 Sr₃CrN₃具 有高度稳定的表面,有望成为一种催化剂材料。

2. 使用杂化泛函 HSE06 方法,更准确的计算出 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 表面的功函数,计算结果显示 (0001) 表面的功函数是最小的,为 2.14 eV。将该值分别与其他的电子化合物和实验上测得一些材料的功函数数 值进行比较,Sr₃CrN₃(0001) 的功函数仍然保持较小的值,这意味着 Sr₃CrN₃具有 更强的给电子能力,可以极大的促进反应物原子键的断裂。分析 Sr₃CrN₃(0001) 的价电子密度图发现,即便 (0001) 表面垂直于一维电子通道切割材料,材料内 部多余电子仍然稳定存在。

综上所述,本文的研究结果表明电子化合物 Sr₃CrN₃ 是一种潜在的、重要的 新型催化剂,具有可定向提取的自由电子。

关键词: 电子化合物, 第一性原理计算, 表面能, 功函数

VI

ABSTRACT

Chemical reactions under high temperature and high pressure conditions consume a lot of energy, so it is very necessary to find catalysts to promote such reactions. Electrides contains anion electrons in the gap, this special structure makes the electrides have the characteristics of high charge density and low work function. This property can catalyze chemical reactions in high temperature and high pressure environments, such as ammonia synthesis. In this thesis, we analyze the interstitial electron behavior of the one-dimensional electride Sr₃CrN₃ using the first principles of density functional theory. We mainly analyze that the physical properties of these surfaces are affected by the anion electrons in the one-dimensional channel in terms of the surface energy, work function, charge density, etc. of the material. The ultimate goal is to explore whether the electride Sr₃CrN₃ has the potential to be used as a catalyst. The main research contents and results are as follows:

1. The stability of the non-polar (0001), ($10\overline{1}0$), ($10\overline{1}1$) and ($11\overline{2}0$) surfaces of the electride Sr₃CrN₃ was investigated. The calculation results show that the surface energies of these four surfaces are arranged as $\gamma(0001) < \gamma(10\overline{1}1) < \gamma(11\overline{2}0) < \gamma(10\overline{1}0)$, indicating that the (0001) surface is highly stable. The (0001) surface occupies a larger proportion in the Wulff structure of Sr₃CrN₃, indicating that a lower surface energy has a great influence on crystal growth and nanoparticle morphology. The study of surface energy found that the electride Sr₃CrN₃ has a highly stable surface and is expected to become a catalyst material.

2. Using the hybrid functional HSE06 method, the work functions of the Sr_3CrN_3 (0001), (1010), (1011) and (1120) surfaces were more accurately calculated, and we found that the work function of the (0001) surface was the smallest at 2.14 eV. This value is compared with the work function values of other electrides and some materials measured experimentally. The work function of Sr_3CrN_3 (0001) still maintains a small value, which means that Sr_3CrN_3 has a strong electron donating ability and can greatly promote the cleavage of the atomic bonds of the reactants. The valence electron density map of $Sr_3CrN_3(0001)$ is analyzed, and it is observed that even if the (0001) surface cuts the material perpendicular to the one-dimensional electron channel, the excess electrons still exist stably.

In summary, this work indicate that Sr₃CrN₃ is a potentially important novel catalyst, with directional and extractable free electrons.

Keywords: Electrides, First-principles calculations, Surface energy, Work functions

	目 录				
摘	要	VI			
AB	STR	ACTVII			
第-	→章	绪论1			
	1.1	研究背景1			
	1.2	电子化合物的发展历史2			
	1.3	电子化合物的分类5			
	1.4	电子化合物的应用6			
	1.5	电子化合物 Sr ₃ CrN ₃ 的研究背景9			
	1.6	论文的主要研究内容11			
第二	二章	理论计算方法12			
	2.1	薛定谔方程12			
	2.2	第一性原理计算方法13			
		2.2.1 Born-Oppenheimer 近似13			
		2.2.2 Hartree-Fock 近似14			
	2.3	密度泛函理论15			
		2.3.1 Hohenberg-Kohn 定理15			
		2.3.2 Kohn-Sham 方程16			
		2.3.3 交换关联泛函17			
	2.4	赝势平面波方法, k 点采样19			
	2.5	VASP 软件介绍19			
第三	三章	电子化合物 Sr3CrN3 表面能计算21			
	3.1	引言21			
	3.2	计算方法21			
	3.3	收敛性测试			
	3.4	结果与讨论			
		3.4.1 Sr ₃ CrN ₃ 的晶体结构和能带结构23			
		3.4.2 Sr ₃ CrN ₃ 的表面能			

3.5	本章小节	30
第四章	电子化合物 Sr ₃ CrN ₃ 功函数计算	31
4.1	引言	31
4.2	计算方法	31
4.3	结果与讨论	32
	4.3.1 Sr ₃ CrN ₃ 的功函数	32
	4.3.2 Sr ₃ CrN ₃ 的电荷密度	35
4.4	本章小节	36
第五章	结论与展望	37
5.1	总结	37
5.2	展望	37
参考文南	t	39
作者在攻	汉读硕士学位期间公开发表的论文	49
致 说	ţ	50

第一章 绪论

1.1 研究背景

催化剂是参与工业中化学转化的一种主要的化工原料,大约 85-90% 的化工 产品是在催化过程中生产的,而且这一比例正在稳步增长。催化剂能够加速化学 反应,从而使工业上重要的反应在更低的条件下有效地进行。催化剂的原理是通 过与反应物分子形成化学键,从催化剂上分离的产物会参与到反应中,而催化剂 保持不变,以便进行下一个反应来实现催化效果。事实上,可以将催化反应描述 为一个循环事件,催化剂参与其中,并在循环结束时恢复其原始形态。所以说催 化剂的设计可以使原材料得到有效利用,并将废物产量降至最低。

催化剂可分为均相或多相两种类型,具体取决于它们所占据的反应相。固体 催化剂在气体或溶液中反应时,固体通常是不可穿透的,因此大多数反应在催化 剂表面进行。反应物处于催化剂表面的结合位点上,反应位点的可用性可以限制 多相反应的速率。多相催化剂可以直接从反应混合物中分离出来,例如通过过滤。 通过这种方式,可以轻松有效地回收昂贵的催化剂,这是工业制造过程中的一个 重要考虑因素。

现代社会是由化学工业推动的,例如,随着世界人口的增长,对粮食的需求 越来越高。农作物的高产需要化肥的促进,因此使用化肥来增加粮食产量以满足 不断增长的粮食需求^[1]。氨 (NH₃) 是制造氮肥和化学用品的重要化学物质^[2]。全 球 NH₃ 年产量达到 1.6 亿吨^[3],其中大约 80% 的 NH₃ 被用作人工肥料,维持了 全球食品供应链,为世界人口的快速增长提供食物保障。可以说,世界人口与氨 合成密不可分,氨合成直接影响世界人口和经济的发展。

大多数氨合成工厂使用铁基催化剂和各种设计良好的催化材料。这些工厂需 要高温和高压来实现所需的转换,因此需要大量的能源支撑。目前,越来越多新 型催化剂的出现,都是为了提高其在较低反应条件下的催化性能,从而实现更节 能的化学工艺。因此,寻找高催化活性的催化剂可以提高化学反应过程的效率, 在改善生活质量和缓解气候变化方面也具有巨大潜力。

电子化合物是介于离子化合物和共价化合物之间的一种特殊的化合物。材料 间隙中存在周期性的电子,这些电子既不能像共价化合物那样完全与原子核结合, 又不能像离子化合物那样完全转移到目标原子。这些间隙电子不受任何原子核约 束,易于提取,也就是说,它们的功函数较低,这使得电子化合物材料一般具有 较高的导电性和独特的电学、磁学和声学特性^[4,5]。这些性质使得电子化合物中的 电子能够激活反应中的惰性元素。它们为金属颗粒的成核、生长和稳定提供了合 适的化学环境,同时也允许向负载金属提供电子,即在较低的温度和压力下能够 触发或增强催化活性,这意味着电子化合物具有广阔的应用前景。

1.2 电子化合物的发展历史

电子化合物从最初的提出到现在已经经历了一个多世纪的发展,人们对电子 化合物的认识也越来越深入。

1908 年, Charles A. Kraus 首次提出了溶剂化电子的概念^[6],即在水溶液中 单独出现的单一化合物。当碱金属溶于氨水溶液中时,因为产生了溶解的电子,水 溶液颜色变深。其实,在溶剂化工与放射化学中该名词已广为人知。所以说,电 子化合物的概念最初是溶剂化工与电化学领域的重要成果。

1954 年, Dye 开始研究金属氨溶液,引入富含电子的配体,如冠醚和隐醚^[7],促进固体从溶剂化电子溶液中沉淀^[8,9]。1967年, Pederson 发现了第一个冠醚^[10],碱金属元素促进晶体在甲醇溶液中溶解。冠醚的发现使人们了解了碱化物和电子化合物两个物质的概念,激发了人们对电子化合物探索的兴趣,想要更深入的了解电子化合物的内部结构和可以利用的物理性质^[11,12]。

1983 年,世界首个电子化合物 Cs⁺(15-crown-5)₂·7e⁻ 被合成^{-[13]}。Cs⁺(15-crown-5)₂·7e⁻ 的晶体结构于 1986 年利用 X 射线衍射技术确定下来。研究发现在 该材料中存在一个 0.4~0.6 nm 直径的晶笼。但是那个时候 Dye 等人还不能确定 电子是否就存在该晶笼的中心。

1993年, Singh 等人明确了 Cs⁺(15-crown-5)₂·7e⁻ 中电子密度不在 Cs 原子上 或其附近处,而是在笼状结构的中心^[14],随后应用相同的思路,合成并表征了六 种由碱金属与冠醚或穴状配体络合而成的有机电子化合物^[15-17]。尽管已经发现有

