

氢同位素化合物 TiH_2 , TiD_2 和 TiT_2 的电子 振动近似理论方法*

张 莉¹⁾ 朱正和^{1)†} 杨本福²⁾ 龙兴贵²⁾ 罗顺忠²⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2006 年 3 月 4 日收到, 2006 年 6 月 30 日收到修改稿)

根据原子分子反应静力学和群论, 确定 TiH_2 , TiD_2 和 TiT_2 的基电子状态为 3A_2 . 应用基函数 6-311G** 和密度泛函理论 B3P86 方法, 全电子计算了氢同位素分子及其钛化物的能量 E 、定容热容 C_v 和熵 S . 应用电子振动近似理论, 即用单个分子 TiH_2 , TiD_2 和 TiT_2 中的电子和振动能量和熵近似代表他们处于固态时的能量和熵. 计算所得到的金属钛的氢化热力学函数 ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 以及平衡压力与温度的关系, 与文献符合很好, 这表明电子振动近似理论的可应用性, 选用金属钛作为中子靶是很正确的.

关键词: 钛金属储氢, 氢同位素分子, 电子振动近似理论

PACC: 6180L, 7115M, 6740K, 8640K

1. 引 言

金属钛是一种重要储氢以及其同位素氘和氚的材料. 金属钛氢化后, 生成 TiH_2 . 实验测定^[1, 2]指出氢化反应时体积增加, 氢化反应热为 -144.39 kJ/mol . H_2 在 800—900 K 间给出了氢的平衡压力与温度的关系. 然而, 氢化反应的结构性质, 特别是对热力学与动力学性质是极为关心的. 热力学实验测定是基本的, 但是存在许多技术困难, 如, 集聚态的变化, 数据的准确获得及处理.

理论计算也并不比实验测定容易. 因为氢化反应是一个多相化学反应过程, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ti}(\alpha) \rightarrow \text{TiH}_2(\text{s})$ 要能计算出此过程的焓变 ΔH^0 , 熵变 ΔS^0 和吉布斯函数变化 ΔG^0 , 以及其与温度的关系, 才能计算平衡氢压力与温度的关系. 对于气相特别是理想气体过程, 相对地容易计算. 对有固相参加的反应, 难度比较大, 因为涉及晶体相. 钛晶体^[3]在通常压力和 1000 K 之内是 hcp 或称 hex(2). 经氢化后钛晶体为 fcc^[1], 而 TiH_2 晶体的晶格能实测为 2941.4 kJ/mol , 计算为 2857.7 kJ/mol , 相差 83.68 kJ .

仅用能带理论很难准确确定上述热力学函数的变化. 若用量子力学计算出晶体的电子、振动和转动能级结构, 原则上可用统计热力学计算热力学函数变化, 而相互作用势及构型积分是关键, 很难准确地解决. 所以, 方法是严格的, 结果仍是近似的.

本文进一步完善曾建议的电子振动近似方法^[4], 用以计算 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ti}(\alpha) \rightarrow \text{TiH}_2(\text{s})$ 的热力学函数变化, 并实行全电子计算.

2. 电子振动近似理论

电子振动近似理论的基本要点为: 设在固态时, 只存在电子和振动运动, 忽略其平动和转动运动. 因此, 用量子力学方法计算 TiH_2 分子时, 仅取其电子、振动的能量和熵, 近似地视为当 TiH_2 处于固体时的对应值. 对于气相反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ti}(\text{g}) \rightarrow \text{TiH}_2(\text{g})$, 可准确计算其离解能 D_e , 它等于反应的电子能量变化, 实际上即反应的电子焓变化 ΔH_e , 而这个电子焓变同样适用于含固态的过程 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ti}(\alpha) \rightarrow \text{TiH}_2(\text{s})$, 所以, 这个反应的 ΔH_e , 再加上其热力学平动转动振动焓变化, 则为其总的焓变化 ΔH^0 .

