

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.06.016

# 异核 VMn 氢化物稳定构型及金属间化学键

任桂明<sup>1</sup>, 谌晓洪<sup>2</sup>

(1. 武警警官学院基础部, 成都 610213; 2. 西华大学理学院, 成都 610039)

**摘要:** 用密度泛函 DFT 方法, 相关泛函和交换泛函均采用 PW91 泛函, 所有原子均采用 DZP 全电子极化基组, 研究了 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 系列分子的较低能量构型. 讨论了 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 团簇分子的基态分子结构、红外光谱特征、热力学稳定性及其金属间化学键. 结果表明: VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态构型所属点群及电子态分别为: VMnH(C<sub>s</sub>, <sup>2</sup>A')、VMnH<sub>2</sub>(C<sub>s</sub>, <sup>1</sup>A')、VMnH<sub>3</sub>(C<sub>s</sub>, <sup>2</sup>A'')、VMnH<sub>4</sub>(C<sub>3v</sub>, <sup>3</sup>A<sub>1</sub>) 和 VMnH<sub>5</sub>(C<sub>1</sub>, <sup>2</sup>A). 其最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)间能隙值均大于 30 kcal·mol<sup>-1</sup>, 其中最大为 VMnH<sub>4</sub> (60.2 kcal·mol<sup>-1</sup>), 最小的是 VMnH (34.6 kcal·mol<sup>-1</sup>). 平均原子化能随着氢原子个数的增加而单调增加. 其电子亲和能最大都小于 4 kcal·mol<sup>-1</sup>, 对电子的吸附能力也很弱. VMnH<sub>4</sub> 的 VMn 间金属间化学键为单键, 其余金属间化学键均为三键.

**关键词:** 过渡金属氢化物; 密度泛函理论; 基态构型; 稳定性; 金属间化学键

**中图分类号:** O641      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2018)06-1230-09

## VMn hydride stable configurations and intermetallic bond

REN Gui-Ming<sup>1</sup>, CHEN Xiao-Hong<sup>2</sup>

(1. Basic Department of Mathematics and Physics, Officers College of People's Armed Police Force, Chengdu 610213, China;  
2. School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China)

**Abstract:** The lower energy stable geometric configurations of VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) have been investigated by employing the hybrid density functional method (DFT) where the exchange-correlation functional in PW91 functional together with double- $\zeta$  polarization (DZP) basis sets are used. The properties of ground states also have been discussed. These properties include their ground state molecular stereo-structures and infrared spectral characters, thermodynamic stabilities and chemical bonds between metal atoms. The results show that: the point groups and their electronic states of these ground state molecules are VMnH(C<sub>s</sub>, <sup>2</sup>A'), VMnH<sub>2</sub>(C<sub>s</sub>, <sup>1</sup>A'), VMnH<sub>3</sub>(C<sub>s</sub>, <sup>2</sup>A''), VMnH<sub>4</sub>(C<sub>3v</sub>, <sup>3</sup>A<sub>1</sub>) and VMnH<sub>5</sub>(C<sub>1</sub>, <sup>2</sup>A), respectively. Their energy gaps between the highest occupied orbital (HOMO) and the lowest empty orbital (LUMO) are all bigger than 30 kcal·mol<sup>-1</sup>, the largest one is VMnH<sub>4</sub> with 60.2 kcal·mol<sup>-1</sup>, and the lowest one is VMnH with 34.6 kcal·mol<sup>-1</sup>. The average atomization energies of VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) increase monotonously as the number of hydrogen atoms increase. Their highest electron affinity is less than 4 kcal·mol<sup>-1</sup>, meaning that their adsorption capacity for electrons is very weak. The intermetallic bond in ground VMnH<sub>4</sub> is a single bond, the other such bonds are triple bond.

**Keywords:** Transition metal hydride; Hybrid density functional theory (Hybrid-DFT); Ground state configuration; Stability; Intermetallic bond

## 1 引言

目前, 由于人类活动的加强, 工业发展、城市扩张及人口增加, 地球的环境更加恶化, 寻找可持续的清洁能源是目前的重要课题, 也是对相关领域的科学工作者和工程师的挑战. 氢气可以作为这种能源的备选, 那么大量氢的安全廉价储存、运输和释放就显得非常重要. 美国国家能源局认为实用储氢材料的储氢容量应该高于 6 wt%<sup>[1]</sup>, 金属或合金储氢的单位质量储氢量达不到这个标准, 但是其具有单位体积储氢量大和储氢过程、运输和释放过程相对安全的特征<sup>[2]</sup>, 且能在合适的水平, 常温下吸-放氢<sup>[3]</sup>, 是备选方案之一. 钒及其微量掺杂材料是非常有研究价值的贮氢材料<sup>[3-5]</sup>, 钒具有体心立方结构<sup>[6]</sup>. 体心结构的钒、钒基合金及钒基微合金的最高储氢容量可达到 4 wt%, 在常温下有非常优异的吸-放氢特性, 运输和储存也很安全, 因而被广泛研究<sup>[7-16]</sup>. 钒基储氢的优越性在于其能在相对低的温度得到较高的氢同位素解离压, 并且电催化活性是钒基贮氢合金电极电催化性能的决定因素, 纯金属钒的电催化活性随着温度的升高而增大<sup>[17]</sup>. 20 世纪 60 年代, 研究发现二元金属氢化物, 新型贮氢合金得到了广泛重视, 寻找更高性能且实用的储氢材料的探索得到了高度关注<sup>[18-20]</sup>. 随着研究的深入, 人们已经以二元合金为基础, 开发出多元合金及各种微合金储氢材料<sup>[21]</sup>. 钒基固溶体材料具有可逆贮氢量大的特点, 同时有氢在氢化物扩散的速度快等优点, 有极高的研究价值及发展前景<sup>[18, 22-26]</sup>. 目前, 开发钒基储氢材料的困难是由于  $\beta$  相钒稳定性高, 使其初始储氢活化性低, 易于粉尘化, 循环储氢能力差<sup>[14, 15]</sup>. 为了克服这些缺点, 在保留相不改变的前提下加入各种杂质, 研究其对钒基固溶体的储氢性能的影响就得到了重视<sup>[27-29]</sup>. 研究钒的氢化物及钒的二元金属的氢化物的结构及其形成机理, 对研究提高钒基储氢材料的储氢性能有一定理论参考价值, 但目前这方面的研究鲜见文献报导, 本文将用密度泛函(DFT)<sup>[30, 31]</sup>中的 PW91<sup>[32-34]</sup>的方法对 VMnH<sub>x</sub> ( $x=1\sim 5$ ) 的稳定结构、红外光谱特征、热力学稳定性以及金属键轨道等进行理论研究和计算.

