

钒氢化物 VH_2 电子结构的量子化学研究*

梁国明¹, 李 荣¹, 余世刚², 王 念³

(1. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047; 2. 永川市公路管理所, 重庆 永川 400216;
3. 重庆巴蜀中学, 重庆 400013)

摘 要 :利用电荷自洽离散变分 X_α (SCC-DV- X_α) 方法计算了钒氢化物 VH_2 的电子结构,发现钒氢化物 VH_2 中 V 总是带正电,而 H 总是带负电,V 的净电荷在 +0.78 ~ +1.10 之间,H 的净电荷在 -0.50 ~ -0.67 之间。V-H 之间的相互作用主要是 V 的 4s、3d 轨道和 H 的 1s 轨道之间的相互作用。

关键词 :钒氢化物;电子结构;SCC-DV- X_α 方法

中图分类号 :O641.12[†]1

文献标识码 :A

文章编号 :1672-6693(2006)02-0054-03

Quantum Chemistry Study on the Electronic Structure of Vanadium Hydride

LIANG Guo-ming¹, LI Rong¹, YU Shi-gang², WANG Nian³

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047;

2. Yongchan Highway Administration Agency, Yongchuan Chongqing 400216;

3. Chongqing Bashu Middle School, Chongqing 400013, China)

Abstract The electronic structure of vanadium hydride VH_2 is calculated by a quantum chemical method (SCC-DV- X_α). The results of the calculation indicate that the V is electropositive and the H is electronegative in the VH_2 , net charge of the V atom varies from +0.78 to +1.10, net charge of the H atom varies from -0.50 to -0.67. The V-H bond mainly comes from interaction between 4s 3d orbit of V atom and 1s orbit of H.

Key words :vanadium hydride; electronic structure; SCC-DV- X_α method

由于传统的 AB_5 、 AB_2 和 AB 型贮氢材料的贮氢量均低于 2wt%,限制了贮氢材料在燃料电池上的应用,故高容量的贮氢材料的研究倍受关注。钒基固溶体材料作为一种新型的贮氢材料,具有可逆贮氢量大,氢在氢化物中的扩散速度较快等优点,具有广阔的发展前景。通过优化合金的相结构与组成进一步提高 V 基固溶体型材料的综合电化学性能,以及研究开发价格低廉的 V 或 V 合金原材料以降低固溶体材料成本,是目前 V 基固溶体型贮氢材料的两个主要研究方向。由于钒基固溶体的贮氢量与固溶体中 V 的含量相关,钒基固溶体贮氢材料吸放氢的反应主要是 V 与 H_2 的反应,因此钒和氢气反应的研究就很重要。而钒和氢气反应生成氢化物,氢化物原子团簇可以准确地描述氢在晶体环境中的

电子结构、能量及占据位置。近年来,由于实验技术的发展,可以在自由空间生产出由几百个原子组成的金属团簇,这些团簇可以与氢气发生反应形成氢化物,为氢化物的研究开拓了一个新的领域,金属氢化物团簇的研究因此也受到越来越广泛的关注。许多学者对 V 与 H_2 的反应进行了实验研究^[1-6]。

从理论上研究钒氢反应机理的学者如彭述明等^[7],用局域密度泛函近似方法对金属钒,及不同原子比的钒氢化物进行了结构优化和总能量计算。Yukawa 等^[8-10]用 DV- X_α 方法研究了 LaNi_5 、TiFe、 ZrMn_2 、 Mg_2Ni 和 V 的氢化物的电子结构,表明控制其氢化物的稳定性的原子间相互作用,在很大程度上

* 收稿日期 2005-02-26

资助项目 :重庆市教委科技项目(KJ050803);重庆师范大学博士科研基金

作者简介 :梁国明(1954-),男,成都人,教授,博士,研究方向为量子化学计算。

上取决于在氢化过程中晶体结构演变的方式。S. Yamartnka 等^[11]采用离散变分 DV-X α 方法分析了钒氢化物的电子结构。本文应用量子化学 DV-X α 方法对氢化物 VH₂ 的电子结构进行了研究。