* 中国工程物理研究院基金重大项目(批准号 Z20030501)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

实际上, 德拜-爱因斯坦(Debye-Einstein)的固体热容理论^[5]的基本假定是忽略固体的原子结构, 视固体为均匀和各相同性的经典振动, 爱因斯坦进一步视为量子谐振子, 从而可计算固体热容及其与温度的关系. 这个理论中没有考虑平动、转动与电子运动, 只考虑了振动运动, 对于固体不考虑平动与转动是合理的, 而电子运动近似与温度无关, 所以, 德拜-爱因斯坦的固体热容理论是近似正确的. 而电子振动近似理论则同时考虑振动与电子运动, 所以远优于德拜-爱因斯坦的固体热容理论.

在量子力学中, 也存在类似情况. Hartree-Fock 自洽场(HFSCF)包含四个近似, 而解的结果可以是准确的, Kohn-Shan 自洽场(KSSCF)是严格正确的, 但是解也是近似的^[6].

本文所述电子振动近似方法已应用 Ni-H 系统^[4], 计算得到的平衡压力与实测符合, 并指出在相同温度下氢同位素效应, 即 $P_{\text{H}_2} < P_{\text{D}_2} < P_{\text{T}_2}$, 因而, 氢可排代氘, 而氘可排代氚. 在氢同位素储存中正是如此. 此法用在 Zr-H 系统^[7]和 ZrCo 合金-H 系统^[8], 所得到的结果与三个不同的实验完全符合, 用于 Pd-H 和 Y-H 系统^[9-11]也得满意结果. 本文进一步应用于 Ti-H 系统.

3. 钛氢化物的量子力学计算

为了计算氢同位素分子与钛反应时的热力学函数的变化, 从而计算氢同位素的吸附平衡压力, 需要计算 H_2 , D_2 , T_2 , TiH_2 , TiD_2 和 TiT_2 分子的三个基本热力学函数, 即能量 E , 定容热容 C_V 和熵 S , 则其他的都可以由热力学关系导出.

在表 1 中列出其微观性质, 包括电子状态、平衡键长、键角、离解能 D_e 、力常数和谐振频率, 其中, 为了计算 TiH_2 的离解能, 我们使键角固定 ($\theta = 127.49^\circ$), 同时延长两个键长, 应用基函数 6-311G** 和密度泛函理论 B3P86^[12]方法扫描, 而 B3P86 方法计算所得到的能量最低. 确定 TiH_2 , TiD_2 和 TiT_2 分子的电子状态, 参见文献 [13].

在表 2 中, 列出了上述 6 个分子的三个基本热力学函数 E (kJ/mol), C_V (J/K·mol) 和 S (J/K·mol).

尽管对于固体 TiH_2 , TiD_2 和 TiT_2 分子没有宏观热力学函数值可以借用, 因而采用上述量子力学计算的近似值, 但对于固体 Ti, 已有比较完整的实验值. 由严格的热力学很容易导出 H 和 S 与温度的

关系.

$$H_T - H_{298} = aT + \frac{1}{2}(b \times 10^{-3})T^2 + \frac{1}{3}(c \times 10^{-6})T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A \quad (1)$$

和

$$S_T = 2.303 a \log T + (b \times 10^{-3})T + \frac{1}{2}(c \times 10^{-6})T^2 - \left[\frac{d \times 10^5}{2T^2} \right] - B. \quad (2)$$

表 1 TiH_2 分子基态的电子状态、结构参数和力常数(B3P86/6-311g**)

电子状态	$(C_{2v})^1A_2$
平衡键长/nm	$R = R_{\text{TiH}} = 1.7813$
键角($^\circ$)	$\theta = \angle \text{HTiH} = 127.49$
能量/a.u.	-851.006577
离解能/eV	6.06746
力常数/ cm^{-1}	$f_{11} = 9.04374 \times 10^{-2}$ $f_{12} = 5.08811 \times 10^{-3}$ $f_{13} = -4.58860 \times 10^{-3}$ $f_{22} = 9.04374 \times 10^{-2}$ $f_{23} = -4.28667 \times 10^{-3}$ $f_{33} = 4.93994 \times 10^{-2}$
谐振频率/ cm^{-1}	$\nu_1(A_1) = 484.4377$ $\nu_2(B_2) = 1521.0386$ $\nu_3(A_1) = 1590.5987$
极化率 $\alpha/\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{e}^{-1}$	$XX = 7.275$ $YY = 44.934$ $ZZ = 23.009$