## 2 计算方法

本文的电子相关能用密度泛函理论方法考虑,

交换泛函和相关泛函均用 pw91 泛函. 体系中钒、锰和氢原子均用全电子双  $\zeta$  极化 DZP 基组<sup>[35]</sup>. 对 VMnH<sub>x</sub> ( $x=1\sim 5$ ) 分子的基态分子结构、能级、对称性、电偶极矩和自旋磁矩平方等进行理论计算, 并进一步分析分子的热力学稳定性. 所有计算都在 Gaussian09 软件包提供的平台进行. 优化结构时, 自洽场的能量收敛标准为  $10^{-8}$  a. u, 结构优化收敛标准: 最大受力为  $2 \times 10^{-6}$  hartree/bohr, 最大根均方受力为  $6 \times 10^{-6}$  hartree/bohr, 最大位移为  $10^{-6}$  bohr, 最大根均方位移为  $6 \times 10^{-6}$  bohr, 积分网格为(99, 590). 虽然本文对各种多重度各种可能结构进行了优化, 但本文只讨论比每一个团簇的最低能量不高于 30 kcal · mol<sup>-1</sup> 的稳定构型.

## 3 结果与讨论

### 3.1 VMnH<sub>x</sub> ( $x=1\sim 5$ ) 团簇分子的稳定构型

3.1.1 VMnH 计算表明 VMnH 团簇可能的较低能量稳定构型有 4 个(如图 1 和表 1 所示), 其中二重态 2 个, 四重态 2 个, 4 个结构均属于 C<sub>s</sub> 点群. 图中小标题名以 D 结尾的为二重态, Q 结尾的为四重态, 能量由低到高排列. 表 1 给出了其对称性及电子态、总能量(-E)、相对能量、电偶极矩和总自旋磁矩平方( $\langle S^2 \rangle$ ). 二重态 1-1D 构型的能量最低, 是其基态构型, 它的金属 V 原子分别与 Mn 原子和 H 原子连接, V 原子和 Mn 原子之间的键长为 1.966 Å, H 原子距离 V 原子更近, 且二者之间的键长为 1.722 Å, 为端氢. 1-2D、1-1Q 和 1-2Q 结构相似, 其中 1-2D 和 1-2Q 结构的 H 与 Mn 原子成键, 形成端氢. 不同之处在于 Mn 与 V 原子、Mn 与 H 原子键长有微小差异; 且多重度不同, 1-2D 为二重态, 而 1-2Q 为四重态. 四重态的 1-1Q 结构, H 原子与 V 原子相连, 形成端氢.

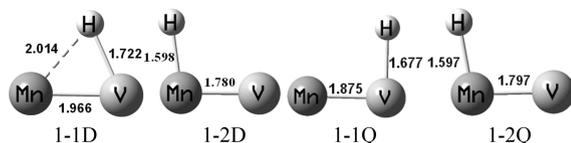


图 1 VMnH 分子的较低能量稳定构型

Fig. 1 The lower energy stable structures of VMnH

3.1.2 VMnH<sub>2</sub> 图 2 和表 2 给出了 VMnH<sub>2</sub> 可能的 8 个较低能量稳定构型, 其中一重态 2 个, 三重态 3 个, 五重态 1 个, 九重态 2 个, 其顺序按能量由低到高排列. 小标题中以 S 结尾的为 1 重态结构, T 结尾的为 3 重态结构, Q 结尾的为 5 重态, N

表 1 VMnH 分子稳定状态的对称性及电子态、能量、 $\langle S^2 \rangle$  和电偶极矩

Tab. 1 The symmetries, electronic state, total energies,  $\langle S^2 \rangle$  and electronic dipoles of the lower energy stable VMnH structures

名称	对称性及电子态	总能量 $-E$ /a. u.	相对能量 /kcal · mol <sup>-1</sup>	电偶极矩 /Debye	总自旋磁矩平方 $\langle S^2 \rangle / \mu_B^2$
1-1D	C <sub>s</sub> ( <sup>2</sup> A')	2 095. 679 47	0. 0	1. 90	3. 20
1-2D	C <sub>s</sub> ( <sup>2</sup> A')	2 095. 674 24	3. 3	1. 47	2. 04
1-1Q	C <sub>s</sub> ( <sup>4</sup> A')	2 095. 643 57	22. 5	1. 71	4. 18
1-2Q	C <sub>s</sub> ( <sup>4</sup> A')	2 095. 639 36	25. 2	1. 61	3. 77

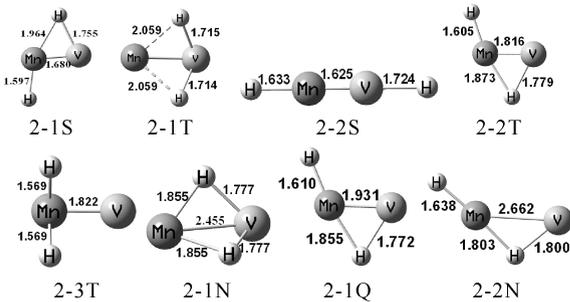


图 2 VMnH<sub>2</sub> 分子的较低能量稳定构型

Fig. 2 The lower energy stable structures of VMnH<sub>2</sub>

表 2 VMnH<sub>2</sub> 分子稳定构型的对称性及电子态、能量、 $\langle S^2 \rangle$  和电偶极矩

Tab. 2 The symmetries, electronic state, total energies,  $\langle S^2 \rangle$  and electronic dipoles of the lower energy stable VMnH<sub>2</sub> structures

名称	对称性及电子态	总能量 $-E$ /a. u.	相对能量 /kcal · mol <sup>-1</sup>	电偶极矩 /Debye	总自旋磁矩平方 $\langle S^2 \rangle / \mu_B^2$
2-1S	C <sub>s</sub> ( <sup>1</sup> A')	2 096. 281 20	0. 0	2. 126	0. 00
2-1T	C <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> A')	2 096. 270 29	6. 8	2. 508	4. 56
2-2S	C <sub>∞v</sub> ( <sup>1</sup> A)	2 096. 262 50	11. 7	0. 387	0. 00
2-2T	C <sub>s</sub> ( <sup>3</sup> A'')	2 096. 254 47	16. 8	2. 488	2. 33
2-3T	C <sub>s</sub> ( <sup>3</sup> A'')	2 096. 247 69	21. 0	1. 464	2. 68
2-1N	C <sub>1</sub> ( <sup>9</sup> A)	2 096. 238 29	26. 9	1. 557	20. 09
2-1Q	C <sub>s</sub> ( <sup>5</sup> A')	2 096. 233 72	29. 8	2. 438	6. 05
2-2N	C <sub>1</sub> ( <sup>9</sup> A)	2 096. 233 54	29. 9	3. 199	20. 13

