

铝镁合金化对 VH_2 电子结构的影响

余祖孝¹, 李 荣², 梁国明², 黄坤林², 罗小玲²

(1. 四川理工学院 材料与化学工程系, 自贡 643000;

2. 重庆师范大学 功能材料实验室, 重庆 400047)

摘 要: 利用电荷自洽离散变分 $X\alpha$ 方法计算 Al、Mg 合金化对 VH_2 电子结构的影响。研究表明: 在 VH 中加入金属 Al 以后, H 原子的净电荷都减少, V 原子的部分净电荷增加部分净电荷减少。V—H 键间既有离子性相互作用, 又有共价性相互作用; V—H 键之间的相互作用减弱, 氢容易被释放出来, 从而改善了吸放氢性能; Al 和 Mg 合金化以后, V 和 H 原子的净电荷都减少, V—H 键间的共价性相互作用增强; V—H 键间的相互作用增加, 有利于增加贮氢量, 不利于改善吸放氢性能。

关键词: 氢化物 VH_2 ; 合金化; 离散变分 $X\alpha$ 方法

中图法分类号: O 614.51⁺¹; O 641.12⁺¹

文献标识码: A

Effect of Mg and Al alloying on electronic structure of VH_2

YU Zu-xiao¹, LI Rong², LIANG Guo-ming², HUANG Kun-lin², LUO Xiao-ling²

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering,

Zigong 643000, China;

2. Functional Material Laboratory, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: The effect of Mg and Al alloying on the electronic structure of VH_2 was calculated by the self-consistent charge discrete variational $X\alpha$ (SCC-DV- $X\alpha$) method. The calculated results indicate that when Al is added into VH_2 , the net charge of H decreases absolutely, on the other hand, the net charge of V decreases and increases partially. Both ionic and covalent interaction exist between V and H. With this interaction weakening, the hydrogen is easy to be released. So the property of absorbing and releasing of H is developed. When Mg alloys on VH_2 , the net charge of both H and V decreases and the covalent interaction of bond V-H strengthens. So it is advantage to raise the quantity of hydrogen storage, but it is disadvantage to improve the property of absorbing and releasing of hydrogen.

Key words: hydride VH_2 ; alloying; self-consistent charge discrete variational $X\alpha$ method

金属钒的吸氢能力已经引起广泛关注, 一方面由于钒能够在较低的温度和压力下吸氢, 形成合理的氢化物结构 VH_2 , 另一方面是由于氢在氢化物 VH_2 中的扩散速度很快。虽然钒的贮氢量很大, 但作为贮氢材料并不是所有的氢都可被利用, 这主要是由于金属钒首先与氢反应生成了非常稳定的氢化物 VH, 即 $\text{V} + \text{H} \rightarrow \text{VH}$, 该反应平衡氢压在 373 K 时才 1 Pa 左右, 放氢的可能性很小。但如果 VH 进一步吸氢, 则发生如下反

应: $\text{VH} + \text{H} \rightarrow \text{VH}_2$, 该反应在常温常压下是可逆反应。因此, 金属钒开始吸收的氢在吸放氢过程中大约只有一半左右可被利用, 即便如此, 金属钒的可逆贮氢量仍明显高于 AB_5 和 AB_2 型合金^[1]。因此, 金属钒及钒基固溶体合金成第三代贮氢合金研究开发的重点对象^[2]。许多学者通过实验研究表明合金化可以改善金属钒的吸放氢性能, 由此发现了很多性能良好的贮氢合金^[3-6]。但从理论上研究合金化对 VH_2 电子结构影响

基金项目: 教育部科学技术研究重点资助项目(208116); 重庆市教委科学技术资助项目; 材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室科研资助项目(2008CL)

收稿日期: 2008-07-28; 修订日期: 2009-01-09

通讯作者: 李 荣, 教授, 博士; 电话: 023-65910300; E-mail: rongli258@163.com

的报道很少,只有MATUMURA等^[7]计算了Ti、Cr、Fe、Co和Ni合金化对VH₂电子结构的影响。本文作者在前期工作中计算了Zr和Mn等对VH₂电子结构的影响^[8-9]。由于许多学者发现许多性能良好的钒基固溶体合金中都含有铝,也曾采用自蔓延高温燃烧合成法制备了钒基固溶体合金^[10-11],其主要原料也是Al,而Al和Mg合金化对V吸放氢性能影响的理论研究还未见报道,因此,本文作者详细地研究了Al和Mg合金化对VH₂电子结构的影响。