机电子化合物有明显的强供电子的能力和还原性,然而,有机电子化合物的热稳 定性较差,这是源于电子和有机化学键 (C-O-C) 之间的反应。在高于 230 K 时 会与水和空气发生反应,因此在室温下想要保存并使用有机电子化合物是非常不 方便的。



图 1.1 C12A7:e⁻ 晶胞(立方)的示意图^[18]

2003 年,电子化合物的研究终于有了突破性的进展,Matsuishi 等人分离出 了第一个无机电子化合物 12CaO·7A₁₂O₃(C12A7)^[5]。合成过程是把 C12A7 中的氧 原子去除变成自由的氧离子,并形成一个空腔笼状结构,笼状结构的直径约为 0.4 nm。提取自由的氧离子后再注入多余的电子,使注入的电子附着在氧空位形成的 空腔笼状结构中。这就合成了一种新的电子化合物 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺:(4e⁻),如图 1.1 所示,用深色绘制的十二个 O²⁻(红色)、六个 Ca²⁺(蓝色)和八个 Al³⁺(绿色) 离子形成一个笼子^[18]。Hosono 等人继续研究了 C12A7:e⁻ 的物理特性,发现 C12A7:e⁻ 对温度并不敏感,热稳定性强,在高达 1600 ℃ 时才会发生分解。并 且 C12A7:e⁻ 极低的功函数和超高的电子迁移性质,使其在催化氨合成^[7]和发光 二极管^[19]方面具有极大的应用潜力。 2013年,Lee 等人发现了一种新的电子化合物 [Ca₂N]⁺e⁻。他们的研究结果 表明,电子化合物不是特殊材料,而是一种广义形式,尤其是在高压下^[20]。电子 被限制在结构的空腔中,空腔的拓扑结构决定了它们的物理性质。Ca₂N 是一种 层状结构的电子化合物,多余电子集中在一个二维层面上,通过高电子迁移率来 证明其二维传输特性。开尔文电阻率的二次温度依赖性表明二维层面的电子与电 子之间存在相互作用。此外,他们还发现 [Ca₂N]⁺e⁻具有 2.60 eV 的低功函数。 至此,电子化合物的发展历程从 1908 年开始,经历了一个世纪的探索,发展历 程如图 1.2 所示^[21]。



图 1.2 电子化合物的发展历程[21]

2014 年开始科学家们开始使用晶体结构数据库,以 [Ca₂N]⁺e⁻ 作为材料筛 选的标准,结合从头计算的方法预测新的电子化合物。这种方法不需要实验的反 复操作,可筛选范围大,因此电子化合物的发现和变化显著加快。科学家们通过 高通量计算发现了 Sr₂N、Ba₂P、Gd₂C、Dy₂C 等多种无机电子化合物^[22]。近年来 又结合密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的计算方法,通过模拟材 料电子结构,预测新材料的性质。比如, Zhang 等人筛选出 24 个稳态和 65 个亚 稳态的新型电子化合物^[23]。

1.3 电子化合物的分类



图 1.3 0 维、1 维、2 维和 3 维电子化合物示例图^[24]

现在,已知稳定的电子化合物有很多种,根据多余电子在晶体中的自由度, 将电子化合物分为0维、1维和2维电子化合物。如图1.3所示,当电子处于材 料空隙中时,该电子化合物被认定为0维 (0D)电子化合物^[5],具有代表性的例 子有C12A7:e⁻、Li₁₂Mg₃Si₄。以前面介绍过的C12A7:e⁻为例,该电子化合物中的 电荷密度是处于晶格的缝隙中,形成的电荷密度区域类似图中笼状的结构。当多 余的电子聚集在材料的一条链条形状中时,该电子化合物被认定为一维 (1D)电 子化合物^[25]。如Y₅Si₃,多余电子处于通道型的空位中,形成一个无限长的一维 链条。当电子聚集在一个二维层面时,该材料则被认定为二维 (2D)电子化合物 ^[20]。如图 1.3 中的Ca₂N,过剩的电子在晶体结构中聚集成一个电子云。以上这 些材料中的每一种多余电荷密度都已在实验中观察到,而不仅仅是理论上的预测 ^[26-28]。三维电子化合物 (3D)目前还只是一个理论假设的阶段,还没有得到实验 的证实。 另一方面,根据电子化合物的形成条件和组成成分,也可将电子化合物进行 分类。比如,有机电子化合物、拓扑电子化合物、磁性电子化合物、本征电子化 合物和金属间电子化合物等^[29]。

1.4 电子化合物的应用

电子化合物局部间隙电子的存在定义了不寻常的电子化合物结构,并赋予这些材料独特的化学性质,尤其是它们作为一种非常强的选择性还原剂的能力。因此,电子化合物中的独立电子一直被认为是化工催化的活化剂。近年来,电子化合物开始应用在现代技术中,例如发光二极管^[30]、N₂裂解催化剂^[31-33]、更有效的阴极材料^[34]和超导体^[35]。因此,从实验和理论的角度纵向分析,电子化合物的研究都达到了真正的火热阶段。本部分将描述电子化合物作为催化剂,特别是在催化氨合成方面的应用。

目前,世界范围内的 NH₃ 合成主要使用的还是传统的哈伯-博世 (Haber-Bosch, H-B) 工艺,该工艺由氮气和氢气合成氨 (N₂ + 3H₂ → 2NH₃ ΔH_{298K} = -92.2 kJ·mol⁻¹)^[36]。这个反应是放热的,也就是说,NH₃的平衡产率随着温度的 降低而增加。温度越高反应速率越快,但是较高的温度不利于催化剂发挥作用。因此必须选取一个合适的温度同时满足反应速率和催化剂活性最优化的状态。氨 合成工厂一般选取 400-600 °C 这个恰当的温度下完成氨合成反应。由于热力学 条件的影响,同时还需要先将标准平衡常数降低至 10⁻⁵,然后再通过高压条件 (20-40 MPa) 将反应方向向右推动并提高氨合成原料的利用率。即使在这样的条 件下,原料的利用率也只能提高到 10-15%^[37]。此外,H-B 工艺中的 H₂ 原料是通 过使用过热的蒸汽在压力下对天然气、煤进行重整或气化获得的。这个过程占用 了大约 75% 的输入能源,并产生 50% 的 CO₂ 气体^[38]。具体而言,天然气、煤 炭和燃油在 H-B 工艺中的占比是从高到低排序的,是主要的原料成分。氨合成 每年消耗电力占全球电力的 1-3%,每年天然气消耗占全球天然气消耗的 2-5%, 年二氧化碳排放量占全球二氧化碳排放总量的 3%^[39,40]。

由于 N = N 三键非常强 (-945 kJ·mol⁻¹),因此, N₂裂解被认为是 NH₃合成的速率决定步骤。要在温和条件下实现高效的氨合成,需要找到一种既能吸附

N₂,又能转移更多电子的催化剂。将 NH₃合成工艺和天然气的蒸汽重整相结合, 生产 H₂,从而形成大规模工厂^[41]。



图 1.4 C12A7:e⁻和过渡金属的费米能级以及反应物分子的 LUMO 和 HOMO 态比较^[21]

目前,负载过渡金属的电子化合物用作催化剂是一种有效的尝试,能够催化 很多化学反应的快速进行。在这些催化剂上,过渡金属和电子化合物的界面之间 会形成阴离子空位,降低了空位的形成能,方便为反应物提供电子。这使得在最 初的活化步骤中,电子转移到最低未占分子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 来激活惰性气体,如图 1.4 所示的反应分子 N₂、H₂、CO、CO₂ 等。因此,被吸附分子的活化能非常低。



图 1.5 (a) 常规催化剂和 (b) Ru/C12A7:e⁻催化剂合成 NH₃ 的反应机理和能量图^[21]

2012 年, 一种独特的无机电子化合物 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺:(4e⁻), 表示为 C12A7:e⁻, 在温和的反应条件下, 与钌纳米粒子结合,显示出优异的 NH₃ 合成活性^[42]。因 为它的功函数很低 (2.4eV), 电子密度很高 (2.33×10²¹ cm⁻³), 具有比含有碱或碱 土化合物的传统促进剂更优越的电子促进能力^[5]。此外, C12A7:e⁻表面的"笼子" 的存在允许快速可逆地储存和释放逸出的 H。Ru 中的活性 H 通过逸出的氢气转 移到空腔中形成 H⁻, 这样可以快速分散 H。另外, 这部分 H⁻ 可以快速可逆地释 放出来,从而保证表面具有丰富的电子,促进 Ru 解离 N₂。这表明 N₂ 的裂解能 够在 Ru/C12A7:e⁻上快速进行,打破强大的 N≡N 问题得到了解决,决定氨合成 反应速率的因素不再是打破 N≡N 这一步,而是 N 原子与 H 原子的结合^[43]。事实 证明,载体材料中电子和氢负离子 (H) 的存在是低温 NH₃ 合成中高催化性能的 关键因素。C12A7:e⁻的储氢和释放特性防止氢在钌表面的强烈吸附,如图 1.5 所 示, Ru/C12A7:e⁻与迄今报道的其他钌负载催化剂相比, 其催化活性高出一个数 量级, 氨合成反应的活化能也降低了一半。

Ru/C12A7:e⁻作为催化剂的例子表明,过渡金属的金属间电子化合物是一种 非常有前景的催化剂,它兼有电子化合物和过渡金属的双重优点^[44]。尽管 Ru/C12A7:e⁻对氨合成表现出优异的催化活性。但是,由于 Ru/C12A7:e⁻一旦吸收 水分就会降低其催化活性,因此该催化剂不能用于包括液体工艺在内的化学反应。 我们的目标是找到水稳定的电子化合物。

1.5 电子化合物 Sr3CrN3 的研究背景

最近, Chanhom 等人发现 Sr₃CrN₃ 是一种具有部分填充 d 壳过渡金属的水稳 定电子化合物,晶体结构如图 1.6 所示^[45]。该材料具有过渡金属电子化合物的共 同特性,并且一维通道中的电子可能表现出有趣的电子传输行为。