结尾的为 9 重态. 表 2 给出了 VMnH<sub>2</sub> 的对称性及电子态、总能量( $-E$ )、相对能量、电偶极矩和总自旋磁矩平方( $\langle S^2 \rangle$ ). 一重态 2-1S 构型的能量最低, 是其基态构型. 它具有 C<sub>s</sub> 对称性, Mn 原子与 V 原子的键长为 1. 680 Å. 一个 H 原子分别与 V 原子和 Mn 原子连接, 形成一个桥氢, 三个原子在同一个三角平面, 其中 H 原子与 V 原子的键长为 1. 755 Å, H 原子与 MnH 原子的键长为 1. 964 Å. 另一个 H 原子只与 Mn 原子成键, 其键长为 1. 597 Å, 形成端氢. 2-2T 和 2-1Q 在结构上相似, 都有一个桥氢和一个端氢. 2-1T 结构是金属 V 原子

同时与 2 个 H 原子连接, 形成 VH 键长大致相等的半桥结构; 而 2-3T 则是金属 Mn 原子同时与 2 个 H 原子连接, 形成 2 个键长相等的结构. 2-2S 则是四个原子在同一条直线上, 2 个 H 原子分别连在金属原子的外侧, 形成 2 个端氢. 2-1N 结构在 VMn 键两侧有完全相同的桥氢存在. 2-2N 与 2-1Q 的结构有些相似, 都有一个桥氢和一个端氢, 但不同之处在于 2-2N 结构的金属键 VMn 大于 2. 000 Å, VH 键长与 MnH 键长大致相当.

3. 1. 3 VMnH<sub>3</sub> 本文预测 VMnH<sub>3</sub> 有 8 个可能较低能量稳定构型(见图 3 和表 3), 其中二重态 1 个, 四重态 2 个, 六重态 2 个, 八重态 2 个, 十重态 1 个. 图 3 中小标题以 D 结尾的为 2 重态构型, 以 Q 结尾的为 4 重态构型, 以 S 结尾的为 6 重态构型, 以 O 结尾的为 8 重态构型, 以 N 结尾的为 10 重态构型. 其顺序为能量由低到高排列.

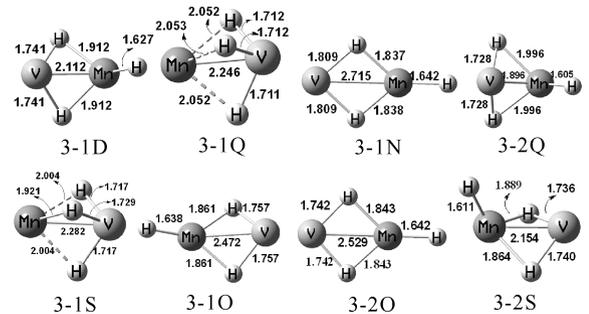


图 3 VMnH<sub>3</sub> 分子的较低能量稳定构型

Fig. 3 The lower energy stable structures of VMnH<sub>3</sub>

表 3 VMnH<sub>3</sub> 分子稳定构型的对称性及电子态、能量、 $\langle S^2 \rangle$  和电偶极矩

Tab. 3 The symmetries, electronic state, total energies,  $\langle S^2 \rangle$  and electronic dipoles of the lower energy stable VMnH<sub>3</sub> structures

名称	对称性及电子态	总能量 $-E$ /a. u.	相对能量 /kcal · mol <sup>-1</sup>	电偶极矩 /Debye	总自旋磁矩平方 $\langle S^2 \rangle / \mu_B^2$
3-1D	C <sub>s</sub> ( <sup>2</sup> A'')	2 096. 875 27	0. 0	3. 581	3. 34
3-1Q	C <sub>3v</sub> ( <sup>4</sup> A <sub>1</sub> )	2 096. 868 54	4. 2	2. 610	5. 87
3-1N	C <sub>1</sub> ( <sup>10</sup> A)	2 096. 855 70	12. 3	3. 171	24. 78
3-2Q	C <sub>s</sub> ( <sup>4</sup> A'')	2 096. 848 53	16. 8	2. 300	4. 08
3-1S	C <sub>1</sub> ( <sup>6</sup> A)	2 096. 841 49	21. 2	2. 297	9. 87
3-1O	C <sub>1</sub> ( <sup>8</sup> A)	2 096. 839 40	22. 5	4. 876	16. 03
3-2O	C <sub>2v</sub> ( <sup>8</sup> B <sub>2</sub> )	2 096. 834 19	25. 8	5. 177	16. 16
3-2S	C <sub>1</sub> ( <sup>6</sup> A)	2 096. 829 53	28. 7	3. 666	9. 11

表 3 列出了 VMnH<sub>3</sub> 的对称性及电子态、总能量( $-E$ )、相对能量、电偶极矩和总自旋磁矩平方( $\langle S^2 \rangle$ ). 二重态 3-1D 构型的能量最低, 是其基态构型. 它具有 C<sub>s</sub> 对称性, 2 个 H 原子分别与金属

Mn 原子和 V 原子连接, 形成 2 个桥氢, 金属键 VMn 键长为 2.112 Å, 2 个 VH 键的键长和两个 MnH 键的键长均相等, 分别为 1.741 和 1.912 Å; 还有 1 个 H 原子只与 Mn 原子连接, 键长为 1.627 Å, 形成端氢, 由此形成的 2 个三角平面相等大小. 3-2Q、3-1O 及 3-2S 与 3-1D 有着相似的结构, 其对称性分别为  $C_s$ 、 $C_1$ 、 $C_1$ . 3-1N 和 3-2O 结构的两个 VH 键和 MnH 键键长大致相等, 但与 3-1D 不同的是, 端氢与 V、Mn 原子在一条直线上. 3-1Q 和 3-1S 相似, 3-1Q 为  $C_{3v}$  对称性, 有三个半桥; 3-1S 为  $C_1$  对称性, 有 2 个半桥, 1 个桥氢.