原子	原子电荷	自旋密度	费米耦合常数/MHz
H	-0.489414	H (-0.068944)	H(1) -32.32391
Ti	0.978827	Ti (2.137887)	Ti(47) 13.56346
H	-0.489414	H (-0.068944)	H(1) -32.32391

熵的绝对值是可以测定的, 而焓的绝对值无法确定. 根据量子力学和 Debye 的固体量子论

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{3}{2} N h\nu, \quad (3)$$

式中 N 是阿伏伽德罗常数. 同时, Debye 温度定义为

$$\Theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{\hbar\omega}{k}, \quad (4)$$

式中 h 和 \hbar 为普朗克常数, κ 为玻尔兹曼常数, ν (s^{-1}) 和 ω (cm^{-1}) 为谐振频率. Ti 的 Debye 温度 $\Theta = 420 \text{ K}$, 则可以算出 298 K 时的 E 为 7.9559 kJ/mol. 对于 $\text{Ti}(\alpha)$ (1) 和 (2) 式中的常数 $a = 21.97 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, $b = 10.544 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$, $c = d = 0$, $A =$

7.0166 kJ/K·mol, $B = 97.613$ J/K·mol, 从而计算出不 同温度下的 H 和 S , 见表 3.

表 2 $H_2, D_2, T_2, TiH_2, TiD_2$ 和 TiT_2 分子的热力学函数值

温度/K		273.16	373.16	473.16	573.16	673.16	773.16	873.16	973.16
TiH_2	$S_{EV}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	11.644	13.657	15.790	17.991	20.196	22.355	24.435	26.422
	$E_V/kJ \cdot mol^{-1}$	22.012	22.661	23.564	24.719	26.091	27.652	29.363	31.196
	$C_V/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	5.2760	7.7655	10.305	12.682	14.728	16.410	17.769	18.861
TiD_2	$S_{EV}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	13.816	16.828	19.916	22.924	25.769	28.426	30.895	33.187
	$E_V/kJ \cdot mol^{-1}$	16.251	17.226	18.535	20.104	21.878	23.799	25.828	27.941
	$C_V/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	7.9747	11.493	14.510	16.828	18.543	19.807	20.757	21.472
TiT_2	$S_{EV}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	15.506	19.234	22.891	26.313	29.460	32.334	34.962	37.371
	$E_V/kJ \cdot mol^{-1}$	13.849	15.054	16.600	18.389	20.347	22.422	24.585	26.807
	$C_V/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	10.025	13.924	16.824	18.841	20.242	21.234	21.949	22.485
H_2	$S/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	127.76	136.84	143.75	149.33	154.02	158.06	161.63	164.83
	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	32.116	34.192	36.271	38.351	40.434	42.522	44.622	46.744
	$C/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	20.786	20.786	20.790	20.803	20.845	20.937	21.092	21.305
D_2	$S/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	142.16	151.23	158.15	163.75	168.48	172.60	176.27	179.59
	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	24.380	26.460	28.539	30.631	32.740	34.882	37.070	39.300
	$C/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	20.786	20.794	20.841	20.987	21.251	21.627	22.079	22.569
T_2	$S/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	150.55	159.63	166.57	172.22	177.03	181.24	185.02	188.45
	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	20.962	23.041	25.129	27.246	29.405	31.618	33.890	36.225
	$C/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	20.790	20.828	21.000	21.347	21.849	22.435	23.041	23.631

表 3 Ti 的熵 S 和焓 H

温度/K	273.16	373.16	473.16	573.16	673.16	773.16	873.16	973.16
$S/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	28.520	36.428	42.699	47.965	52.553	56.650	60.377	63.814
$H/kJ \cdot mol^{-1}$	7.3329	9.8705	12.513	15.261	18.115	21.074	24.138	27.309

4. 金属钛氢化物的热力学计算

需要计算下述三个反应的标准生成焓 ΔH^0 、生成熵 ΔS^0 和 Gibbs 函数 ΔG^0 ^[14].