1 计算方法和模型

钒的晶体结构为体心立方晶格(bcc),金属钒吸氢后生成VH₂,晶体结构变为面心立方晶格(fcc),每个H原子占据了晶体中的8c位置,是正四面体的中心。本研究应用“种子原子法”(Seed atoms)^[12],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,选取63个V原子和64个H原子作为晶簇模型,晶胞参数 $a=0.427\text{ nm}$ ^[7],点群为Td。合金化的氢化物模型是在VH₂的晶簇模型V₆₃H₆₄基础上,采用M(M=Al, Mg)金属取代V₆₃H₆₄晶簇中的V原子。即所计算的合金化氢化物的模型分别为V₆₃H₆₄、V₅₁Al₁₂H₆₄和V₅₁Mg₁₂H₆₄,模型中共有16类不同的原子(见图1)。

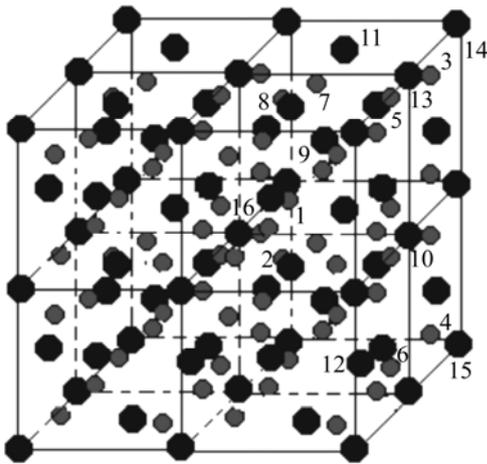


图1 V₅₁M₁₂H₆₄(M=V、Al、Mg)的原子簇模型

Fig.1 Atom cluster model of V₅₁M₁₂H₆₄(M=V, Al, Mg)

DV-X α 方法是基于非相对论单电子Hamiltonian算符^[13]:

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

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 $V_{\text{coul}}(r) = -\sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{|r-R_{\nu}|} + \int \frac{dr'\rho(r')}{|r-r'|}$; $V_{\text{xc}}(r)$ 是电子间的近似交换势, $V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{3/2}$; α 是交换常数。本研究计算中取 $\alpha=0.7$ 。

采用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} 通过数值求解久期方程得到。

DV-X α 计算机程序经改进,目前的计算能力总原子数为420个、势类型数为55个、总电子数为3000个。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(SS0)基,即计算选取的原子基函数是:V为(1s2s2p)3s3p3d4s4p,Al和Mg为(1s2s2p)3s3p,H为1s2s(小括号的原子轨道为冻芯轨道)。取样点分布采用Diophantus规则,每个原子周围500个点,自洽迭代的收敛精度为 10^{-5} 。本研究采用赝势法^[14]来处理边界效应。

2 结果与讨论

2.1 原子轨道Mulliken集居数和净电荷分析

通过对原子轨道集居数的分析了解原子轨道间(价轨道)的电荷转移情况,有助于分析原子间的相互作用。表1所列为计算的V₅₁M₁₂H₆₄(M=V、Al、Mg)晶簇中每个原子的净电荷及价轨道Mulliken集居数。从表1中可看出,金属Al和Mg加入到钒氢化物V₆₃H₆₄中以后,钒原子和氢原子的净电荷都发生了变化,表明加入金属Al和Mg后,材料中原子之间的相互作用发生了变化。

Al合金化以后,H原子的净电荷都减少,V原子的净电荷部分增加部分减少。说明V₅₁Al₁₂H₆₄中V—H键之间有的离子性相互作用增加,有的共价性相互作用增加;而Mg合金化以后,V₅₁Mg₁₂H₆₄中H原子的净电荷都减少,V原子的净电荷也减少,表明V—H键之间共价性相互作用增强。这可能是由于在元素周期表中Mg和Al在同一周期且Mg排在Al的前面,Mg的金属性比Al强的缘故,也可能与Al是吸热型金属而Mg是放热型金属有关。