1 模型与方法

根据文献,钒的晶体结构为体心立方晶格 (bcc),晶胞参数 $a = 0.3029\text{nm}^{[8]}$,空间群为 Td;当金属钒吸氢后,即 $V + H_2 \rightarrow VH_2$,其晶体结构都发生了转变。VH₂ 的晶体结构为面心立方晶格 (fcc),每个 H 原子占据了晶体中的 8c 位置,它是正四面体的中心。本文应用“种子原子法”(seed atoms),选择 V 原子作为中心原子,不断地将其近邻原子按照远近顺序逐步包含到团簇中,即 V₁₃H₈、V₃₀H₃₂、V₅₁H₅₆、V₆₃H₆₄ 原子簇,本文计算的最大原子簇为 63 个 V 原子和 64 个 H 原子的晶族模型,晶胞参数 $a = 0.4271\text{nm}^{[8]}$,空间群都为 Td 群。最大 VH₂ 的原子簇模型如图 1,模型中的数字表示空间群中原子的种类(结果与讨论中的数字与此相同)。

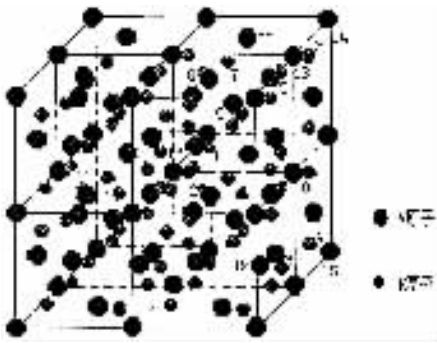


图 1 VH₂ 的原子簇模型

DV-X α (离散变分 X α)方法是基于非相对论单电子 Hamiltonian 算符:

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

式中库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 是分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势,且 $V_{\text{coul}}(r) = -\sum_v \frac{Z_v}{|r - R_v|}$

$+ \int \frac{dr' \rho(r')}{|r - r'|}$; $V_{\text{xc}}(r)$ 是电子间的近似交换势, $V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{\frac{3}{2}}$ α 是交换常数,取值范围为 $\frac{2}{3} \leq \alpha \leq 1$,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 $\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \Phi_k(r)$,

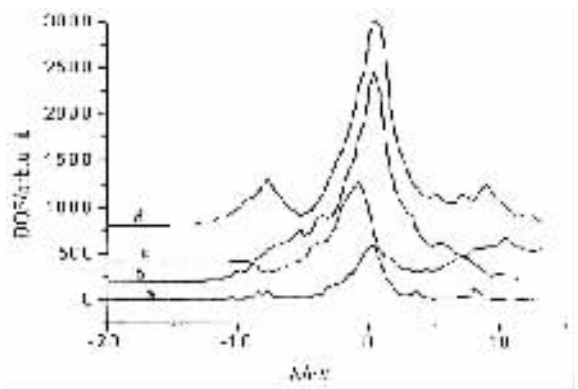
系数 C_{ki} 可通过数值求解久期方程得到。

DV-X α 计算机程序经改进,目前的计算能力为总原子数 420 个、势类型数 55 个、总电子数 3 000 个^[12]。

在离散变分 X α 原子簇计算中,采用冻结芯轨道和自旋限制模型基函数取数值原子定位轨道 (SSO) 基,即 V 为 (1s2s2p)3s3p3d4s, H 为 1s2s (括号小的原子轨道为冻芯轨道),外加半径为 V: 6.0、H: 4.0,深为 V: -1.5、H: -1.0 的势阱。取样点分布采用 Diophantus 规则,每个原子周围 300 个点,自洽迭代的收敛精度为 10^{-5} 。本文用赝势法^[13]来处理边界效应。

2 结果与讨论

图 2 是各原子簇的总态密度分布图。从中可以看出各个总态密度分布逐渐趋于一致, V₃₀H₃₂ 原子簇 (62 个原子) 的总态密度分布已经和 V₆₃H₆₄ 原子簇 (127 个原子) 的总态密度分布很接近,说明团簇计算的结果是收敛的。用 V₆₃H₆₄ 原子簇的电子结构可以模拟氢化物 VH₂ 的电子结构。