举例说明反应(5)式在 273.16 K 时的 ΔH^0 , ΔS^0 和 ΔG^0 . 在不同温度下 Ti 氢化反应的总焓变为

$$\Delta H^0 \approx \Delta H_e^0 + \Delta H_{Nuclear}^0, \quad (8)$$

其中

$$\Delta H_{Nuclear}^0 = H(TiH_2) - H(Ti) - H(H_2), \quad (9)$$

$$\Delta H_e^0 = D_0(H_2) - D_0(TiH_2), \quad (10)$$

如前所述振动能量 E_v 近似代表固体 TiH_2 的能量,

且 $E_v = H$, 则由表 2, 当温度 273.16 K, $H(TiH_2) = 22.012/kJ \cdot mol^{-1}$, 由表 3, $H(Ti) = 7.3329 kJ \cdot mol^{-1}$, 对气体 H_2 , $H(H_2) = E + PV = E + RT = 32.116 + 2.2710$ 这时仅考虑了平动、转动和振动的焓变化 $\Delta H_{Nuclear}^0$ 还需考虑电子能量的变化 ΔH_e^0 . 由前面的计算可知 TiH_2 的离解能为 6.06746 eV, H_2 的离解能为 4.747 eV, 可算出反应(5)式的电子能量(电子焓) $\Delta H_e^0 = -127.40 kJ/mol$. 根据 Born-Oppenheimer 近似, 这个值可代表(5)式在各个温度下的电子焓变化, 则 $\Delta H^0 = 22.012 - 7.3329$

$$-(32.1164 + 2.2711) - 127.40 = -147.11 kJ$$

而

$$\Delta S^0 = S_{EV}(TiH_2) - S(Ti) - S(H_2)$$

$$= 11.644 - 28.520 - 127.76 = -144.64 J$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -147.11 + 273.16 \\ &\times 144.64 \times 10^{-3} = -107.60 \text{ kJ}\end{aligned}$$

又因为

$$\Delta G^0 = -2.303 RT \log k'_p = 2.303 RT \log P_{\text{H}_2}$$

代入 $\Delta G^0 = -107600.8 \text{ J}$, $R = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 273.16 \text{ K}$, 则 $P_{\text{H}_2} = 2.7154 \times 10^{-16} \text{ Pa}$. 表 4 列出了反应 (5)–(7) 在 273.16–973.16 K 时的计算值.

表 4 反应在 273.16–973.16 K 的计算值

T/K	273.16	373.16	473.16	573.16	673.16	773.16	873.16	973.16
H ₂ (g) + Ti(α) → TiH ₂ (s)								
−ΔH ⁰	147.11	151.91	156.56	161.06	165.46	169.77	174.06	178.35
−ΔS ⁰	144.64	159.61	170.66	179.31	186.37	192.36	197.57	202.22
−ΔG ⁰	107.60	92.345	75.807	58.289	39.997	21.051	1.5489	18.443
P _{H₂} /Pa	2.7154 × 10 ^{−16}	1.2075 × 10 ^{−8}	4.3505 × 10 ^{−4}	4.9493 × 10 ^{−1}	79.925	3835.4	81859	989631
P _{H₂} (文献 [2]): 6251.8 Pa(800 K); 1.0001 × 10 ⁵ Pa(926 K)								
D ₂ (g) + Ti(α) → TiD ₂ (s)								
−ΔH ⁰	145.14	149.61	153.85	157.96	161.98	165.99	170.04	174.16
−ΔS ⁰	156.86	170.83	180.93	188.79	195.26	200.83	205.75	210.22
−ΔG ⁰	102.29	85.860	68.242	49.749	30.531	10.717	9.6136	30.412
P _{D₂} /Pa	2.8161 × 10 ^{−15}	9.7583 × 10 ^{−8}	2.9752 × 10 ^{−3}	2.9701	433.59	1.9135 × 10 ⁴	3.8081 × 10 ⁵	4.3431 × 10 ⁶
T ₂ (g) + Ti(α) → TiT ₂ (s)								
−ΔH ⁰	144.12	148.36	152.38	156.29	160.17	164.10	169.36	172.22
−ΔS ⁰	163.56	176.83	186.37	193.87	200.12	205.56	210.43	214.89
−ΔG ⁰	99.440	82.378	64.196	45.168	25.460	5.1710	−14.380	−36.902
P _{T₂} /Pa	9.8648 × 10 ^{−15}	2.9976 × 10 ^{−7}	8.3202 × 10 ^{−3}	7.7653	1072.6	45335	7.3416 × 10 ⁵	9.6840 × 10 ⁶