3.1.4 VMnH<sub>4</sub> 本文预测 VMnH<sub>4</sub> 有 9 个较低能量稳定构型, 其中一重态 1 个, 三重态 2 个, 五重态 4 个, 七重态 2 个(如图 4 和表 4 所示), 这些结构分别具有  $C_1$ 、 $C_s$ 、 $C_{3v}$ 、 $C_{4v}$  对称性. 图 4 给出了 VMnH<sub>4</sub> 团簇分子的 9 个稳定构型, 其能量是由低到高排列的. 表 4 列出了 VMnH<sub>4</sub> 分子的对称性及电子态、总能量(-E)、相对能量、电偶极矩和总自旋磁矩平方( $\langle S^2 \rangle$ ). 二重态 4-1T 构型的能量

最低, 是其基态构型. 它具有  $C_{3v}$  对称性, 三个 H 原子分别都与金属 Mn 原子和 V 原子连接, 形成桥氢, 还有一个 H 原子只与 Mn 原子连接, 形成端氢, 并且 V、Mn、H 原子都在同一条直线上, 所有 H 原子与金属 V、Mn 原子之间的键长均相等, 都为 1.500 Å, 而 VMn 原子之间的键长为 1.800 Å, 结构稳定, 比较对称. 一重态 4-1S, 具有  $C_1$  对称性, 四个 H 原子平均分布在金属原子 V、Mn 上, 方向相反, 从正面看, 形状类似于英文字母 Z. 4-2T 与 4-1T 结构相似, 都有三个桥氢, 但 4-2T 端氢并不与金属 V、Mn 原子在同一直线上. 而 4-1Q 为  $C_1$  对称, 在金属键 VMn 形成的平面中, 有 1 个桥氢, 2 个半桥键. 4-2Q 与 4-2S 的结构类似, 都形成四个桥氢, 4-2Q 中 VH 键长更短. 4-3Q、4-4Q 和 4-3S 都有两个分别含有一个桥氢的三原子平面, 其中两个平面呈一定的夹角, 4-3Q 两个端氢接在两个金属的同侧, 它是顺式结构, 而 4-4Q 两个端氢接在两个金属的异侧, 它是逆势结构.

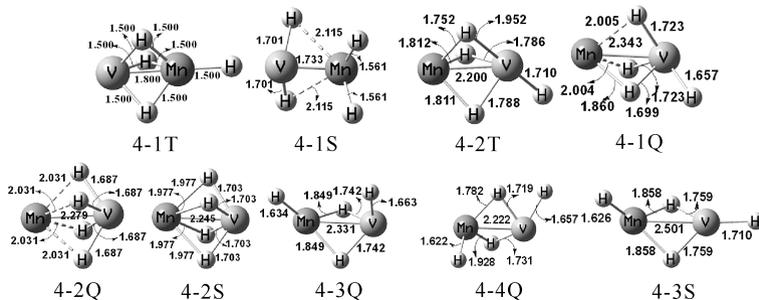


图 4 VMnH<sub>4</sub> 分子的较低能量稳定构型

Fig. 4 The lower energy stable structures of VMnH<sub>4</sub>

表 4 VMnH<sub>4</sub> 分子稳定构型的对称性及电子态、能量、 $\langle S^2 \rangle$  和电偶极矩

Tab. 4 The symmetries, electronic state, total energies,  $\langle S^2 \rangle$  and electronic dipoles of the lower energy stable VMnH<sub>4</sub> structures

名称	对称性及电子态	总能量 -E /a. u.	相对能量 /kcal · mol <sup>-1</sup>	电偶极矩 /Debye	总自旋磁矩平方 $\langle S^2 \rangle$ / $\mu_B^2$
4-1T	$C_{3v}({}^3A_1)$	2 097.468 57	0.0	5.980	4.73
4-1S	$C_1({}^1A)$	2 097.463 33	3.3	2.295	0.00
4-2T	$C_1({}^3A)$	2 097.462 33	3.9	3.293	4.16
4-1Q	$C_1({}^5A)$	2 097.448 36	12.7	1.703	7.36
4-2Q	$C_{4v}({}^5A_2)$	2 097.444 91	14.8	2.647	7.35
4-2S	$C_{4v}({}^7B_2)$	2 097.438 65	18.8	1.939	12.16
4-3Q	$C_s({}^5A'')$	2 097.437 46	19.5	4.632	7.19
4-4Q	$C_1({}^5A)$	2 097.431 72	23.1	1.478	6.78
4-3S	$C_s({}^7A'')$	2 097.426 88	26.2	1.168	12.29

3.1.5 VMnH<sub>5</sub> 本文得到了 VMnH<sub>5</sub> 的 15 个较低能量稳定构型, 其中二重态 7 个, 四重态 4 个, 六重态 3 个, 八重态 1 个(如图 5 和表 5 所示). 图 5 给出了 VMnH<sub>5</sub> 的 15 个稳定构型, 图中小标题以 D、Q、S 和 O 结尾的构型分别为 2, 4, 6 和 8 重态构型, 排列顺序为能量由低到高. 表 5 列出了 VMnH<sub>5</sub> 分子的对称性及电子态、总能量(-E)、相对能量、电偶极矩和总自旋磁矩平方( $\langle S^2 \rangle$ ).

二重态 5-1D 构型的能量最低, 是其基态构型, 其金属键长为 2.121 Å, 有 2 个端氢, 1 个桥氢, 还有 2 个特殊的 H 原子, 不但与金属 V 原子键合, 2 个 H 原子间还有化学键相互作用. 与 5-1D 结构相似, 5-2D 和 5-3Q, 5-3Q 结构与 5-1D 相似, 但金属键长不同. 而 5-3D、5-4D、5-3S 的结构相似, 有 2 个 H 原子都与金属 V、Mn 原子连接,

形成 2 个桥氢, 5-3D 和 5-4D 是有 2 个 H 原子连接金属 Mn 原子, 形成 2 个端氢, 而 5-3S 则是 2 个端氢与金属 V 原子连接. 而剩余的结构都是形成了 3 个桥氢, 其中 5-5D、5-7D 两个端氢接在两个金属的同侧, 它是顺式结构.