注: a: V₁₃H₈ b: V₃₀H₃₂ c: V₅₁H₅₆ d: V₆₃H₆₄

图 2 各原子簇的总态密度分布

晶族中每种原子的带电情况如表 1,钒吸氢变为氢化物 VH₂ 以后, V 原子总是带正电,而 H 原子总是带负电,说明 V 相对于 H 是正电性元素。V 的净电荷在 +0.78 ~ +1.10 之间,这与 VH₂ 中 V 的化合价 +2 相比有一定的差值, H 的净电荷在 -0.50 ~ -0.67 之间,与 VH₂ 的 H 的化合价 -1 相比也有一定的差值。氢化物 VH₂ 中电荷的转移主要是从 V 原子转移到 H 原子,由于电荷的转移导致它们离子间的相互作用,所以 VH₂ 中钒氢之间存在相互作用。H 原子与 V 原子之间的相互作用主要是由于

它们之间电荷的转移,转移的电荷数越多,离子性相互作用越强。

表1给出了V的3d、4s轨道和H的1s、2s轨道

表1 VH_2 中原子的净电荷和价轨道的电子集居数

原子	1s	2s	Net charge	原子	3d	4s	Net charge
H(1)	1.460 62	0.206 03	-0.666 65	V(9)	3.237 44	0.639 70	0.956 79
H(2)	1.473 58	0.192 74	-0.666 32	V(10)	3.384 64	0.796 79	0.843 97
H(3)	1.491 33	0.027 53	-0.518 86	V(11)	3.330 87	0.872 09	0.784 41
H(4)	1.467 79	0.031 88	-0.499 67	V(12)	3.336 14	0.813 75	0.865 88
H(5)	1.512 61	0.063 69	-0.576 31	V(13)	3.446 82	0.631 96	0.939 41
H(6)	1.484 24	0.059 87	-0.544 11	V(14)	3.480 58	0.600 65	0.943 02
H(7)	1.483 64	0.100 96	-0.584 61	V(15)	3.482 95	0.789 53	0.811 78
H(8)	1.499 18	0.110 21	-0.609 40	V(16)	3.458 71	0.555 43	1.098 37

的 Muliken 集居数,可以看出, $V + H_2 \rightarrow VH_2$ 的过程中, V 的 4s 轨道上的电子明显减少, H 的 1s 轨道上的电子数明显增加,并且在 H 的 2s 轨道上也有了电子分布,说明了 V 的 4s 轨道上的电子向氢的 1s 轨道转移,也向 2s 轨道转移了部分。同时 V 的 3d 轨道上的电子增加,说明可能 V 的 3d 轨道和 4s 的轨道发生了杂化。也就是说,氢化物 VH_2 中, V-H 之间的相互作用主要是由于 V 的 4s、3d 轨道和 H 的 1s 轨道成键。

大。钒氢化物 VH_2 的费米能级 $E_f = -0.15eV$,在 VH_2 中是 E_f 周围的态密度最大,说明它们较易得失电子。在 E_f 以下 H 的 1s 轨道和 V 的 3d 轨道部分重叠,说明 H 的 1s 轨道和 V 的 3d 轨道之间有成键作用;在 E_f 以上 H 的 1s 轨道和 V 的 4s 轨道部分重叠,说明 1s 轨道和 V 的 4s 轨道之间有反键作用。

3 结论

利用电荷自洽离散变分 X_α (SCC-DV- X_α) 方法计算钒氢化物 VH_2 的电子结构。得出如下结论:钒氢化物 VH_2 中 V 原子总是带正电,而 H 原子总是带负电, V-H 之间的相互作用主要是由于 V 和 H 之间电荷的转移引起的, V 的 4s 轨道上的电子向氢的 1s、2s 轨道转移,同时可能还有一部分电子向 V 的 3d 轨道上转移; H 的 1s 轨道和 V 的 3d 轨道之间的相互作用是成键作用,而 H 的 1s 轨道和 V 的 4s 轨道之间的相互作用是反键作用。