表 1 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Al, Mg$) 中各原子价轨道的 Mulliken 集居数和净电荷Table 1 Electron occupation numbers and net charge in valence orbits of $V_{51}M_{12}H_{64}$

Atomic orbit	V		Al			Mg		
	$n_0^{1)}$	Net charge	$n^{1)}$	$\Delta n^{1)}$	Net charge	$n^{1)}$	$\Delta n^{1)}$	Net charge
H(1)1s	1.335 15		1.038 46	-0.297 0		1.247 38	-0.088 0	
H(1)2s	0.261 44	-0.596 59	0.317 39	0.056 0	-0.355 83	0.190 62	-0.071 0	-0.438 00
H(2)1s	1.355 66		1.046 98	-0.309 0		1.217 76	-0.138 0	
H(2)2s	0.259 17	-0.614 83	0.328 36	0.069 2	-0.375 34	0.203 99	-0.055 0	-0.421 75
H(3)1s	1.347 17		1.344 61	-0.003 0		1.317 72	-0.029 0	
H(3)2s	0.255 53	-0.602 70	0.231 51	-0.024 0	-0.576 12	0.196 41	-0.059 0	-0.514 13
H(4)1s	1.295 56		1.293 46	-0.002 0		1.271 33	-0.024 0	
H(4)2s	0.197 74	-0.493 31	0.169 26	-0.028 0	-0.462 73	0.144 84	-0.053 0	-0.416 17
H(5)1s	1.382 70		1.298 84	-0.084 0		1.326 30	-0.056 0	
H(5)2s	0.247 17	-0.629 87	0.241 34	-0.006 0	-0.540 18	0.193 39	-0.054 0	-0.519 69
H(6)1s	1.269 21		1.183 02	-0.086 0		1.214 50	-0.055 0	
H(6)2s	0.249 53	-0.518 74	0.242 27	-0.007 0	-0.425 29	0.198 08	-0.051 0	-0.412 58
H(7)1s	1.334 15		1.158 90	-0.175 0		1.253 99	-0.080 0	
H(7)2s	0.250 34	-0.584 49	0.281 84	0.031 5	-0.440 74	0.200 69	-0.050 0	-0.454 68
H(8)1s	1.334 52		1.143 95	-0.191 0		1.228 10	-0.106 0	
H(8)2s	0.276 93	-0.611 45	0.308 36	0.031 4	-0.452 32	0.229 14	-0.048 0	-0.457 24
M(9)3d	3.066 05		0.884 38(3s)	-		0.600 09(3s)	-	
M(9)4s	0.135 61	1.461 88	1.327 13(3p)	-	0.785 96	0.455 12(3p)	-	0.930 94
M(9)4p	0.263 73		-	-		-	-	
V(10)3d	3.229 22		3.205 88	-0.023 0		3.170 61	-0.059 0	
V(10)4s	0.419 36	0.518 07	0.585 35	0.166 0	0.554 07	0.703 52	0.284 2	0.481 40
V(10)4p	0.785 42		0.615 69	-0.170 0		0.614 55	-0.171 0	
V(11)3d	3.175 33		3.169 25	-0.006 0		3.160 93	-0.014 0	
V(11)4s	0.442 46	0.464 29	0.544 82	0.102 4	0.489 95	0.678 25	0.235 8	0.440 19
V(11)4p	0.889 33		0.772 02	-0.117 0		0.699 35	-0.190 0	
V(12)3d	3.184 22		3.178 82	-0.005 0		3.173 19	-0.011 0	
V(12)4s	0.514 80	0.365 45	0.616 30	0.101 5	0.383 11	0.746 44	0.231 6	0.331 50
V(12)4p	0.891 08		0.781 79	-0.109 0		0.713 49	-0.178 0	
V(13)3d	3.281 88		3.286 71	0.004 8		3.279 08	-0.003 0	
V(13)4s	0.706 91	0.294 86	0.761 46	0.054 6	0.280 07	0.863 31	0.156 4	0.280 28
V(13)4p	0.701 80		0.658 18	-0.044 0		0.565 92	-0.136 0	
V(14)3d	3.320 06		3.329 96	0.009 9		3.328 37	0.008 3	
V(14)4s	0.929 76	0.264 67	0.980 77	0.051 0	0.216 07	1.042 79	0.113 0	0.264 67
V(14)4p	0.475 11		0.463 50	-0.012 0		0.414 31	-0.061 0	
V(15)3d	3.311 25		3.317 15	0.005 9		3.327 85	0.016 6	
V(15)4s	0.993 90	0.228 20	1.029 73	0.035 8	0.154 77	1.092 79	0.098 9	0.169 05
V(15)4p	0.456 55		0.489 37	0.032 8		0.402 14	-0.054 0	
V(16)3d	3.313 86		3.284 47	-0.029 0		3.216 14	-0.098 0	
V(16)4s	0.160 77	1.246 37	0.527 26	0.366 5	1.305 52	0.576 01	0.415 2	1.107 59
V(16)4p	0.281 30		0.075 51	-0.206 0		0.164 01	-0.117 0	