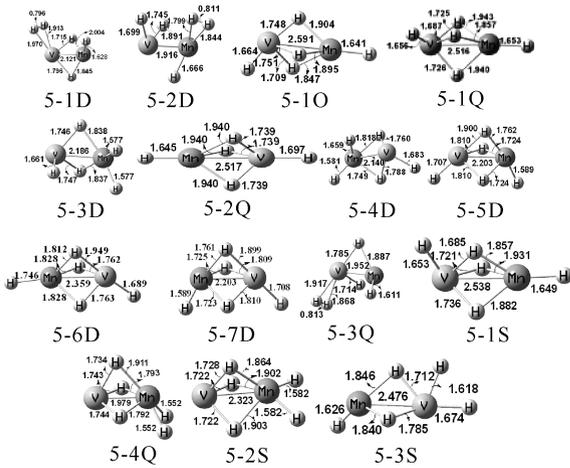


图 5 VMnH<sub>5</sub> 分子的较低能量稳定构型

Fig. 5 The lower energy stable structures of VMnH<sub>5</sub>

表 5 VMnH<sub>5</sub> 分子稳定构型的对称性及电子态、能量、 $\langle S^2 \rangle$  和电偶极矩

Tab. 5 The symmetries, electronic state, total energies,  $\langle S^2 \rangle$  and electronic dipoles of the lower energy stable VMnH<sub>5</sub> structures

名称	对称性及电子态	总能量 - E / a. u.	相对能量 / kcal · mol <sup>-1</sup>	电偶极矩 / Debye	总自旋磁矩方 $\langle S^2 \rangle / \mu_B^2$
5-1D	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	2 098.060 28	0.0	3.396	3.33
5-2D	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	2 098.052 87	4.7	1.096	2.18
5-1O	C <sub>1</sub> ( <sup>8</sup> A)	2 098.052 54	4.9	4.162	15.82
5-1Q	C <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> A)	2 098.051 54	5.5	4.387	5.62
5-3D	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	2 098.050 56	6.1	4.683	2.75
5-2Q	C <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> A)	2 098.044 73	9.8	1.310	5.72
5-4D	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	2 098.044 49	9.9	2.143	2.76
5-5D	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	2 098.039 67	12.9	3.381	2.95
5-6D	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	2 098.039 67	12.9	3.382	2.95
5-7D	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	2 098.039 67	12.9	3.382	2.95
5-3Q	C <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> A)	2 098.036 68	14.8	2.179	4.39
5-1S	C <sub>1</sub> ( <sup>6</sup> A)	2 098.035 73	15.4	4.380	9.63
5-4Q	C <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> A)	2 098.022 91	23.5	3.640	3.84
5-2S	C <sub>1</sub> ( <sup>6</sup> A)	2 098.020 55	24.9	5.914	9.16
5-3S	C <sub>1</sub> ( <sup>6</sup> A)	2 098.014 20	28.9	1.786	9.12

## 4 基态 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 分子的性质分析

### 4.1 基态 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 分子的电子性质

表 6 给出了 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的对称性、最高占据轨道、最低空轨道及能隙的参数. 如表所示 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的对称性分别为 C<sub>s</sub>、C<sub>s</sub>、C<sub>s</sub>、C<sub>3v</sub>、C<sub>1</sub>. 能隙的大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力, 在一定程度上代表了团簇分子参与化学反应的能力, 能隙越大, 化学活性越差, 其化学稳定性越高. 最高占据轨道能量和最低空轨道能量随着氢原子个数的增加而波动变化, 其能隙除了 VMnH<sub>5</sub>, 随着氢原子个数的增加而增加. 能隙越大, 化学活性越小, 分子构型越稳定, 所以 VMnH<sub>5</sub> 相对更稳定.

表 6 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的对称性、高占据轨道、最低空轨道和能隙

Tab. 6 The symmetries, HOMO, LUMO and energy gaps for ground VMnH<sub>x</sub> (x=1~5)

名称	对称性	最高占据轨道 / a. u.	最低空轨道 / a. u.	能隙 / kcal · mol <sup>-1</sup>
VMnH	C <sub>s</sub>	-0.137 87	-0.082 77	34.6
VMnH <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>	-0.171 66	-0.103 74	42.6
VMnH <sub>3</sub>	C <sub>s</sub>	-0.173 35	-0.092 71	50.6
VMnH <sub>4</sub>	C <sub>3v</sub>	-0.190 39	-0.094 45	60.2
VMnH <sub>5</sub>	C <sub>1</sub>	-0.174 90	-0.097 52	48.6

表 7 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子金属键的轨道分析

Tab. 7 The analysis for chemical bonds between metal atoms of ground VMnH<sub>x</sub> (x=1~5)

分子	键长 / Å	V/Mn 自然电荷	Wiberg 指数	金属间化学键	$\langle S^2 \rangle / \mu_B^2$
VMnH	1.97	0.25/0.06	2.56	三键	3.194
VMnH <sub>2</sub>	1.68	0.54/-0.07	4.92	三键	0.000
VMnH <sub>3</sub>	2.11	0.43/0.30	1.61	三键	3.343
VMnH <sub>4</sub>	1.80	0.45/0.49	0.62	单键	4.730
VMnH <sub>5</sub>	2.12	1.23/-1.54	0.40	三键	2.967

由表可知, 除了 VMnH<sub>4</sub> 基态分子的金属键为单键, 其余 4 个基态分子的金属键为三键. 为了更好地理解 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 团簇的成键性质, 我们不仅查询了 V、Mn 原子的自然电荷数, 还计算了基态分子的 Wiberg 指数. 其中 Wiberg 指数是用于描述分子当中相邻的两个原子之间成键强度的一个物理量, 当 Wiberg 指数越大, 则表示两个原子之间的化学作用就越强, 从而会形成较稳定的化学键. 表 7 显示了 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子

的各自的 Wiberg 指数, 当金属 V、Mn 原子个数一定时, H 原子个数的增加对 Wiberg 指数会产生一定的影响, 随着 H 原子数的增加(除了 VMnH), Wiberg 指数逐渐减小。

一般来讲, HOMO 即最高占据轨道, LUMO 为最低空轨道, 它们是分子中最容易得到或失去电子的分子轨道, 其形状对分子发生电子跃迁而产生紫外光谱的频率和强度相关, 也与分子的活性部位有关, 所以讨论这两个前线分子轨道是有化学意义的。由上图可知, VMnH 基态分子的前线分子轨道与 LUMO 轨道中, 金属 V、Mn、H 原子在同一个平面上, 可以构成一个三角平面, 其中金属 V、Mn 原子之间的金属键以三键连接, 其中 HOMO 轨道主要由 Mn 原子的 d 电子轨道构成; 而 LUMO 轨道主要由 V 原子的 d 轨道构成, 因而它们的对称性是匹配的, 所以该分子由 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁是允许的。VMnH<sub>2</sub> 态分子的前线分子轨道与 LUMO 轨道中, 两个 H 原子分列在 V、Mn 金属三键两侧, 在同一个平面, HOMO 轨道是由 V 原子的 d 轨道与 Mn 的 d 轨道成的键, 为 VMn 的金属间的化学键, 是 VMn 三个成键的化学键之一; LUMO 也是由 V 原子的 d 轨道与 Mn 的 d 轨道成的键, 它们主要由 V、Mn 的 d 轨道构成, 因而它们的对称性也是匹配的, 所以该分子由

HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁也是允许的。VMnH<sub>3</sub> 态分子的前线分子轨道与 LUMO 轨道中, V、Mn 金属键的下面有 2 个 H 原子, 2 个 H 原子与 V 原子形成 1 个三角平面, 1 个 H 原子在金属键的上方, 与金属 V、Mn 原子形成另一个三角平面, 两个平面在不同的界面, HOMO 轨道由 V 原子的 d 轨道构成; LUMO 是由 V 原子的 d 轨道与 Mn 的 d 轨道成的键, 为 VMn 的金属间的化学键, 它们主要由 V、Mn 的 d 轨道构成, 因而它们的对称性也是匹配的, 所以该分子由 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁也是允许的。VMnH<sub>4</sub> 态分子的前线分子轨道与 LUMO 轨道中, VMn 金属键是单键, 有 5 个原子在金属键平面内, 1 个 H 原子与 VMn 金属键在同一条直线上, HOMO 轨道由 V 原子的 d 轨道构成; LUMO 由 V 原子的 p 轨道构成, 因而它们的对称性是不匹配的, 所以该分子由 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁是禁戒的。VMnH<sub>5</sub> 态分子的前线分子轨道与 LUMO 轨道中, 有 1 个游离的 H 原子, 其余 4 个 H 原子全与 V 原子连接, HOMO 轨道由 V 原子的 dsp 内轨杂化轨道构成, 和 H 原子的 s 轨道成键; LUMO 是由 V 原子的 d<sup>3</sup>sp<sup>2</sup> 内轨杂化轨道与 H 的 s 轨道成的键, 因而它们的对称性是不匹配的, 所以该分子由 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁也是禁戒的。

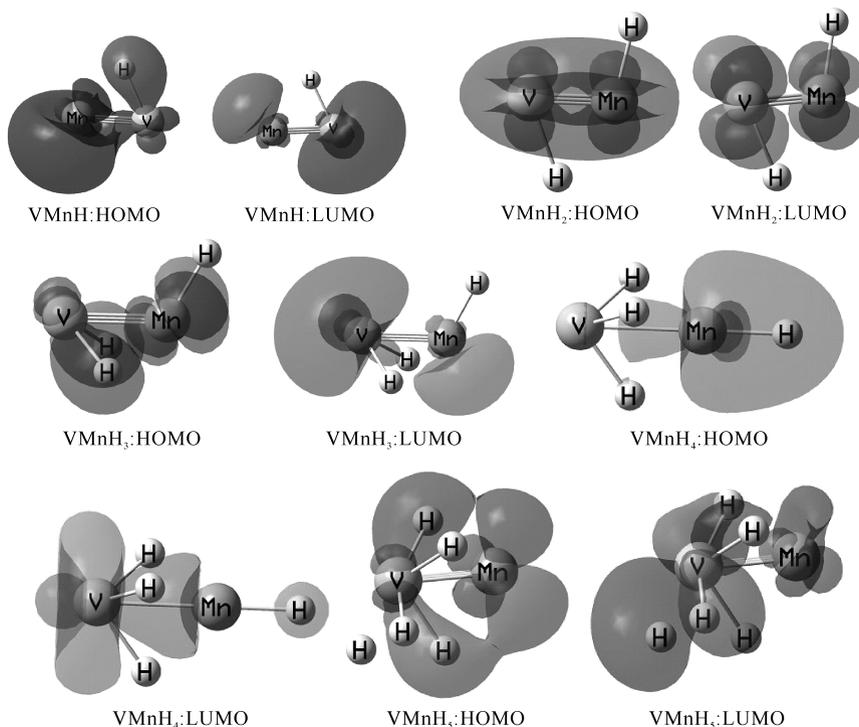


图 6 VMnH<sub>x</sub>( $x=1\sim 5$ )基态构型的前线分子轨道图  
Fig. 6 The frontier molecular orbital diagram of ground VMnH<sub>x</sub>( $x=1\sim 5$ )

## 4.2 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的振动频率

计算出的所有结构都没有虚频, 保证频率都为正数, 则分子结构稳定. 强度大于 100 cm<sup>-1</sup> 的频率, 图像可以更好地观察出来. 表 8 所示 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子振动频率及 V 原子/Mn 原子的电荷数, VMnH 基态分子振动频率最小为 197 cm<sup>-1</sup>, 最大为 1519 cm<sup>-1</sup>, 当振动频率为 506 cm<sup>-1</sup> 时其红外光谱最强, 为 188 km · mol<sup>-1</sup>. VMnH<sub>2</sub> 基态分子振动频率最小为 416 cm<sup>-1</sup>, 最大为 1778 cm<sup>-1</sup>, 当振动频率为 416 cm<sup>-1</sup> 时其红外光谱最强, 为 165 km · mol<sup>-1</sup>, 当振动频率为 1778 cm<sup>-1</sup> 时其强度为 119 km · cm<sup>-1</sup>, 这两个图像可以更好地观察. VMnH<sub>3</sub> 基态分子振动频率最小为 121 cm<sup>-1</sup>, 最大为 1711 cm<sup>-1</sup>, 当振动频率为 853 cm<sup>-1</sup> 时其红外谱强度最强, 为 173 km · mol<sup>-1</sup>, 当强度为 119 km · cm<sup>-1</sup> 时, 有两个振动频率分别为 387、1479 cm<sup>-1</sup>, 当强度为 131 km · cm<sup>-1</sup> 时, 振动频率为 1711 cm<sup>-1</sup>. VMnH<sub>4</sub> 基态分子振动频率最小为 120 cm<sup>-1</sup>, 最大为 1651 cm<sup>-1</sup>, 当振动频率为 915 cm<sup>-1</sup> 时其红外谱强度最强, 为 387 km · mol<sup>-1</sup>, 当强度为 239 km · cm<sup>-1</sup> 时, 振动频率为 1651 cm<sup>-1</sup>. VMnH<sub>5</sub> 基态分子振动频率最小为 125 cm<sup>-1</sup>, 最大为 3572 cm<sup>-1</sup>, 当振动频率为 3572 cm<sup>-1</sup> 时其红外谱强度最强, 为 323 km · mol<sup>-1</sup>, 当强度为 143 km · mol<sup>-1</sup>, 振动频率为 960 cm<sup>-1</sup>. 由此可知, 该系列基态分子均可由红外谱进行表征.