参考文献:

- [1] BUDYLKIN N, VOLOSCHIN L, MIRONOVA E, et al. Hydrogen Isotopes Mobility and Trapping in V-Cr-Ti Alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 233-237: 1160-1162.
- [2] DUG R, NOWICKA E, WOLFAM Z. Surface Phenomena in the Process of Vanadium Hydride Formation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253-254: 496-499.
- [3] YAMASHITA S, KOMIYA D, YUKAWA K. Compositional Dependence of Phase Stability of γ Phase Formed in Vanadium Alloy [J]. J Alloys Comp 2004, 364: 137-140.
- [4] BUZLUKOV A L, SKRIPOV A V. Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogen Motion in C15-type TaV_2H_x ($x \leq$

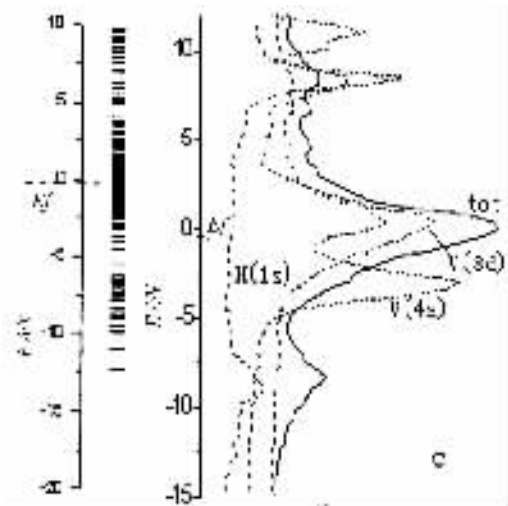


图3 VH_2 的能级结构和电子态密度

图3分别给出了 VH_2 的能级结构、总电子态密度与 H 的 1s、V 的 3d、4s 轨道的分态密度。从图3中可以明显看出,在 VH_2 中是 V 的 3d 轨道的能量分布相对集中,而 H 的 1s 和 V 的 4s 却出现了能量分布非常分散的情况。比较 V 的 3d 轨道、4s 轨道和 H 的 1s 轨道的电子密度与氢化物总电子密度,可以发现 V 的 3d 轨道对总电子态密度的贡献最

[5] 李荣. 粘结剂对 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金电化学性能的影响[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2004 , 21

(上接 56 页)

[6] 李荣. 循环伏安法测定氢在贮氢合金中的扩散系数 [J]. 重庆师范大学学报(自然科学版) 2004 21(4) 40-42.

[7] 彭述明, 赵鹏骥. 金属钒及其氢化物的晶体结构模拟 [J]. 原子能科学技术 2000 34(5) 469-472.

[8] MATSUMURA T , YUKAWA H , MORINAGA M. Alloying Effects on the Electronic Structures of VH_2 and V_2H [J]. Journal of Alloys and Compounds , 1999 284 82-88.

[9] YUKAWA H , MATSUMURA T , MORINAGA M , et al. Chemical Bond State and Hydride Stability of Hydrogen Storage Alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds , 1999 , 293-295 277-230.

[10] YUKAWA H , TAKAGI M , TESHIMA A , et al. Alloying Effects on the Stability of Vanadium Hydrides [J]. Journal of Alloys and Compounds 2002 330-332 105-109.

[11] YAMANAKA S , YAMADA K , KUROSAKI K , et al. Analysis of the Electronic Structure of Zirconium Hydride [J]. J Alloys Comp 2002 330-332 313-317.

[12] 李荣. 锂离子电池锰系正极材料电子结构的量子化学研究 [D]. 重庆 : 重庆大学化学化工学院 2002.

[13] 潘毓刚, 李俊清, 祝继康. $X\alpha$ 方法的理论和应用 [M]. 北京 : 科学出版社 , 1987.

(责任编辑 许文昌)