

VH₂分子较低能量结构的理论研究

任桂明 周晓云 周梦 景素华

(武警警官学院, 四川省成都市 610213)

[摘要] 本文用密度泛函中的B3LYP和BP86方法在DZP全电子基组水平上对VH₂分子的较低能量构型及其电子态、对称性、电偶极矩、键长和键角等进行了理论计算, 结果表明: VH₂分子有五个较低能量构型, 均具有C_{2v}对称性。

[关键词] DFT; 钒氢化合物; 基态构型

一、引言

目前, 由于工业的发展, 使得地球的环境恶化速度加快, 因而寻找清洁、高效、安全、可持续的新能源成为一个重要的研究课题。氢气被认为是21世纪最具有发展潜力的能源^[1], 那么如何安全、廉价、大量的储存氢气就显得尤为重要。贮氢材料的研究是一个热门的领域, 钒及其微量掺杂材料是其中一类具有研究价值的贮氢材料^[2]。梁浩等人通过对V基贮氢合金的研究, 总结出在室温条件下钒基合金的有效吸氧量可达2.4wt%以上, 并且具有良好的吸放氢循环性能, 虽然成本较高, 但有可能通过利用廉价钒铁原材料制备合金的方式降低成本^[3]。Matumura T.等人使用DV-X α 束方法研究过加入合金对V₂H和VH₂电子结构的影响^[4]。研究钒的氢化物的结构及其形成机理, 能够为进一步研究钒基储氢材料的储氢性能提供理论支撑。本文将利用密度泛函中的B3LYP和BP86的方法对VH₂的较低能量结构及其电子态、对称性、键角等进行理论计算。

二、计算方法

先将钒和两个氢原子组成各种不同的空间构型, 再调整分子的键长、键角等参数, 在windows环境下分别用B3LYP和BP86方法在6-311++g(d, p)基组水平上对VH₂分子进行理论计算。

三、结果与讨论

图1给出了用两种方法计算所得的VH₂分子的几何构型, 表1、2和表3、4分别给出了用两种方法计算得到的VH₂分子较低能量构型的对称性及电子态、总能量、相对能量、电偶极矩、键长及键角。从表1、2可以看出: 四重态的3Q-1结构的总能量为: -945.12120 a.u., 它具有C_{2v}对称性, 其电子态为: 4B", 电偶极矩为: 3.201 Debye, 该分子为极性分子。V与H之间的键长都为: 1.705 Å, 键角为: 120.56580°。从能量的角度看: 该结构的能量是最低的, 该结构为基态结构。3Sex-1结构比基态的能量高11.9 Kcal/mol, 该构型具有C_{2v}对称性, 电子态为: 6A', 电偶极矩为: 1.140 Debye, 该分子为极性分子。V与H之间的键长为: 2.047 Å, 键角为: 21.67913°。该构型的两个氢原子不但分别与钒原子键合, 两个氢原子之间的键长为: 0.77004 Å, 这个键长小于0.9 Å, 所以这两个氢原子之间还有化学键的相互作用, 形成一个氢分子。二重态的3D-1能量比基态能量高19.4 Kcal/mol, 电子态为: 2A", 电偶极矩为: 3.382 Debye, 它为极性分子, V与H之间的键长为: 1.674 Å, 键角为: 114.23506°。从表3、4可以看出: 四重态的4Q-1

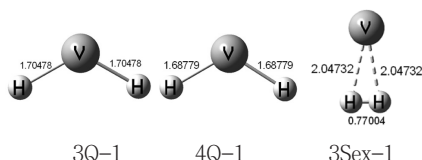


图1 VH₂分子的稳定结构

表1 VH₂分子三个较低能量构型的对称性及电子态、总能量、相对能量 (B3LYP)

名称	对称性及电子态	总能量 (a.u.)	相对能量 (kcal/mol)
3Q-1	C _{2v} (4B")	-945.12120	0
3Sex-1	C _{2v} (6A')	-945.102234	11.9
3D-1	C _{2v} (2A")	-945.090321	19.4

表2 VH₂分子三个较低能量构型的电偶极矩、键长及键角(B3LYP)

名称	电偶极矩 (Debye)	键长 (Å)	键角 (°)
3Q-1	3.201	1.705	120.56580
3Sex-1	1.140	2.047	21.67913
3D-1	3.382	1.674	114.23506

表3 VH₂分子两个较低能量构型的对称性及电子态、总能量、相对能量 (BP86)

名称	对称性及电子态	总能量 (a.u.)	相对能量 (kcal/mol)
4Q-1	C _{2v} (4B")	-945.22975	0
4D-1	C _{2v} (2B")	-945.20073	17.7

表4 VH₂分子三个较低能量构型的电偶极矩、键长及键角(BP86)

名称	电偶极矩 (Debye)	键长 (Å)	键角 (°)
4Q-1	2.707	1.688	118.25785
4D-1	2.340	1.680	119.36246

结构的总能量为: -945.22975 a.u., 它具有C_{2v}对称性, 电子态为: 4B", 电偶极矩为: 2.707 Debye, 该分子为极性分子。V与H之间的键长为: 1.688Å, 键角为: 118.25785°。从能量的角度看: 该结构的能量是最低的, 该结构为基态结构。4D-1比基态能量高17.7 Kcal/mol, 该构型具有C_{2v}对称性, 电子态为: 2B", 电偶极矩为: 2.340 Debye, 该分子为极性分子, V与H之间的键长为: 1.680 Å, 键角为: 119.36246°。

四、结论

运用两种密度泛函方法计算的结果均表明: VH₂分子的基态为四重态, 其余构型能量都比基态分子的能量高, 但都不大于30 Kcal/mol。5个较低能量构型均属于C_{2v}点群且都为极性分子, V与H原子之间的键长都在单键长度要求的范围内。

参考文献

- [1]李朵, 姜豫皖, 杜俊霖等. 钒基储氢合金的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(12): 92-97.
- [2]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.
- [3]梁浩, 廖彬, 范瑛等. V基贮氢合金的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21: 306-321.
- [4]Matumura T, Yukawa H, Morinaga M. Alloying Effects on the Electronic Structures of VH₂ and V₂H[J]. Alloys Compd, 1999, 284(1-2): 82-88.

作者简介

任桂明(1989.09-), 女, 汉族, 四川成都人, 助教, 硕士, 主要从事原子分子及团簇结构和光谱研究。