表 8 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子振动频率及电荷数

Tab. 8 The molecular vibrational frequencies and charge of ground VMnH<sub>x</sub> (x=1~5)

名称	振动频率 $\omega$ /cm <sup>-1</sup>	V/Mn 原子电荷数
VMnH	197(5)/506(188)/1519(63)	0.22/-0.15
VMnH <sub>2</sub>	416(165)/610(7)/684(31)/707(1)/1549(80)/1778(119)	0.30/-0.20
VMnH <sub>3</sub>	121(83)/160(22)/387(119)/552(74)/727(13)/853(173)/1479(119)/1486(85)/1711(131)	0.32/-0.12
VMnH <sub>4</sub>	120(102)/121(102)/256(0)/554(124)/554(124)/747(13)/747(13)/915(387)/1467(130)/1467(130)/1501(7)/1651(239)	0.22/0.05
VMnH <sub>5</sub>	125(33)/200(52)/269(5)/338(27)/390(121)/453(11)/580(78)/657(56)/752(8)/960(143)/1234(11)/1444(91)/1555(95)/1712(137)/3572(323)	-0.08/0.08

## 4.3 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的平均原子化能

原子化能是指将处于气态下基态(即 0 K 时的

最低能量状态)的一个多原子分子分解成原子的状态所对应的能量变化. 将分子分解成其组成原子, 需要打破原子间的化学键, 这个过程往往需要提供能量给分子, 这个能量就是原子化能, 它代表一个分子包含的所有化学键能的总和. 平均原子化能就是将化学键能的总和平均分给每个原子, 使其原子间所含的能量可以更客观地描述原子间的键能. 所以可以根据平均原子化能的大小来判断分子的稳定性.

平均原子化能的定义为:

$$\bar{E}_{\text{VMnH}_x} = (E_{\text{V}} + E_{\text{Mn}} + xE_{\text{H}} - E_{\text{VMnH}_x}) / (x + 2)$$

其中  $E_{\text{V}}$ 、 $E_{\text{Mn}}$  分别为钒原子和锰原子的基态能量;  $E_{\text{VMnH}_x}$  为 VMnH<sub>x</sub> 基态分子的能量.

表 9 所示 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的总能量和平均原子化能. 如表所示: 原子化能随着氢原子个数的增加而单调增加; 平均原子化能随着氢原子个数的增加而单调增加的规律, VMnH<sub>5</sub> 基态分子的平均原子化能最高, 230.3 kcal · mol<sup>-1</sup>. 由表可以看出, 该系列分子的平均原子化能最小为 39.5 kcal · mol<sup>-1</sup>, 从平均原子化能的角度来看, 该系列分子均比较稳定, 而 VMnH<sub>5</sub> 相对来说是最稳定的.

表 9 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的总能量和平均原子化能

Tab. 9 The total energies and average atomization energies of the ground VMnH<sub>x</sub> (x=1~5)

名称	基态总能量 E/a. u.	原子化能 /kcal · mol <sup>-1</sup>	平均原子化能 /kcal · mol <sup>-1</sup>
VMnH	-2 095.679 47	118.5	39.5
VMnH <sub>2</sub>	-2 096.281 20	496.0	124.0
VMnH <sub>3</sub>	-2 096.875 27	868.8	173.8
VMnH <sub>4</sub>	-2 097.468 57	1241.1	206.9
VMnH <sub>5</sub>	-2 098.060 28	1612.4	230.3

## 4.4 VMnH<sub>x</sub> (x=1~5) 基态分子的电子亲和能、垂直电离能

分子的电子亲和能( $E_{\text{A}}$ )是用来描述电中性的分子体系得到一个电子之后, 所引起的体系能量的变化. 具体计算公式如下:

$$E_{\text{A}} = E_{[\text{VMnH}_x]} - E_{[\text{VMnH}_x]^-}$$

电子亲和能越大, 说明分子体系得到一个电子所放出的能量越多, 电子亲和能的过程是先优化离子的构型, 再以此构型直接计算分子的能量. 如表 10 所示, 该系列分子的电子亲和能最小为 0.2 kcal · mol<sup>-1</sup>, 最大为 3.5 kcal · mol<sup>-1</sup>, 随着氢原

子个数的增加, 电子亲和能呈波动性变化, 均在  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  以内。

垂直电离能( $E_V$ )是指电中性的体系失去一个电子时, 所引起的体系的能量变化。具体计算公式如下:

$$E_V = E_{[\text{VMnH}_x]^+} - E_{[\text{VMnH}_x]}$$

垂直电离能计算是先优化分子结构, 在此之间得到分子能量, 再使用这个构型减少电子计算离子的能量。垂直电离能描述了分子体系失去一个最外层的电子的能力, 而最外层的电子却是参与化学反应的最重要的部分。如表 10 所示, 垂直电离能随着氢原子的增加而呈波动性变化, 最小为  $6.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最大为  $11.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 从垂直电离能的角度来看, 垂直电离能越大, 结构则越稳定, 所以 VMnH<sub>4</sub> 更稳定。由此可知, 该系列分子的得失电子能力均不太强。

表 10 VMnH<sub>x</sub> ( $x=1\sim5$ ) 基态分子的电子亲和能和垂直电离能

Tab. 10 The vertical electron affinities and vertical ionization energies

名称	基态总能量 $E/\text{a. u.}$	电子亲和能 $/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	垂直电离能 $/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
VMnH	-2 095.679 47	0.7	6.9
VMnH <sub>2</sub>	-2 096.281 20	1.8	10.4
VMnH <sub>3</sub>	-2 096.875 27	0.2	7.8
VMnH <sub>4</sub>	-2 097.468 57	3.5	11.5
VMnH <sub>5</sub>	-2 098.060 28	0.5	7.3

## 5 结 论

VMnH<sub>x</sub> ( $x=1\sim5$ ) 基态分子对称性分别为 C<sub>s</sub>、C<sub>s</sub>、C<sub>s</sub>、C<sub>3v</sub>、C<sub>1</sub>。其电子态分别为  $^2 A'$ 、 $^1 A'$ 、 $^2 A''$ 、 $^3 A_1$ 、 $^2 A$ 。其分子最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)间的能隙值总体都比较大, 大于  $30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其中最大的是 VMnH<sub>4</sub> ( $60.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 最小的是 VMnH ( $34.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。从电子跃迁的角度来看, 能隙越大, 分子结构越稳定, 说明 VMnH<sub>4</sub> 最稳定。都有较强的红外谱频率, 它们分别是: VMnH,  $506 \text{ cm}^{-1}$  ( $188 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), VMnH<sub>2</sub>,  $416 \text{ cm}^{-1}$  ( $165 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), VMnH<sub>3</sub>,  $853 \text{ cm}^{-1}$  ( $173 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), VMnH<sub>4</sub>,  $915 \text{ cm}^{-1}$  ( $387 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), VMnH<sub>5</sub>,  $3572 \text{ cm}^{-1}$  ( $323 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 可以将红外谱作为其表征手段之一。平均原子化能随氢原子个数的增加而增加, 从解离的角度看, 它们很稳定。电子亲和能都偏小,