1996年, Sr₃CrN₃首次由合适的碱土金属氮化物和铬金属或氮化铬在密封的 不锈钢胶囊中合成^[46]。Sr₃CrN₃公式自然赋值 Cr(III) (即 Sr²⁺₃Cr³⁺N³⁻₃),但 Chanhom 等人通过计算得出 Sr²⁺₃Cr⁴⁺N³⁻₃:e⁻ 的电荷赋值,多余的电荷密度来源于 Cr 原子, 并聚集在穿过晶体的通道中^[47]。这表明 Cr(III) 电离为 Cr(IV),并且有多余的电 子驻留在一维通道中^[45]。说明 Cr(IV) 态对于证明 Sr₃CrN₃ 是否为电子化合物非 常重要。早期的理论工作证明放置在相空间凸包上的 Sr₃CrN₃ 是稳定的,并证实 了一维通道内的离域电子密度达到理论的 GW 水平^[48]。

X 射线近边吸收光谱 (X-ray absorption near-edge spectroscopy, XANES) 检测 Cr 电子结构的实验结果如图 1.7(a) 所示,并将 Sr₃CrN₃和 Cr(III) 作为基准的 Cr₂O₃进行比较, Sr₃CrN₃的前缘峰明显高于 Cr₂O₃。其中 Cr 元素 K 边的 XANES 谱中有一个前边峰,这与铬的氧化态高于+3 价有关。因此,XANES 数据表明 Sr₃CrN₃中的 Cr 不可能是 Cr(III),即 Sr₃CrN₃是一种具有 Sr²⁺₃Cr⁴⁺N³⁻₃:e⁻ 电子结构的电子化合物。图 1.7 (b) 显示了 Sr₃CrN₃的实验光谱与计算的 Cr 的 K 边 XANES 的比较,可以看出理论计算与实验测量结果很接近,为 Sr₃CrN₃的电子 结构计算提供了依据。



图 1.6 (a) Sr₃CrN₃的晶体结构, Sr (绿色)、Cr (蓝色)和N (白色) (b)-(c) Sr₃CrN₃一 维通道的电子密度 (d) Sr₃CrN₃的能带结构以及 Sr、Cr 和 N 的投影态密度^[45]

目前已经确定 Sr₃CrN₃是一种电子化合物,可以描述为 Sr²⁺₃Cr⁴⁺N³⁻₃:e⁻,电子 从 Cr(III) 解离并占据一维通道的趋势是独特的。同时,铬的氧化还原活性可以 接受过量的电子,氧化态从+4 降低到+3^[47],这种现象是很少见的。Sr₃CrN₃是唯 一经过实验证实的具有部分填充 d 壳过渡金属成分的电子化合物。



图 1.7 (a) Sr₃CrN₃和 Cr₂O₃中 Cr 元素的 K 边 X 射线近边吸收光谱 (b) Sr₃CrN₃的实验 与计算的 Cr 元素的 K 边 X 射线近边吸收光谱^[45]

1.6 论文的主要研究内容

本论文是以作者攻读硕士学位期间承担课题的工作为基础,利用第一性原理 计算研究了电子化合物 Sr₃CrN₃的表面能和功函数性质,并与已知的其他材料进 行比较,证明电子化合物 Sr₃CrN₃具有较强的给电子能力,在催化剂应用方面具 有巨大的潜力。本文包含以下内容:

第一章:重点介绍该课题研究的背景、电子化合物的历史,以及本文的大概 内容和意义。

第二章:重点阐述了本章中应用到的理论基础知识,如密度泛函理论等。

第三章: 主要分析电子化合物 Sr₃CrN₃ 的晶体结构特点、能带结构和表面的 稳定性。

第四章:使用杂化泛函 HSE06 的方法,计算出 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 表面的功函数,并与其他电子化合物的功函数比较。

第五章:对本文的研究进行了总结与展望。

第二章 理论计算方法

材料在微观角度上是由原子组成的,原子由原子核和电子组成,波函数描述 了原子核和电子的运动信息,因此求解材料的特性可以从波函数入手。量子力学 的建立是近代科学伟大成果之一,通过求解薛定谔方程得到体系的波函数,进一 步推断出材料的性质。但是任何一个微小的材料内部都包含数以万计的粒子,很 难直接求解薛定谔方程。

随着人们对材料微观角度的认识越来越深入,第一性原理计算方法在预测材料性质方面应用广泛。1964年,P. Hohenberg 和 W. Kohn 创建了密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[49]。这使得求解薛定谔方程有了新的进步,体系 波函数从原来的 3N 个变量转换成 3 个变量的电荷密度函数,大大降低了计算的 复杂度。基于这种理论,并且伴随着计算机的快速发展,对于一些复杂的材料体 系,通过计算机模拟软件的多次迭代计算,使得求解薛定谔方程越来越快,计算 精度越来越高。

使用第一性原理计算软件包 (Vienna Ab initio Simulation Package, VASP)^[50], 来研究材料的表面能、功函数等特性。因此,有必要对这些理论方法和计算软件 做一个介绍。

2.1 薛定谔方程

科学家们一直在探索能够预测材料性质的方法,其中波函数能够详细描述电子的量子特性。1926年,Erwin Schrödinger 提出使用波动方程描述微观粒子的状态,单粒子体系的薛定谔方程表达式为^[51]:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r},t) = \widehat{H}\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r},t)$$
(2.1)

在公式 (2.1) 中 \hat{H} 是哈密顿算符, **R** 和 **r** 分别是原子核和电子的坐标, t 是时间。

对于多粒子体系,假设全部的粒子都处于一个不随时间改变的恒定势场中, 此时的薛定谔方程只含有原子核和电子的坐标,称为定态薛定谔方程:

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.2}$$

对于含有多粒子相互作用的复杂体系,此时,哈密顿量 \hat{H} 的完整形式为:

$$\hat{H} = T_I + T_i + V_{ij} + V_{II} + V_{Ii}$$
(2.3)

上述公式 (2.3) 中左边的五项分别为:

第一项是所有原子核的动能项 (mz 代表原子核的质量):

$$T_{I} = -\frac{1}{2m_{Z}} \sum_{I=1}^{M} \nabla_{R}^{2} , \qquad \nabla_{R} = \frac{\partial}{\partial x_{R}} + \frac{\partial}{\partial y_{R}} + \frac{\partial}{\partial z_{R}}$$
(2.4)

第二项是所有电子的动能项:

$$T_{i} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{r}^{2} , \qquad \nabla_{r} = \frac{\partial}{\partial x_{r}} + \frac{\partial}{\partial y_{r}} + \frac{\partial}{\partial z_{r}}$$
(2.5)

第三项是电子之间的相互作用:

$$V_{ij} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}$$
(2.6)

第四项是原子核之间的相互作用 (Z₁ 是原子核的电荷数):

$$V_{IJ} = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}$$
(2.7)

第五项是原子核与电子的相互作用:

$$V_{Ii} = -\sum_{i,J} \frac{Z_J}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_J|}$$
(2.8)

公式 (2.2) 是一个与时间无关的薛定谔方程,对于比较小的体系此薛定谔方 程可以求解。而通常研究的体系粒子数目庞大,这对于求解薛定谔方程来说是很 困难的。因此需要找到合适的近似方法来降低薛定谔方程的复杂度。

2.2 第一性原理计算方法

2.2.1 Born-Oppenheimer 近似

原子包含原子核和核外电子两部分,电子围绕原子核高速旋转,众所周知, 原子核质量远大于电子质量。原子核运动时,电子会立即做出反应,反之,如果 电子运动时,原子核反应速度较慢。因此 Born 和 Oppenheimer 提出把原子核和 电子的运动分开进行处理,当考虑电子运动时,原子核可以看作是静止的,原子 核动能为零,势能恒定,这就是绝热近似^[52]。此时,系统的波函数可表示为原子 核与电子波函数之积的形式:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \tag{2.9}$$

把电子波函数单独分隔出来,体系的薛定谔方程表示为:

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_{r}^{2} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|r_{i} - r_{j}|} + \sum_{i=1}^{N} V(r_{i})\right]\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) \quad (2.10)$$

上式左侧三项依次是电子的动能项、电子之间的相互作用和电子受周围势场的作用。然而,即使在这种简化形式下,由于实际情况的电子数目庞大,电子与电子之间的相互作用项 *V_{ii}* 难以确定,为解决这个问题,必须作出进一步的假设。

2.2.2 Hartree-Fock 近似

1928 年, Hartree 提出, 假设每个电子处在其他所有电子形成的平均势场中运动^[53]。因此, 多电子波函数 ψ 可以描述为单电子波函数的乘积, 即

$$\psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(\mathbf{r}_i)$$
(2.11)

但是 Hartree 没有考虑到电子是费米子, 遵守泡利不相容原理^[54]。对此, Fock 提出使用 Slater 行列式来弥补此缺陷^[55]。Slater 行列式刚好符合泡利不相容原理, 满足电子交换反对称性^[56]:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\overrightarrow{r_1}) & \varphi_2(\overrightarrow{r_1}) & \cdots & \varphi_N(\overrightarrow{r_1}) \\ \varphi_1(\overrightarrow{r_2}) & \varphi_2(\overrightarrow{r_2}) & \cdots & \varphi_N(\overrightarrow{r_2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\overrightarrow{r_N}) & \varphi_2(\overrightarrow{r_N}) & \cdots & \varphi_N(\overrightarrow{r_N}) \end{bmatrix}$$
(2.12)

其中 <u>1</u> 是归一化因子, *r*_l 包含空间坐标和自旋坐标。上式中的两个电子互换, 行列式结果为负,满足体系的电子交换反对称性。如果两个电子的坐标相同,行 列式为零,刚好符合电子的泡利不相容原理。

对公式 (2.12) 变换得到 Hartree-Fock 方程:

$$\varepsilon_{i}\varphi_{i}(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^{2} + V(\boldsymbol{r}) + \sum_{j}\int d\boldsymbol{r}' \frac{|\varphi_{j}(\boldsymbol{r}')|^{2}}{|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|}\right]\varphi_{i}(\boldsymbol{r})$$
$$-\sum_{j}\int d\boldsymbol{r}' \frac{\varphi_{j}^{*}(\boldsymbol{r}')\varphi_{i}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|}\varphi_{j}(\boldsymbol{r})$$
(2.13)