1) n_0, n : Electron occupation number; $\Delta n=n-n_0$

进一步分析原子轨道集居数可知,在 VH_2 中,H的1s和2s轨道都得到了部分电子参与成键,V除去部分电子参与成键外,还有4s轨道上的部分电子分别向3d和4p轨道转移。Al合金化以后,H的1s轨道得到电子的数量减少,H的2s轨道随H类型的不同电子数部分增加部分减少,V的4s轨道上的电子数量增加,而3d和4p轨道上的电子数减少。Mg合金化以后,H的1s和2s轨道得到的电子数量都在减少,V原子各轨道上电子的变化情况跟Al合金化一样,也是4s轨道上的电子数量增加,而3d和4p轨道上的电子数减少。

2.2 费米能分析

在研究吸热型金属合金化对钒基固溶体贮氢材料的影响表明,材料放氢的平衡压力与其费米能有很好的线性关系:费米能越大,氢化物的稳定性减小,材料的吸放氢性能越好;费米能越小,氢化物的稳定性越强,材料的吸放氢性能越差^[15]。 VH_2 的费米能为 -2.12 eV , $\text{V}_{51}\text{Al}_{12}\text{H}_{64}$ 的费米能为 -2.06 eV , $\text{V}_{51}\text{Mg}_{12}\text{H}_{64}$ 的费米能为 -2.13 eV 。由此说明:经Al合金化以后,材料费米能增加,氢化物的稳定性减小,可以改善材料的吸放氢性能;经Mg合金化以后,氢化物的稳定性减弱,不利于材料的吸放氢性能。

2.3 态密度分析

为了从能量空间进一步分析原子与原子之间的相互作用,图2给出了第1种H原子和第16种V原子原子轨道的电子态密度(DOS)。从图2中可以看出,在费米能级 $E_f=-2.12\text{ eV}$ 以下,只有H的1s轨道和V的3d轨道的电子态密度有重叠,说明H-1s

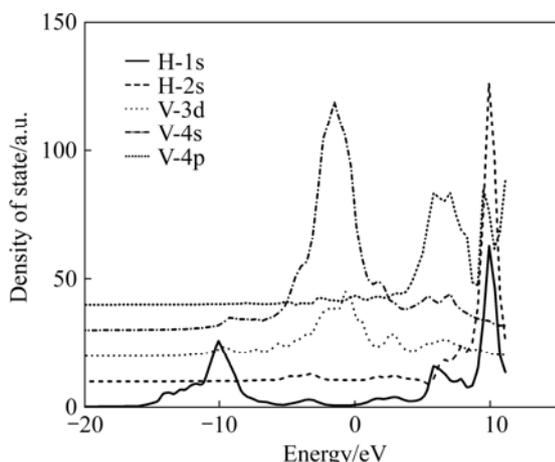


图2 $\text{V}_{63}\text{H}_{64}$ 模型中H-1s、H-2s、V-3d、V-4s和V-4p轨道的电子态密度

Fig.2 Density of state of H-1s, H-2s, V-3d, V-4s and V-4p electrons in $\text{V}_{63}\text{H}_{64}$ cluster

轨道和V-3d轨道间有成键相互作用。而在费米能级 E_f 以上,H-1s、H-2s轨道和V-4s、V-4p轨道的电子态密度有重叠,这说明H-1s、H-2s轨道和V-4s、V-4p轨道间存在反键相互作用。这与前面原子轨道集居数分析一致。