对电子的吸附能力较弱, VMnH<sub>2</sub> 和 VMnH<sub>4</sub> 稍大, 其中 VMnH<sub>4</sub>, 为  $3.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。VMnH、VMnH<sub>3</sub> 和 VMnH<sub>5</sub> 都小于  $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据自然轨道分析, VMnH<sub>4</sub> 的金属间化学键为单键, 其余金属间化学键都为三键。而它们的 Wiberg 指数在  $0.40\sim4.92$  之间, 其中最小的指数不大于单键的 Wiberg 指数, 所以用 Wiberg 指数来判断金属间化学键是不适用的。

## 参考文献:

- [1] Marbán G, Valdés-Solis T. Towards the hydrogen economy? [J]. Int J Hydrogen Energ, 2007, 32: 1625.
- [2] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review [J]. Int J Hydrogen Energ, 2007, 32: 1121.
- [3] Kumar S, Jain A, Ichikawa T, et al. Development of vanadium based hydrogen storage material: a review [J]. Renew Sust Energ Rev, 2017, 72: 791.
- [4] Goncharov A, Guglya A, Kalchenko A, et al. Nanocrystalline porous hydrogen storage based on vanadium and titanium nitrides [J]. J Nanotechnol, 2017, 2017: 1.
- [5] Mohammed A J, Hearsh C L, Kolawole O J, et al. Hydrogen storage characteristics and corrosion behavior of Ti<sub>24</sub>V<sub>40</sub>Cr<sub>34</sub>Fe<sub>2</sub> alloy [J]. Batteries, 2017, 3: 19.
- [6] Weast R. CRC, Handbook of chemistry and physics. [M]. Boca Raton, Florida: Chemical Rubber Company Publishing, 1984.
- [7] Sanjay K, Nagaiyar K. Synthesis of V-Ti-Cr alloys by aluminothermy co-reduction of its oxides [J]. Process Appl Ceram, 2011, 5: 181.
- [8] Edwards E. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen [J]. J Phys Chem, 1968, 73: 683.
- [9] Schober T. Vanadium-, niobium- and tantalum-hydrogen [J]. Solid State Phenom, 1996, 49-50: 357.
- [10] Nelson D. Isopiestic solubility of hydrogen in vanadium alloys at low temperatures [J]. Metall Mater Trans A, 1985, 16: 367.
- [11] Kumar S, Taxak M, Krishnamurthy N. Hydrogen absorption kinetics of V<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Ti alloy prepared by aluminothermy [J]. Int J Hydrogen Energ, 2012,

- 37: 3283.
- [12] Yukawa H, Yamashita D, I S, *et al.* Compositional dependence of hydriding properties of vanadium alloys at low hydrogen pressures [J]. *J Alloy Compd*, 2003, 356–357: 45.
- [13] Lototsky M V, Yartys V A, Zavalii I Y. Vanadium-based BCC alloys: phase-structural characteristics and hydrogen sorption properties [J]. *J Alloy Compd*, 2005, 404–406: 421.
- [14] Kumar S, Krishnamurthy N. Effect of aluminum on solubility and  $\beta$  phase stability of vanadium-hydrogen system [J]. *Int J Refrac Met Hard Mater*, 2012, 35: 191.
- [15] Yukawa H, Takagi M, Teshim A, *et al.* Alloying effects on the stability of vanadium hydrides [J]. *J Alloy Compd*, 2002, 330–332: 105.
- [16] Kumar S. Studies on hydrogen interaction with vanadium and vanadium-aluminum alloys [D]. Mumbai: Homi Bhabha National Institute, 2013.
- [17] 梁洁. 钒基固溶体型贮氢合金电化学性能的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [18] 李荣. 钒基固溶体贮氢材料的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- [19] Roupová P, Schneeweiss O. Changes in phase composition of Zr-Fe-V getter after hydriding and vacuum dehydriding cycles [J]. *J Alloy Compd*, 2010, 492: 160.
- [20] Ulmer U, Dieterich M, Pohl A, *et al.* Study of the structural, thermodynamic and cyclic effects of vanadium and titanium substitution in laves-phase  $AB_2$  hydrogen storage alloys [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42: 20103.
- [21] 胡子龙. 储氢材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [22] Ma L J, Han M, Wang J F, *et al.* Oligomerization of Vanadium-acetylene systems and its effect on hydrogen storage [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42: 14188.
- [23] Edalati K, Uehiro R, Ikeda Y, *et al.* Design and synthesis of a magnesium alloy for room temperature hydrogen storage [J]. *Acta Mater*, 2018, 149: 88.
- [24] Kumar S, Singh P K, Kojima Y, *et al.* Cyclic hydrogen storage properties of V-Ti-Cr-Al alloy [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2018, 43: 7096.
- [25] Edalati K, Novelli M, Itano S, *et al.* Effect of gradient-structure versus uniform nanostructure on hydrogen storage of Ti-V-Cr alloys: Investigation using ultrasonic SMAT and HPT processes [J]. *J Alloy Compd*, 2018, 737: 337.
- [26] Saitoh H, Machida A, Sugimoto H, *et al.*  $P$ - $V$ - $T$  relation of the Fe-H system under hydrogen pressure of several gigapascals [J]. *J Alloy Compd*, 2017, 706: 520.
- [27] Bibienne T, Gosselin C, Bobet J L, *et al.* Replacement of vanadium by ferrovandium in a Ti-based body centred cubic (BCC) alloy: towards a low-cost hydrogen storage material [J]. *Appl Sci*, 2018, 8: 1.
- [28] Chen X Y, Chen R R, Ding X, *et al.* Crystal structure and hydrogen storage properties of Ti-V-Mn alloys [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2018, 43: 6210.
- [29] 张宁超, 任娟. 稀土金属 La 吸附掺杂 BN 纳米管储氢性能的第一性原理研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 0105.
- [30] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys Rev*, 1964, 136: B864.
- [31] Maeland A J. Investigation of the vanadium-hydrogen system by x-ray diffracton techniques [J]. *J Phys Chem*, 1964, 68: 2197.
- [32] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 6671.
- [33] Perdew J P, Dewitt H E. Low-density limit of the correlation energy in the random-phase approximation for charged particles of arbitrary statistics [J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 12748.
- [34] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244.
- [35] Dunning T H. In methods of electronic structure theory [M]. New York: Plenum Press, 1977.

#### 引用本文格式:

中文: 任桂明, 谌晓洪. 异核 VMn 氢化物稳定构型及金属间化学键 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1230.

英文: Ren G M, Chen X H. VMn hydride stable configurations and intermetallic bond [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1230.