上式等号右侧的第四项是交换势项。这就是 Hartree-Fock 近似^[55], Hartree-Fock 近似将复杂的多体问题转化成单体问题,给求解薛定谔方程带来了很大的便利。 该方法虽然完整地考虑了电子的交换作用,但是忽略了电子的关联作用。这一重 要缺陷导致它无法描述关联效应主导的物理问题,如范德华类色散的描述。其次, 这方法会严重高估能带电子带隙和低估晶格参数。另外,对于 N 电子体系,波函 数含有 3N 个变量, Hartree-Fock 方程的复杂度显著提升。

2.3 密度泛函理论

密度泛函理论通过电荷密度作为变量,大大降低求解薛定谔方程的复杂度。 1927年,L.Thomas 和 E.Fermi 提出 Thomas-Fermi 模型,指出体系的总能量和电 荷密度有关^[57,58]。在 Thomas-Fermi 模型的基础上,Hohenberg、Kohn 和沈吕九 提出了 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程建立了完整的密度泛函理论^[59]。

2.3.1 Hohenberg-Kohn 定理

1964 年 Hohenberg 和 Kohn 提出了 Hohenberg-Kohn 定理,可以总结为以下两个定理^[60]:

Hohenberg-Kohn 第一定理:不计自旋的全同费米子系统的基态能量是基态 电荷密度 *n*(*r*) 的唯一泛函。

Hohenberg-Kohn 第二定理: 保持粒子数不变, 能量泛函表示为 E[n(r)], 当n(r) 为基态电荷密度时, 能量泛函 $E[n(r)] = E_0$, E_0 为体系的基态能量。

这两个定理都证明了基态电荷密度 n(r) 和基态物理性质的关系,为密度泛函理论奠定了基础。

2.3.2 Kohn-Sham 方程

虽然 Hohenberg-Kohn 定理给出了基态能量是基态电荷密度的泛函,但是并 没有给出方程的具体形式。Kohn 和 Sham 提出,用一个无相互作用的体系的基态电荷密度代替有相互作用的体系的基态电荷密度,引入无相互作用的 Kohn-Sham 轨道 $\varphi_i(\mathbf{r})$,满足:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$
(2.14)

将复杂的其他量子力学效应都划分到交换关联能 *E_{xc}*[*n*(*r*)],系统的能量泛函为:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ext}[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})]$$
(2.15)

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \, \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r})$$
(2.16)

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$
(2.17)

$$E_{ext}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \cdot V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$$
(2.18)

 $T_s[n(\mathbf{r})]$ 是电子的动能项, $E_H[n(\mathbf{r})]$ 是电子之间库伦作用也是 Hatree 能, $E_{ext}[n(\mathbf{r})]$ 是外部势能,

在有效势 V_{eff}(r) 作用下,得到 Kohn-Sham 方程^[59]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r})$$
(2.19)

 $V_{eff}(r)$ 是有效势:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{XC}(\mathbf{r})$$
(2.20)

其中交换关联项为:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$
(2.21)

至此,可以通过自洽求解 Kohn-Sham 方程,自洽过程如下:

(1) 定义初始试探电荷密度 n(r),根据公式 (2.20)确定有效势。

(2) 由步骤(1) 中计算得到的有效势求解新的 Kohn-Sham 方程。

(3) 由步骤(2) 中的波函数计算出新的电荷密度, $n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} |\varphi_{i}(\mathbf{r})|^{2}$ 。 (4) 计算体系的各种物理性质, 通过比较最后两次计算的能量差值是否小于设 定的收敛标准, 若小于收敛标准, 则计算达到收敛。自洽迭代流程如图 2.1 所 示。



图 2.1 Kohn-Sham 方程的自洽求解流程图

2.3.3 交换关联泛函

Kohn-Sham 方程将电子间相互作用的复杂性包含在交换关联泛函 *E_{xc}[n(r)*]中,*E_{xc}[n(r)*]的泛函形式决定了Kohn-Sham方程的计算精度。因此, 需要对交换关联项采用近似处理。

1.局域密度近似 (Local-Density Approximation, LDA)

局域密度近似 (LDA) 假设体系分割为很多小的区域,每个区域的电子是均 匀分布的,用均匀的电子气模型代替非均匀的系统,交换关联能可表示为^[61]:

$$E_{LDA}^{XC}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$$
(2.22)

ε_{xc}[n(r)] 是均匀电子气的交换关联能密度,对应的交换关联势为:

$$V_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n} = \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r})\frac{\delta \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n}$$
(2.23)

局域密度近似在大多数的模拟计算中都能取得和实验很相近的结果。但是局 域密度近似也有缺陷,计算原子之间的结合能比实验值偏高,低估键长和晶格常 数,从而导致相关性质预测不准确。

2. 广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)

通常研究的材料体系是千变万化的,对于电荷密度不均匀的体系,需要尝试 模拟出更加准确的交换关联泛函。研究人员提出的广义梯度近似 (GGA)^[62] 改善 了高估原子间结合能的问题。广义梯度近似中同时考虑了电子密度和电子密度梯 度,表达式如下:

$$E_{GGA}^{XC}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$$
(2.24)

从公式 (2.24) 可以看出, GGA 是以电子密度梯度作为附加变量的 LDA, 保持了 LDA 的解析性质。因此,对于不均匀的体系,GGA 比 LDA 的计算结果更精确。但是,GGA 在有些方面并不总是优于 LDA,GGA 一般会高估晶格常数,LDA 和 GGA 都会低估半导体带隙。常见的 GGA 的交换关联能泛函有 PW91^[63]、BLYP^[64]和 PBE^[65]等。

3.杂化泛函 (Hybrid functional)

考虑到密度泛函理论存在的自相互作用,杂化密度泛函被引入修正该问题。 其带来的精确交换作用还会带来能带间的交换反对称以增加能带间隙。通过合适 方式杂化的密度泛函理论能够对材料的能带间隙做出合适的预测。本文选用了 Heyd、Scuseria 和 Ernzerhof 开发的杂化泛函 (HSE06)^[66-69] 作为电子结构计算 的方法,该方法在计算材料电子性质(如带隙)更加准确。形式如下:

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,SR} + (1-a)E_X^{PBE,SR} + E_X^{PBE,LR} + E_C^{PBE}$$
(2.25)

上式可以看出使用的是短程 Hartree-Fock 交换作用和长程 PBE 交换部分的 混合。*a* 是根据 Perdew 提出的类比 MP4 方法的混合系数^[70],对于本文使用的杂 化泛函 HSE06 中 a=0.25^[71]。在对于固体材料,这种方法已成为目前最流行的杂 化密度泛函理论。然而,这种方法比前面介绍的常规交换关联泛函需要消耗更多 的计算资源。

2.4 赝势平面波方法, k 点采样

决定材料性质和参与化学反应的主要是原子的外层电子,内层电子和原子核的作用较小。而且,靠近原子核的电子会受到原子核的作用,其波函数振动剧烈。 将原子核和内层电子看作是离子实区域,如果想要准确描述内层电子行为,需要 更多的平面波函数,这使得计算量增大。离子实波函数和价电子波函数满足正交 性,因此对于离子实区域可以用一个平滑的赝势^[72]代替真实势。对于外层电子, 则使用真实的波函数形式。目前,使用的比较多的赝势如超软赝势 (Ultrasoft Pseudopotential, USPP)^[73]、模守 恒 赝 势 (Norm Conserving Pseudopotential, NCPP)^[74] 和投影缀加波赝势 (Projector Augmented Wave, PAW)^[75]。

基于晶体的平移对称性和布洛赫定理 (Bloch theorem), 波函数可以表示成平面波基组的形式。展开的平面波数量可以是无穷个的, 但是考虑到实际的计算成本, 需要设置截断能 (*E_{cut}*) 控制平面波数量。截断能越高, 计算精度越高。k 点是收敛性测试的另一个重要参数, 在计算晶体总能量时需要对波函数进行积分。 Monkhorst-Pack 方法是常用的 k 点取样法^[76], k 点决定了计算选取的布里渊区的精确程度, k 点越多计算成本越高, 计算精度越高。

2.5 VASP 软件介绍

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 软件包是由维也纳大学开发的一款基于第一性原理计算的模拟软件^[50,77],以密度泛函理论 (DFT) 作为基础,在 材料科学计算模拟中被大量使用。近年来 VASP 功能已经发展非常成熟,能满足 调用元素周期表中大部分元素的赝势文件,擅长计算晶体、薄膜等各类材料的性 质。实验上一些难以测量的材料性质,可以使用 VASP 计算出精确的结果。

VASP 软件的操作界面简洁明了,它的输入文件,分别是 INCAR、KPOINTS、 POSCAR 和赝势文件 POTCAR。INCAR 文件主要是指挥软件对研究的材料进行 模拟和参数计算精度的控制。KPOINTS 文件决定计算时在材料的布里渊区选取 高对称点的网格密度的大小。POSCAR 对应研究的材料的晶格参数文件。 POTCAR 是与 POSCAR 元素序列一一对应的赝势文件。

第三章 电子化合物 Sr₃CrN₃表面能计算

3.1 引言

长期以来,人们一直在寻找能够转移电子的材料作为催化剂来加速化学反应。 刚好电子化合物中含有独立的电子不与任何原子核结合,符合电催化的设计原理。 另外,电子化合物的维度越低,材料就越稳定,低维度电子化合物的晶体结构有 助于保护电荷密度免受亲电攻击。