Al合金化后各原子轨道的电子态密度变化如图3所示。从图3中可看出,Al合金化后H-1s、H-2s和V-4s、V-4p轨道的电子态密度分布变得分散,向高能方向移动。这是由于Al合金化形成较强的离子键或极性共价键而相互作用的结果。在费米能级 $E_f=-2.06\text{ eV}$ 以下,只有H-1s和V-3d轨道的电子态密度有重叠,这说明H-1s和V-3d轨道间有成键相互作用。而在费米能级以上,H-1s、H-2s和V-4s、V-4p轨道的电子态密度有重叠,这说明H-1s、H-2s和V-4s、V-4p轨道间存在反键相互作用。

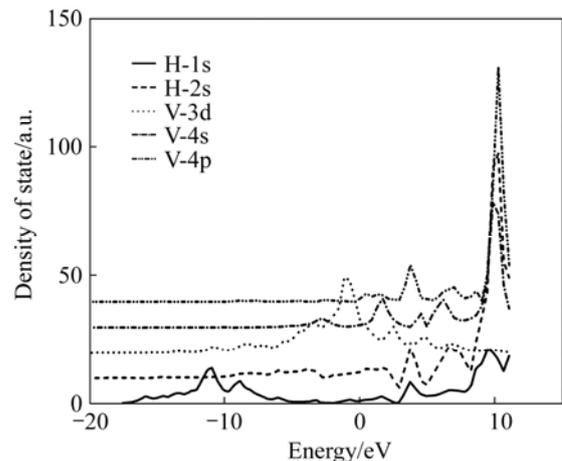


图3 $\text{V}_{51}\text{Al}_{12}\text{H}_{64}$ 模型中H-1s、H-2s、V-3d、V-4s和V-4p轨道的电子态密度

Fig.3 Density of state of H-1s, H-2s, V-3d, V-4s and V-4p electrons in $\text{V}_{51}\text{Al}_{12}\text{H}_{64}$ cluster

Mg合金化后各原子轨道的电子态密度变化如图4所示。从图4中可以看出,Mg合金化后H-1s、H-2s和V-4s、V-4p轨道的电子态密度分布变得更加分散,也向高能方向移动。在费米能级 $E_f=-2.03\text{ eV}$ 以下,只有H-1s和V-3d轨道的电子态密度有重叠,这说明H-1s和V-3d轨道间有成键相互作用。而在费米能级以上,H-1s、H-2s和V-4s、V-4p轨道的电子态密度有重叠,这说明H-1s、H-2s和V-4s、V-4p轨道间存在反键相互作用。从电子态密度变化没有反映出Al、Mg合金化后各原子之间相互作用的明显变化,只反映了原子轨道间的成键情况。

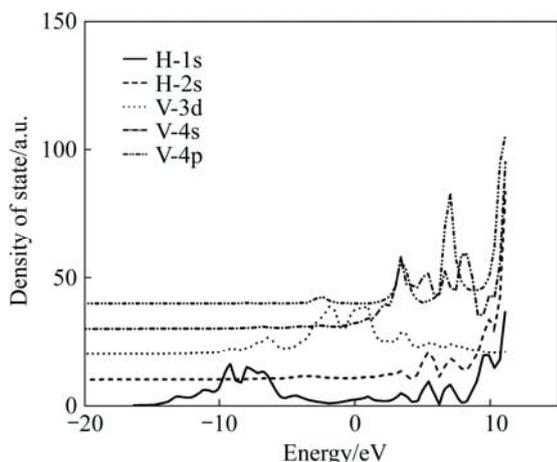


图 4 $\text{V}_{51}\text{Mg}_{12}\text{H}_{64}$ 模型中 H-1s、H-2s、V-3d、V-4s 和 V-4p 轨道的电子态密度

Fig.4 Density of state of H-1s, H-2s, V-3d, V-4s and V-4p electrons in $\text{V}_{51}\text{Mg}_{12}\text{H}_{64}$ clusters