Sr₃CrN₃ 是一种新的一维电子化合物材料。Sr₃CrN₃ 中多余的电荷密度源于 Cr,并聚集在穿过晶体的通道中,使得材料总的电荷分布为 Sr²⁺₃Cr⁴⁺N³⁻₃:e[•]。了 解晶体的表面性质是设计和使用材料用作催化剂的前提,表面能是描述表面性质 的物理量之一,对于理解晶体表面结构、粗糙程度、催化活性和晶体平衡形状等 各种现象至关重要^[78]。因此,在探究 Sr₃CrN₃ 能否对外部反应物提供多余电子之 前,需要了解其表面的稳定性。本章主要分析电子化合物 Sr₃CrN₃ 的结构特点、 能带结构和表面能。

3.2 计算方法

使用 VASP 模拟软件包实现密度泛函理论计算^[50]。对于交换关联泛函,使 用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 泛函^[65]。使用投影缀加平面波 (PAW) 赝势 模拟芯电子,平面波截断能为 520 eV,比建议的截断能量值至少高 1.3 倍。所有 的计算都是在自旋极化和磁性离子处于高自旋铁磁性初始化的情况下进行的(在 DFT 弛豫过程中,系统可以弛豫到低自旋态)。布里渊区使用 Monkhorst - Pack 方法生成 6×6×9 的 k 点网格,离子收敛的能量差设置为 1×10⁻⁵ eV。使用 Python 材料分析库 (pymatgen)^[79]"electronic_structure"模块 BSPlotter 得到材料的 能带结构和 "analysis.wulff" 模块得到材料的 Wulff 结构。

表面能可以理解为沿着某个平面将晶体一分为二创造出一个新的表面所需的能量^[80,81]。一般通过利用三维 (3D) 周期性边界条件进行模拟建模,在周期性

单元中插入真空层创建出材料的表面。本文只考虑具有对称性的表面,这是计算 表面能最常见和最简单的情况,可以使用以下公式通过常规方法计算^[82]:

$$\gamma = \frac{E_{total} - nE_{bulk}}{2A} \tag{3.1}$$

其中, *E*_{total} 代表 slab 模型的总能量, *E*_{bulk} 代表块体单个原子或结构单元的能量。*n* 是 slab 模型中包含的单元的数量, *A* 代表 slab 模型表面区域的面积。系数 2 说明 slab 模型中包含上下两个表面。

3.3 收敛性测试

使用控制变量法测试截断能和 k 点的取值。先选取一个 k 点固定不变, 这里 选取 4×4×6 作为初始的 k 点。以 420 eV 作为初始截断能,以 50 eV 作为改变 一次的间隔大小,来选取最合适的截断能。然后在该截断能取值的基础上再对 k 点进行测试, k 点的改变范围为 2×2×3, 4×4×6,6×6×8, 6×6×9,8× 8×12,10×10×15。如图 3.1(a) 所示,曲线在 520 eV 时趋于平稳,说明此时 体系前后能量变化很小,已经达到能量收敛标准。如图 3.1(b) 所示在 k 点取 6× 6×9 开始,能量变化曲线由跌宕起伏变为平稳的直线,说明在该精度下体系已 经达到收敛。因此,在保证计算精度的前提下,本文的计算任务的截断能取 520 eV, k 点为 6×6×9。



图 3.1 (a) 截断能测试 (b) k 点测试

收敛性标准除了会影响计算精度,还会影响计算时长。为了进一步证明合适的计算精度不仅能够使得计算资源得到最优化的利用,还会缩短计算耗时,这里总结了计算精度和计算时间的关系。如图 3.2 所示,平面波截断能越高,计算时间越长,k点网格值越高,计算时间越长。需要在时间和精度之间找到最恰当的点。因此,图 3.2 再一次证明本文截断能取 520 eV,k点为 6×6×9 是最合适的计算精度选择。



图 3.2 计算精度与计算时间的关系

3.4 结果与讨论

3.4.1 Sr₃CrN₃的晶体结构和能带结构

电子化合物 Sr₃CrN₃ 晶体结构具有 P6₃/m 的空间群(对称数 176),使用 VASP 模拟软件包对材料进行结构弛豫,晶体结构如图 3.3 所示。在图 3.3(a)中,球体 分别代表 Sr (蓝色)、Cr (橙色)和N (黄色),图中黑色方框代表材料的原胞, c 轴方向存在一维通道,位于晶体的中心。Cr 在三角环境中被氮包围,这对于 Cr 来说是一种少见的结构环境,仅仅存在于少数结构中。该结构由在 a-b 轴平面的 CrN₃ 三角单元组成,Sr 离子与 N 阴离子形成扭曲的三角双锥配位环境。该材料 的明显特征是一系列的 Sr 原子以一种腔体的方式组织起来,形成了维持一维电

子通道的腔体,该腔体也正是符合电子化合物的特点用来输运额外的电子。材料结构弛豫后得到的晶格常数如表 3.1 所示,计算出的晶格常数值与实验报告的误差在 3%以内^[46]。

Sr ₃ CrN ₃	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
DFT	7.839	7.839	5.243	90	90	120
Experiment	7.724	7.724	5.249	90	90	120

表 3.1 由 DFT 离子弛豫得到的 Sr₃CrN₃ 的晶格常数和文献中实验报道值的比较^[46]



图 3.3 Sr₃CrN₃ 晶体结构 (a)俯视图 (b)侧视图

图 3.4 绘制了 Sr₃CrN₃ 的能带结构。有一部分能带越过了费米能级,说明该 电子化合物是金属。其中沿 Γ-A 方向的能带结构类似抛物线形状,表现出不稳定 的趋势,表明该电子化合物在一维通道方向上具有良好的电子输运行为, Chanhom 等人曾在二维电子化合物 Ca₂N 中也观察到过这种类似抛物线的能带 ^[45]。通过能带结构可以发现电子化合物有传输电子的通性,特别是在维度较低的 材料中,因此,一维电子化合物中电子的传输行为值得进一步研究。



图 3.4 Sr₃CrN₃的能带结构图

3.4.2 Sr₃CrN₃的表面能

晶体的稳定性是由于晶体中一些键的相互作用,切割晶体相当于打断晶体内 部的化学键。没有了体系内部化学键的互相牵制就会使得整个体系的能量上升, 从而导致表面稳定性降低。因此需要通过计算表面能来判断这些切割后的表面是 否还能稳定存在。表面能反应了材料表面的稳定性,在寻找 Sr₃CrN₃ 最稳定的表 面之前需要了解材料的表面类型。



图 3.5 CeO2 低指数晶体表面的 Tasker 分类示意图[83]

Tasker 把离子或部分含有离子材料的表面分为三种类型^[83]。如图 3.5 所示, 以 CeO₂ 为例, CeO₂(110) 是离子晶体材料类型 1 的非极性表面,在类型 1 中, 每个平面上有相等数量的阴离子和阳离子,阴离子和阳离子电荷相互抵消,因此 这样的晶体表面是中性的。在 CeO₂(111) 类型 2 非极性表面中,显示了带电表面的堆叠顺序,但由于对称的堆叠顺序,没有垂直于表面的偶极矩,因此类型 2 表面也是电中性的,因此,这种类型的表面更能保持内部多余电子的稳定存在。 CeO₂(100)则属于 Tasker 3 型表面,晶格单元中有垂直于表面的偶极矩,所以该表面是极性的,此类表面只有经过大量的重构之后才能稳定存在。



图 3.6 (a)-(d) 分别是 Sr₃CrN₃ (0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 表面, (e)-(h) 分别是 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 的俯视图

在本文中,为了计算表面能,使用 Hinuma 等人的方法扩胞^[84],获得非极性 超晶胞,删除超晶胞中的一部分原子形成真空层。通过观察晶体结构, Sr₃CrN₃ 晶 体中含有一维电子通道,这里仅考虑平行和垂直于该通道的表面,得到垂直于一 维通道的 (0001) 和 (1011) slab 模型,平行于一维通道的 (1010) 和 (1120) slab 模型。根据表 3.2 可以看出 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 表面模型 均满足材料的化学配比。如图 3.6 所示,可以看出 slab 模型由原子层和真空层两 部分构成。晶体在垂直于材料厚度的方向上做周期性的延伸,表面之间的真空层 区域设置为 15 Å 左右^[80]。由于表面原子电荷的对称排序,这些表面属于 Tasker 2 型表面,slab 模型是非极性的^[85]。因此,周期性排列的晶体表面不会影响晶体 内部的离子,晶体结构更趋于稳定,并保持内部含有多余电子的特性。

Element	Sr	Cr	Ν
(0001)	24	8	24
(1010)	18	6	18
(1011)	30	10	30
(1120)	36	12	36

表 3.2 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011)和(1120)表面模型的原子配比

根据表面能计算公式,图 3.6 中四个表面的表面能计算结果如表 3.3 所示, Sr₃CrN₃(0001)的表面能最小,说明该表面构型是最稳定的。尽管 (0001)表面垂 直切割晶体,将一维电子通道一分为二,但 Sr₃CrN₃(0001)的表面能和其他表面 的表面能相比仍是最小的。通过表 3.3 可以看出,不同表面的表面能之间有很大 的差异,(1010)表面是平行于一维电子通道的表面,但是该表面能最大,说明当 平行于一维电子通道切割表面时,由于通道中的电子会产生力的作用,因此需要 消耗更多的能量打破材料内部的化学键。

衣 3.3 Sr ₃ CrN	$I_3(0001)$, (1010	り、(1011) 和	(1120) 的衣口	山 月它
Sr ₃ CrN ₃ termination	(0001)	(1010)	(1011)	(1120)
Surface energy (J/m ²)	0.665	2.395	0.925	1.104

表 3.3 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 的表面能

根据前面分析的 Sr₃CrN₃ 的晶体结构,(0001) 表面极低的表面能可能是由于 在 a-b 轴的平面上均匀排列的 CrN₃ 三角平面单元,如图 3.6 中俯视图的原子排列 形式所示。CrN₃ 结构单元使 Sr₃CrN₃ 自身具有天然的 (0001) 表面,能够保留材 料内部的物理特性。将 (0001) 表面的表面能和其他材料的表面能相比,比较结 果如下: Materials Project 中计算的硅的最低表面能值为 1.280 J/m²,是 Sr₃CrN₃(0001) 表面能 0.665 J/m² 的两倍多^[86]。另一方面,二维范德华材料 MoS₂ 表面能的值为 0.155-0.216 J/m^{2[87]},这表明 Sr₃CrN₃ 在本质上更接近于是 c 轴方向 上的二维材料。

Compound	Surface energy (J/m ²)
Sr ₃ CrN ₃ (0001)	0.665
MgO	0.896 ^[88]
W ₂ C	$2.906^{[89]}$
Mo ₂ C	2.989 ^[89]
WC	3.353 ^[89]
ZrC(100)	4.060 ^[88]
Cu ₃ Pt(111)	5.320 ^[88]

表 3.4 Sr₃CrN₃(0001) 的表面能与其他化合物的表面能比较

将 Sr₃CrN₃(0001) 表面的表面能和更多其他材料的表面能进行比较,如表 3.4 所示,发现很多材料通过计算得出的表面能都比 Sr₃CrN₃(0001) 大,说明

Sr₃CrN₃(0001) 在保持结构稳定性上具有极大的优越性。

相对较低的表面能可能对晶体生长和纳米粒子形态产生强烈影响,Wulff 结构提供了一种在给定材料表面能的情况下预测纳米粒子平衡形状的简单方法。根据晶体表面到晶体中心的垂直距离与该表面的表面能成正比^[90],将表 3.3 中表面能的值应用于 Wulff 定理中,可以构造出 Sr₃CrN₃ 催化剂的理想形态。

在晶体生长过程中,表面能低的晶面在法向上的生长速度较快,是纳米粒子 主要暴露的晶面,而表面能高的晶面总是被其他相邻的面所覆盖。图 3.7 给出了 Sr₃CrN₃ 的 Wulff 结构,在四个计算表面中只有 (0001)、(1011)、(1120) 三个表 面显示出来。(1010) 表面在 Wulff 结构中没有出现,因为该表面的表面能最大, 是极其不稳定的,在晶体生长时该表面容易发生变形,因此在 Wulff 结构中被覆 盖。(0001) 表面是最稳定的,在 Wulff 结构中占据主导晶面。



图 3.7 Sr₃CrN₃的 Wulff 形状

3.5 本章小节

本章从电子化合物 Sr₃CrN₃ 的表面能出发,构建 Sr₃CrN₃ (0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 四个非极性 slab 模型,分析了电子化合物 Sr₃CrN₃ 表面的稳定性。计算结果表明,这四个表面的表面能之间存在较大的差异,其中 Sr₃CrN₃(0001) 的表面能最低为 0.665 J/m²,说明 (0001) 表面具有较高的稳定性。并和其他材料的表面能相比,Sr₃CrN₃(0001) 的表面能依然处于一个较低的水平。通过观察晶体的平衡形状图发现 (0001) 表面稳定存在,说明 Sr₃CrN₃ 即使以纳米粒子形式存在,仍然保持电子化合物的特性。

第四章 电子化合物 Sr₃CrN₃ 功函数计算

4.1 引言

对于电催化的反应中,催化作用的关键就是电荷的转移。催化剂的工作原理 是将电子密度从高能态转移到反应物的化学键上。虽然催化性能取决于一系列的 因素^[91],但是大量的结果已经证明功函数和催化剂的活性有直接的关系^[92]。在一 些文献中已经被用作代表可能的催化性能的指标^[93]。功函数描述了从催化剂中提 取电子所需的能量,即材料提供和转移电子的能力。实验上一般使用扫描开尔文 探针显微镜来测量,但是该方法的测量结果存在较大的误差^[94]。

材料中多余的电荷密度会影响电子转移,例如已知在水中稳定存在的电子化 合物 Y₅Si₃ 属于一维电子化合物, Ru-Y₅Si₃ 对氨合成表现出明显的催化作用, 这 归因于 Y₅Si₃ 对负载金属 Ru 很强的给电子能力^[33]。使用第一性原理密度泛函理 论的方法,计算电子化合物 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 四个晶面 的功函数和材料内部的电荷密度。

4.2 计算方法

基于已经构建的 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 的 slab 模型,利 用周期性的 slab 模型模拟材料表面。使用 VASP 模拟软件包实现密度泛函理论 计算^[50],投影缀加平面波 (PAW) 赝势模拟芯电子。为了获得更精确的功函数, 使用杂化泛函 HSE06 的方法,其中库伦屏蔽参数为 0.207 Å⁻¹ 和 25%的 Hartree-Fock 交换。平面波截断能为 520 eV,布里渊区使用 Monkhorst - Pack 方法生成 6 ×6×9 的 k 点网格,离子收敛的能量差设置为 1×10⁻⁵ eV,与表面能计算的设置 保持一致。

功函数可以表示为一个电子从金属内部转移到真空中某一点所需要的最小能量或者需要做的最小的功^[95]。由于本文计算的 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 的 slab 模型是非极性的,可使用下式计算功函数^[96]:

$$\phi = \Delta V - E_F \tag{4.1}$$

上式表示把电子从费米能级移动到表面外无穷远处所做的功, ϕ 通常 由费米能级 (E_F) 和真空能级 (E_{vac})之间的能量差来估计^[97]。 ΔV 是材料的真空 静电势和平均静电势之间的静电势差, E_F 是费米能级。材料表面的功函数值越 低,电子越能轻易逃出材料表面。

使用 VASP 计算模拟软件, 计算结果会生成 LOCPOT 文件, 包含各个点的静电势能值。使用 Pythony 材料分析库 (pymatgen)^[79]绘制出对应的平均静电势图, 求解真空静电势和平均静电势的差值, 最终求得功函数。

4.3 结果与讨论

4.3.1 Sr₃CrN₃的功函数

图 4.1 是计算出的 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120)的静电势图。 图中蓝色的线是静电势的变化,橙色的线是平均静电势变化。观察图 4.1,可以 看出图 4.1(a)中的橙色线相对于蓝色线上移范围最大,且蓝色线均匀变化,这是 因为一维通道中的电荷密度沿着该通道的方向,会均匀提高该方向的静电势。使 用公式 (4.1)计算 Sr₃CrN₃ (0001)、(1010)、(1011)和 (1120)表面的功函数数值 如表 4.1 所示,其中最稳定的 (0001)表面的功函数为 2.14 eV。

Sr ₃ CrN ₃ termination	001	100	101	110
$\Delta V(eV)$	6.50	7.03	6.72	5.83
Work function(eV)	2.14	2.67	2.36	1.47

表 4.1 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011)和(1120)表面的功函数

将计算出的 Sr₃CrN₃(0001) 的功函数与其他电子化合物的功函数进行比较, 如表 4.2 所示。即便和以低功函数著称的电子化合物相比, Sr₃CrN₃(0001) 的功函 数也更低一些,这意味着 Sr₃CrN₃相对于其他电子化合物在转移电荷方面具有极 大的优越性。Burton 等人使用同样的密度泛函理论方法计算出一些硫化物的功函 数值是 Sr₃CrN₃(0001) 的两倍甚至三倍^[98]。最后,将此值与实验中测量的元素的 功函数作比较,如表 4.3 所示。根据光电效应实验测量出铯元素的功函数为 1.95 eV, Sr₃CrN₃(0001) 的功函数除了比铯元素的功函数大,比其他元素的功函数值 都要小。这些结果表明,与其他材料相比, Sr₃CrN₃的电子提取相对更容易。





Compound	Work function(eV)
Sr ₃ CrN ₃ (0001)	2.14
Ba_2P	2.14 ^[99]
$\mathrm{Ba}_2\mathrm{N}$	2.15 ^[99]
Ba ₂ As	2.23 ^[99]
Sr ₂ N	2.25 ^[99]
C12A7:e ⁻	2.40 ^[33]
Sr ₂ P	2.59 ^[99]
Ca ₂ N:e ⁻	2.60 ^[100]
Sr ₅ P ₃	2.80 ^[101]
Y ₅ Si ₃	3.50 ^[33]

表 4.2 Sr₃CrN₃(0001) 与其他电子化合物功函数的比较

根据电子化合物 Sr₃CrN₃ 的结构特点,猜测 Sr₃CrN₃(0001) 拥有较低的功函 数有两个原因。首先,晶体结构间隙中的电子已经从母体原子中分离出来,这意 味着从母体材料中移除电子所需的能量更少。这一特性也是所有电子化合物在某 种程度上都会有的特性^[29]。其次,(0001) 表面垂直于 Sr₃CrN₃ 内部的一维电子通 道,一维通道会均匀地提高材料的静电势,从而导致该方向的平均静电势较高, 进而导致较低的功函数。假设这些电子能够在空的阴离子位点上离域,则彼此相 邻的电子也有利于电子的提取。

Element	Work fuction(eV)	Element	Work fuction(eV)
Sr ₃ CrN ₃ (0001)	2.14	Al	4.06
Cs	1.95	Mn	4.10
Na	2.36	Pb	4.25
Sm	2.70	Мо	4.36
Y	3.10	Cu	4.48
Nd	3.20	Hg	4.48
Sc	3.50	Ag	4.52
Zn	3.63	Fe	4.67
Mg	3.66	Ir	5.00
Nb	3.95	Ni	5.04
Та	4.00	Pt	5.21

表 4.3 Sr₃CrN₃(0001) 与实验测得的其他元素的功函数比较^[102]

4.3.2 Sr₃CrN₃的电荷密度

通常切割晶体会对晶体内部电荷密度产生影响,因此需要进一步观察垂直于 一维电子通道切割出 (0001) 表面是否会影响材料内部电荷密度的稳定存在。通 过 Sr₃CrN₃(0001) slab 模型的价电子密度图所示, Sr₃CrN₃(0001) slab 模型内的价 电子密度显示为透明的绿色等值面,说明一维通道中仍然存在多余电子。这表明 即使是垂直于一维通道切割晶体和真空层存在的情况下,仍然不会影响通道内的 自由电子稳定存在,即 slab 模型仍然满足电子化合物的材料特性。