2.4 差分电荷密度

为了进一步分析 Mg 和 Al 的合金化作用, 计算了各原子簇中(110)面的差分电荷密度, 差分电荷密度定义为

$$\Delta\rho = [\rho_{\text{mol}} - n\rho_{\text{free}}]$$

式中 ρ_{mol} 及 ρ_{free} 分别为体系电荷密度和自由原子电荷密度; n 为体系中原子个数。差分电荷密度一般用于分析键合强度及键合方向特性及轨道重叠性能, 是研究电子效应的重要参量。差分电荷密度分布直接反映体系中电荷分布的物理图像, 通过它可以清晰地显示由合金化所引起的电荷密度的重新分布, 使之对原子间的成键特征有更直观的认识。

图5所示为 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Al}, \text{Mg}$) 中(110)面上的差分电荷密度分布。从图5中可看出, 在 VH_2 中 H 的电荷密度分布与 V 的电荷密度分布具有较明显的重叠, 表明 V—H 之间具有较强的相互作用。在氢化物 VH_2 中加入 Al 后(见图5(b)), H 的电荷密度分布与 V 的电荷密度分布重叠较明显地减弱, 这表明 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ 中 V—H 之间相互作用减弱了, 氢容易被释放出来, 从而改善了吸放氢性能。而在氢化物 VH_2 中加入 Mg 以后, V 和 H 之间电荷密度重叠性增强, 表明 V—H 之间的相互作用增加。同时, Mg 和 H 之间的电荷密度重叠性较大, 表明 Mg—H 之间也有较强的相互作用。因此, 金属 Mg 合金化后, 由于金属 Mg 本身可以吸氢, 同时又使 V—H 之间的相互作用增强, 氢化物可以结合更多的氢, 从而增加了贮氢量。但氢化物不容易放出氢, 即吸放氢性能减弱。这与实验结果及前面的结论一致。

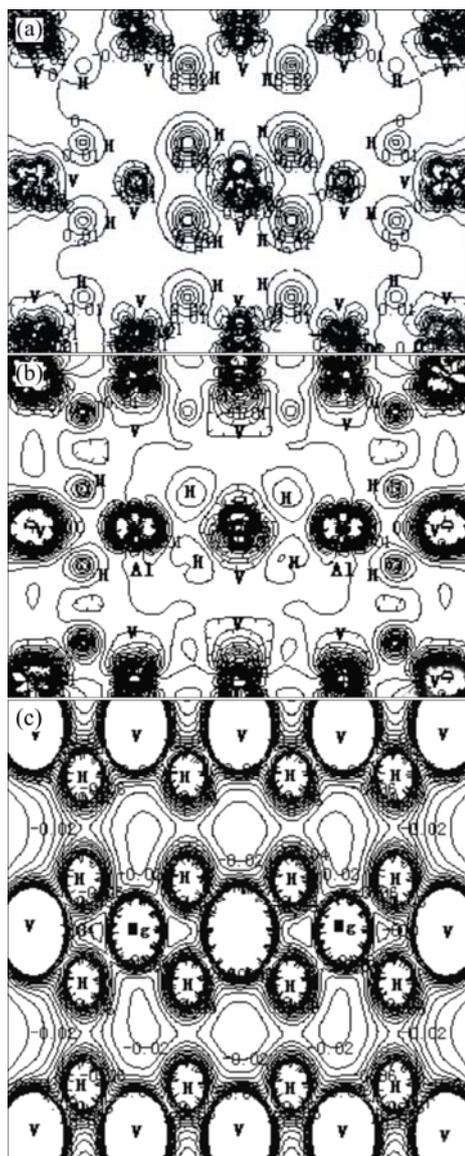


图 5 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Al}, \text{Mg}$) 中(110)面的差分电荷密度
Fig.5 Difference electron density of (110) plane in $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Al}, \text{Mg}$) clusters

3 结论

- 1) 在氢化物 VH_2 中加入 Al 后, V—H 之间相互作用减弱, 氢容易被释放出来, 从而改善了吸放氢性能。
- 2) 在氢化物 VH_2 中加入 Mg 后, V—H 之间的相互作用增加, 有利于增加贮氢量, 不利于改善吸放氢性能。