图 4.2 Sr₃CrN₃(0001) slab 模型的价电子密度图, Sr(蓝色), Cr(橙色), N(黄色)

4.4 本章小节

本章基于杂化泛函 HSE06 的方法计算了 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 四个表面的功函数。得到 Sr₃CrN₃(0001) 的功函数为 2.14 eV,比其他以 低功函数著称的电子化合物的功函数都要低。因此 Sr₃CrN₃ 能够充当催化剂提 供电子激活外部反应物的化学键,比如在催化氨合成反应中,可以提供更多的电 子占据氨合成中 N₂ 的反键 π 轨道,促进 N₂ 的解离。此外, Sr₃CrN₃ 中的多余电子 处于一维通道中,和二维、三维电子化合物不同,该电荷密度具有的一维单向性 使其用作催化剂时可以进行额外调控,能够控制通道中电子的方向。

第五章 结论与展望

5.1 总结

近年来,电子化合物材料已经被证实是催化高温高压条件下化学反应的有效 催化剂。本文使用密度泛函理论的第一性原理计算软件包 VASP,研究了一维电 子化合物材料 Sr₃CrN₃ 的表面物理性质,理解材料的表面特性和间隙电子行为是 决定材料能否用作催化剂的关键。系统性的分析了 Sr₃CrN₃ 的表面能和功函数, 主要结论如下:

(1) 构建并分析了 Sr₃CrN₃(0001)、(1010)、(1011) 和 (1120) 四个非极性 表面,通过比较这些表面的表面能,发现 (0001) 表面将一维电子通道切割成两 部分,该表面拥有最低的表面能为 0.665 J/m²,稳定性较高。与其他大多数化合 物的表面能相比,(0001) 表面的表面能也相对较小。同时还探究了 Sr₃CrN₃ 的 Wulff 结构,沿着晶体自然生长方向,有稳定存在的 (0001) 表面。

(2) 基于上述的非极性 slab 模型,继续探究了上述表面的给电子能力。使用杂化泛函 HSE06 的方法,确定 (0001) 晶体表面具有较小的功函数。将该值与其他电子化合物的功函数比较,Sr₃CrN₃(0001) 表面功函数值仍然保持较低的水平,这意味着 Sr₃CrN₃ 在化学反应中更容易进行电荷转移促进反应物化学键的断裂。同时分析 Sr₃CrN₃(0001) slab 模型的价电子密度图发现,(0001) 表面垂直切割 Sr₃CrN₃ 中的一维电子通道,但仍然没有破坏晶体中的电荷密度。

5.2 展望

通过本文对电子化合物 Sr₃CrN₃ 的表面性能的研究,为后续该材料在催化领域的实际应用提供了理论基础。在未来的研究中,Sr₃CrN₃ 可以跟随目前已经被用作催化材料的电子化合物的发展脚步,进一步推进 Sr₃CrN₃ 的催化应用,比如:

(1)研究在 Sr₃CrN₃的阴离子电子腔中嵌入外在物质,或者使用 Ru 与该材料结合,形成著名的 Ru 负载催化剂以进行反应。

(2)利用密度泛函理论,通过声子计算预测 Sr₃CrN₃ 能够稳定存在的最高的温度,或在一维通道中嵌入其他分子,观察 Sr₃CrN₃ 在不同化学环境中的稳定性。

(3)除了催化之外,还可以研究 Sr₃CrN₃ 作为电子发射器、超导体、放射性废物储存等方面的应用。

参考文献

- [1] Erisman J W, Sutton M A, Galloway J, et al. How a century of ammonia synthesis changed the world[J]. Nature Geoscience, 2008, 1(10): 636-639.
- [2] Yang B, Ding W, Zhang H, et al. Recent progress in electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen: strategies to improve the catalytic activity and selectivity[J]. Eenergy & Environmental Science, 2021, 14(2): 672-687.
- [3] Rafiqul I, Weber C, Lehmann B, et al. Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties[J]. Energy, 2005, 30(13): 2487-2504.
- [4] Wagner M J, Dye J L. Alkalides, electrides, and expanded metals[J]. Annual Review of Materials Science, 1993, 23(1): 223-253.
- [5] Matsuishi S, Toda Y, Miyakawa M, et al. High-density electron anions in a nanoporous single crystal: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻).[J]. Science, 2003, 301(5633): 626-629.
- [6] Kraus C A. Solutions of metals in non-metallic solvents; I. general properties of solutions of metals in liquid ammonia[J]. Journal of the American Chemical Society, 1907, 29(11): 1557-1571.
- [7] Inoue Y, Kitano M, Mai T, et al. Direct activation of cobalt catalyst by 12CaO·7Al₂O₃ electride for ammonia synthesis[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(3): 1670-1679.
- [8] Dye, James L. Electrides: early examples of quantum confinement[J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42(10): 1564-1572.
- [9] Dye J L, Ceraso J M, Lok M, et al. Crystalline salt of the sodium anion (Na⁻)[J].
 Journal of the American Chemical Society, 1974, 96(2): 608-609.
- [10] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. Journal of the American Chemical Society, 1967, 89(26): 7017-7036.

- [11] Khan K, Tareen A, Li J, et al. Facile synthesis of tin-doped mayenite electride composite as a non-noble metal durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR)[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(38): 13498-13506.
- [12] Zou W, Khan K, Zhao X, et al. Direct fabrication of C12A7 electride target and room temperature deposition of thin films with low work function[J]. Materials Research Express, 2017, 4(3): 036408.
- [13] Ellaboudy A, Dye J L, Smith P B. Cesium 18-crown-6 compounds. A crystalline ceside and a crystalline electride[J]. Journal of the American Chemical Society, 1983, 105(21): 6490-6491.
- [14] Singh D J, Krakauer H, Haas C, et al. Theoretical determination that electrons act as anions in the electride Cs⁺(15-crown-5)₂·e⁻[J]. Nature, 1993, 365(6441): 39-42.
- [15] Ward D L, Huang R H, Dye J L. Structures of alkalides and electrides. I. Structure of potassium cryptand[2.2.2] electride[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1988, 44(8): 1374-1376.
- [16] Ward D L, Huang R H, Dye J L. The structures of alkalides and electrides. V. Structures of caesium bis(15-crown-5) kalide and rubidium bis(15-crown-5) rubidide[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1990, 46(10): 1838-1841.
- [17] Ward D L, Huang R H, Dye J L. The structures of alkalides and electrides. III. Structure of potassium cryptand[2.2.2] natride[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1990, 46(10): 1833-1835.
- [18] Kurashige K, Toda Y, Matstuishi S, et al. Czochralski growth of 12CaO·7Al₂O₃ crystals[J]. Crystal Growth & Design, 2006, 6(7): 1602-1605.
- [19] Hosono H, Kim J, Toda Y, et al. Transparent amorphous oxide semiconductors for organic electronics: Application to inverted OLEDs[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 114(2): 233-238.

- [20] Lee K, Kim S W, Toda Y, et al. Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer[J]. Nature, 2013, 494(7437): 336-340.
- [21] Hosono H, Kitano M. Advances in materials and applications of inorganic electrides[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(5): 3121-3185.
- [22] Druffel D L, Woomer A H, Kuntz K L, et al. Electrons on the surface of 2D materials: from layered electrides to 2D electrenes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(43): 11196-11213.
- [23] Zhang Y, Wang H, Wang Y, et al. Computer-assisted inverse design of inorganic electrides[J]. Physical Review X, 2017, 7(1): 011017.
- [24] Tada T, Wang J, Hosono H. First principles evolutionary search for new electrides along the dimensionality of anionic electrons[J]. Journal of Computer Chemistry Japan, 2018, 16(5): 135-138.
- [25] Zhang Y, Xiao Z, Kamiya T, et al. Electron confinement in channel spaces for one-dimensional electride[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(24): 4966-4971.
- [26] Palacios L, Cabeza A, Bruque S, et al. Structure and electrons in mayenite electrides[J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(7): 2661-2667.
- [27] Zheng Q, Feng T, Hachtel J A, et al. Direct visualization of anionic electrons in an electride reveals inhomogeneities[J]. Science Advances, 2021, 7(15): eabe6819.
- [28] Oh J S, Kang C J, Kim Y J, et al. Evidence for anionic excess electrons in a quasi-two-dimensional Ca₂N electride by angle-resolved photoemission spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(8): 2496-2499.
- [29] Liu C, Nikolaev S A, Ren W, et al. Electrides: a review[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020: 10551-10567.
- [30] Yanagi H, Kim K B, Koizumi I, et al. Low threshold voltage and carrier injection properties of inverted organic light-emitting diodes with

 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^{-})$ cathode and $Cu_{2-x}Se$ anode[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(42): 18379-18384.

- [31] Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, et al. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store[J]. Nature Chemistry, 2012, 4(11): 934-940.
- [32] Kitano M, Kanbara S, Inoue Y, et al. Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 6731-6739.
- [33] Lu Y, Li J, Tada T, et al. Water durable electride Y₅Si₃: electronic structure and catalytic activity for ammonia synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(12): 3970-3973.
- [34] Watanabe S, Watanabe T, Ito K, et al. Secondary electron emission and glow discharge properties of 12CaO·7Al₂O₃ electride for fluorescent lamp applications[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2011, 12(3): 034410-034418.
- [35] Miyakawa M, Kim S W, Hirano M, et al. Superconductivity in an inorganic electride 12CaO·7Al₂O₃:e⁻[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(23): 7270-7271.
- [36] Soloveichik G. Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to the Haber–Bosch process[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(5): 377-380.
- [37] Wang K, Smith D, Zheng Y. Electron-driven heterogeneous catalytic synthesis of ammonia: Current states and perspective[J]. Carbon Resources Conversion, 2018, 1(1): 2-31.
- [38] Wang L, Xia M, Wang H, et al. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery[J]. Joule, 2018, 2(6): 1055-1074.
- [39] Giddey S, Badwal S, Munnings C, et al. Ammonia as a renewable energy transportation media[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 10231-10239.