REFERENCES

[1] YUKAWA H, TAKAGI M, TESHIMA A. Roles of constituent

- elements and design of hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330/332: 105–109.
- [2] 李书存, 赵敏寿. 钒基固溶体贮氢合金的研究现状[J]. *稀有金属*, 2007, 31(4): 558–564.
- LI Shu-cun, ZHAO Min-shou. Progress in research on V-based solid solution type hydrogen storage alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(4): 558–564.
- [3] KOJI S, TAKUYA T, TAKAHIRO K, TAKAYUKI G, ATSUNORI K, HITOSHI T, MASUO O. New BCC solid solution alloys with high protium absorption and desorption capacity[J]. *Materials Transaction*, 2002, 43(5): 1115–1119.
- [4] ZHU Y F, PAN H G, GAO M X, LIU Y F, WANG Q D. Influence of annealing treatment on laves phase compound containing a V-based BCC solid solution phase-Part 1: Crystal structures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(4): 389–394.
- [5] OKADA M, KURIIWA T, KAMEGAWA A. Role of intermetallics in hydrogen storage materials[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329/331(2): 305–312.
- [6] SEO C Y, KIM J H, LEE P S. Hydrogen storage properties of vanadium-based b.c.c. solid solution metal hydrides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 348: 252–257.
- [7] MATUMURA 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.
- [8] 李 荣, 周上祺, 梁国明, 陈昌国, 刘守平. 贮氢材料 $VH_x(x=0, 1, 2)$ 电子结构的量子化学研究[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(3): 391–396.
- LI Rong, ZHOU Shang-qi, LIANG Guo-ming, CHEN Chang-guo, LIU Shou-ping. Quantum chemical study on the electronic structure of hydrogen storage materials $VH_x(x=0, 1, 2)$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(3): 391–396.
- [9] 李 荣, 周上祺, 梁国明, 孙宇阳, 刘守平. 吸热型金属合金化对钒基贮氢材料性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(4): 584–588.
- LI Rong, ZHOU Shang-qi, LIANG Guo-ming, SUN Yu-yang, LIU Shou-ping. Theoretical study of the effect of endothermic alloying on storage hydrogen materials[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(4): 584–588.
- [10] 李 荣, 周上祺, 刘守平, 梁国明, 孙宇阳. 自蔓延高温合成 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢材料及其电化学性能[J]. *化学工程*, 2007, 35(3): 43–46.
- LI Rong, ZHOU Shang-qi, LIU Shou-ping, LIANG Guo-ming, SUN Yu-yang. Synthesis of hydrogen storage materials $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ by self-propagating high-temperature and electrochemical properties[J]. *Chemical Engineering*, 2007, 35(3): 43–46.
- [11] 李 荣, 周上祺, 梁国明, 刘守平, 付文升. 贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 的电化学性能研究[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(2): 222–227.
- LI Rong, ZHOU Shang-qi, LIANG Guo-ming, LIU Shou-ping, FU Wen-sheng. Electrochemical properties of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ hydrogen storage materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(2): 222–227.
- [12] 童宏勇, 顾 牡, 汤学峰. $PbWO_4$ 电子结构的密度泛函计算 [J]. *物理学报*, 2000, 49(8): 1545–1548.
- TONG Hong-yong, GU Mu, TANG Xue-feng. Theoretic calculation on the electronic structure of $PbWO_4$ crystals[J]. *Acta Phys*, 2000, 49(8): 1545–1548.
- [13] 肖慎修, 孙泽民, 刘洪霖, 鄢国森. 量子化学中的离散变分 $X\alpha$ 方法及计算程序[M]. 成都: 四川大学出版社, 1986: 122–125.
- XIAO Sheng-xiu, SUN Ze-min, LIU Hong-lin, YAN Guo-sen. Discrete variational $X\alpha$ method for quantum chemistry and computational program[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 1986: 122–125.
- [14] 潘毓刚, 李俊清, 祝继康, 李 笃. $X\alpha$ 方法的理论和应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 89–92.
- PAN Yu-gang, LI Jun-qing, ZHU Ji-kang, LI Du. The theory and practice of the discrete variation method[M]. Beijing: Science Press, 1987: 89–92.
- [15] LI R, ZHOU S Q, LIANG G M, SUN Y Y, LIU S P, LUO X L, WAN Y. Effect of introduction of endothermic metals on the properties of vanadium-based storage hydrogen materials[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(9): 1592–1596.

(编辑 李艳红)