- [40] Wang S, Ichihara F, Pang H, et al. Nitrogen fixation reaction derived from nanostructured catalytic materials[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(50): 1803309.1-1803309.26.
- [41] Schlögl R. Catalytic synthesis of ammonia—a "never-ending story"?[J].Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(18): 2004-2008.
- [42] Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, et al. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store[J]. Nature Chemistry, 2012, 4(11): 934-940.
- [43] Kobayashi Y, Kitano M, Kawamura S, et al. Kinetic evidence: the ratedetermining step for ammonia synthesis over electride-supported Ru catalysts is no longer the nitrogen dissociation step[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(1): 47-50.
- [44] Wu J, Li J, Gong Y, et al. Intermetallic electride catalyst as a platform for ammonia synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(3): 825-829.
- [45] Chanhom P, Fritz K E, Burton L A, et al. Sr₃CrN₃: A new electride with a partially filled *d* -shell transition metal[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(27): 10595-10598.
- [46] Barker M G, Begley M J, Edwards P P, et al. Synthesis and crystal structures of the new ternary nitrides Sr₃CrN₃ and Ba₃CrN₃[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1996, 27(1): 1-5.
- [47] Ding Y, Kumagai Y, Oba F, et al. Data-mining element charges in inorganic materials[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(19): 8264-8267.
- [48] Burton L A, Ricci F, Chen W, et al. High-throughput identification of electrides from all known inorganic materials[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(21): 7521-7526.

- [49] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [50] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558-561.
- [51] Schrödinger E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules[J]. Physical Review, 1926, 28(6): 1049-1070.
- [52] Oppenheimer M B. Zur quantentheorie der molekeln[J]. Annalen der Physik, 1924, 379: 1-31.
- [53] Hartree D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part I. theory and methods[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928, 24(1): 89-110.
- [54] Pauli W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren[J]. Zeitschrift für Physik, 1925, 31(1): 373-385.
- [55] Slater J C. A simplification of the Hartree-Fock method[J]. Physical Review, 1951, 81(3): 385-390.
- [56] Slater J C. The theory of complex spectra[J]. Physical Review, 1929, 34(10): 1293-1322.
- [57] Fermi E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente[J]. Zeitschrift für Physik, 1928, 48(1): 73-79.
- [58] Thomas L H. The calculation of atomic fields[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927, 23(5): 542-548.
- [59] Kohn W, Sham L J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1965, 137(6A): 1697-1705.
- [60] Kohn W, Hohenberg P. Inhomogenous electron gas[J]. Integral Equations and Operator Theory, 1964, 4: 391-402.

- [61] Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 689-746.
- [62] Langreth D C, Perdew J P. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works[J]. Physical Review B, 1980, 21(12): 5469-5493.
- [63] Perdew J P, Yue W. Accurate and simple analytic representation of the electrongas correlation energy[J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13244-13249.
- [64] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Physical Review B, 1988, 37(2): 785-789.
- [65] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1998, 77(18): 3865-3868.
- [66] Heyd J, Scuseria G E. Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 120(16): 7274-7280.
- [67] Heyd J, Scuseria G E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121(3): 1187-1192.
- [68] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E, et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(17): 174101.
- [69] Peralta J E, Heyd J, Scuseria G E, et al. Spin-orbit splittings and energy band gaps calculated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional[J].
 Physical Review B, 2006, 74(7): 073101.
- [70] Perdew J, Ernzerhof M, Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations[J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 105(22): 9982-9985.

- [71] Deak P, Aradi B, Frauenheim T, et al. Accurate defect levels obtained from the HSE06 range-separated hybrid functional[J]. Physical Review B, 2010, 81(15): 2149-2149.
- [72] Martin R. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods: Vol. 1[M].Cambridge: Cambridge University Pres, 2004.
- [73] Vanderbilt, David. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [74] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials[J].Physical Review Letters, 1979, 43(20): 1494-1497.
- [75] Blochl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50: 17953-17979.
- [76] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [77] Kresse G G, Furthmüller J J. Efficient iterative schemes for ab initio totalenergy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54: 11169-11186.
- [78] Jiang Q, Zhao D S, Zhao M. Size-dependent interface energy and related interface stress[J]. Acta Materialia, 2001, 49(16): 3143-3147.
- [79] Ong S P, Richards W D, Jain A, et al. Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis[J]. Computational Materials Science, 2013, 68: 314-319.
- [80] Jiang Q, Shi H X, Zhao M. Free energy of crystal–liquid interface[J]. Acta Materialia, 1999, 47(7): 2109-2112.
- [81] Buff, Frank P. The spherical interface. I. thermodynamics[J]. Journal of Chemical Physics, 1951, 19(12): 1591-1594.
- [82] Tian X, Wang T, Fan L, et al. A DFT based method for calculating the surface energies of asymmetric MoP facets[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 357-362.

- [83] Wardenga H F, Klein A. Surface potentials of (111), (110) and (100) oriented
 CeO_{2-x} thin films[J]. Applied Surface Science, 2016, 377: 1-8.
- [84] Hinuma Y, Kumagai Y, Oba F, et al. Categorization of surface polarity from a crystallographic approach[J]. Computational Materials Science, 2016, 113: 221-230.
- [85] Tasker P W. The stability of ionic crystal surfaces[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979, 12(22): 4977-4984.
- [86] Jain A, Ong S P, Hautier G, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. APL Materials, 2013, 1(1): 1-11.
- [87] Guo Y, Wang Z, Zhang L, et al. Thickness dependence of surface energy and contact angle of water droplets on ultrathin MoS₂ films[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(21): 14449-14453.
- [88] Waele S D, Lejaeghere K, Sluydts M, et al. Error estimates for densityfunctional theory predictions of surface energy and work function[J]. Physical Review B, 2016, 94(23): 5418-5430.
- [89] Zhuang H, Tkalych A, Carter E. Surface energy as a descriptor of catalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(41): 23698-23706.
- [90] Tran R, Xu Z, Radhakrishnan B, et al. Data Descriptor: surface energies of elemental crystals[J]. Scientific Data, 2016, 3: 160080-160092.
- [91] Roduner E. Understanding catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(24): 8226-8239.
- [92] Vayenas C G, Bebelis S, Ladas S. Dependence of catalytic rates on catalyst work function[J]. Nature, 1990, 343(6259): 625-627.
- [93] Calle-Vallejo F, Koper M T M, Bandarenka A S. Tailoring the catalytic activity of electrodes with monolayer amounts of foreign metals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(12): 5210-5230.

- [94] Rohwerder M, Turcu F. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(2): 290-299.
- [95] 黄昆. 固体物理学[M]. 北京大学出版社, 2009.
- [96] Butler K T, Buckeridge J, Catlow C R A, et al. Crystal electron binding energy and surface work function control of tin dioxide[J]. Physical Review B, 2014, 89(11): 231-236.
- [97] Toda Y, Yanagi H, Ikenaga E, et al. Work function of a room-temperature, stable electride [Ca₍₂₄₎Al₍₂₈₎O₍₆₄₎]⁽⁴⁺⁾(e⁻)₄[J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3564-3569.
- [98] Burton L A, Kumagai Y, Walsh A, et al. DFT investigation into the underperformance of sulfide materials in photovoltaic applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(19): 9132-9140.
- [99] Ming W, Yoon M, Du M H, et al. First-principles prediction of thermodynamically stable two-dimensional electrides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(47): 15336-15344.
- [100] Menamparambath M M, Park J H, Yoo H S, et al. Large work function difference driven electron transfer from electrides to single-walled carbon nanotubes[J]. Nanoscale, 2014, 6(15): 8844-8851.
- [101] Wang J, Hanzawa K, Hiramatsu H, et al. Exploration of stable strontium phosphide-based electrides: theoretical structure prediction and experimental validation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(44): 15668-15680.
- [102] Haynes W M Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 2012.

作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文

- C. Wang, M. Xu, K.T. Butler, L.A. Burton, Ultralow work function of the electride Sr₃CrN₃,
 Phys. Chem. Chem. Phys. 24 (2022) 8854–8858.
- [2] M. Xu, C. Wang, B.J. Morgan, L.A. Burton, Hydride ion intercalation and conduction in the electride Sr₃CrN₃, J. Mater. Chem. C. (2022) 6628-6633.

致 谢

时光如白驹过隙般流过,我已经走到了研三毕业的阶段,这段时间我异常珍 惜在学校的这段时光,这将是我人生中最后的校园时光了。每次在校园漫步的时 候我都放慢脚步去感受当下的美好,每一次都由衷的感谢曾经在研究生复试中给 予我肯定的老师们,谢谢你们的肯定让我留在了上海,在繁华的魔都我也有了一 个属于自己的容身之处,在学校的关心呵护下度过了美好的三年研究生生活,谢 谢学校给的安全感。

我最想感谢我的导师 Lee Burton 教授, 很荣幸我是他在中国的第一个学生。 在学习和生活中, Lee 引导我慢慢解决科研上遇到的问题,缓解生活中的压力。 2019年,疫情爆发, Lee 在英国始终没有机会返回中国。三年的研究生学习, 我 两年半没有见到过导师, 但是我的科研进展没有受到任何影响, 每周都如期举行 组会。当我的论文被接收的时候, 老师夸赞我当初选择一个外教作为自己的导师 是一个勇敢的选择。除了我的导师, 我还想感谢任伟老师、吴伟老师、胡顺波老 师、李木森师兄对我科研上的帮助。

另外我想感谢我的合作者,来自英国卢瑟福阿普尔顿实验室的 Keith Butler 博士,无数次修改手稿,他提出了很多建设性的意见。感谢高晓燕老师和田汉莉 老师对课题组内行政事务的关心和帮助。感谢于佳慧等同学对我科研上的鼓励和 帮助。感谢 ICQMS 给我提供了良好的科研环境。

最后感谢参与本次论文评审和答辩的各位老师!

2022年9月