表 4 计算出了反应 (5)–(7) 在 273.16–973.16 K 的 ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 以及吸附平衡压力, 并表示成温度的函数关系, 结果列在下面和图 1.

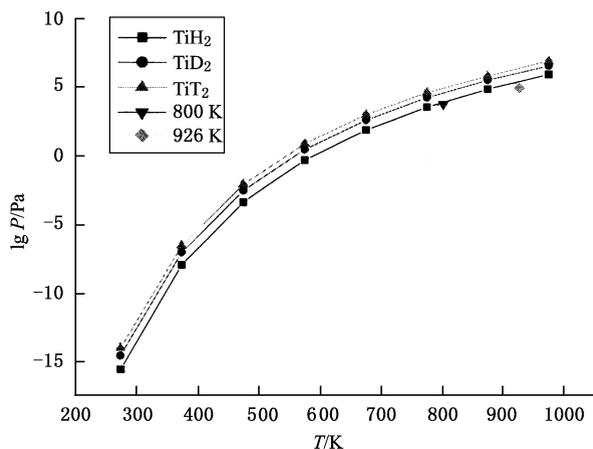
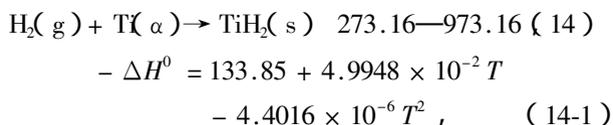
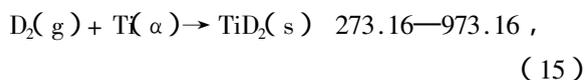


图 1 氢同位素分子平衡压力与温度的关系



$$-\Delta S^0 = -137.34 - 10.149 \times 10^{-3} T + 50.770 \ln T, \quad (14-2)$$

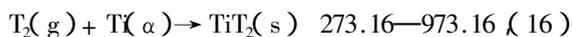
$$\begin{aligned}\lg P_{\text{H}_2} &= -7.6318 \times 10^3 / T + 11.7629 \\ &+ 2.1600 \times 10^{-3} T, \quad (14-3)\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}-\Delta H^0 &= 133.30 + 4.4465 \times 10^{-2} T \\ &- 26.485 \times 10^{-7} T^2, \quad (15-1)\end{aligned}$$

$$-\Delta S^0 = -99.577 - 8.0348 \times 10^{-3} T + 46.132 \ln T, \quad (15-2)$$

$$\begin{aligned}\lg P_{\text{D}_2} &= -7.5350 \times 10^3 / T + 12.47379 \\ &+ 1.9800 \times 10^{-3} T, \quad (15-3)\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}-\Delta H^0 &= 133.17 + 40.301 \times 10^{-3} T \\ &+ 21.338 \times 10^{-8} T^2, \quad (16-1)\end{aligned}$$

$$-\Delta S^0 = -72.568 - 40.909 \times 10^{-4} T + 42.325 \ln T, \quad (16-2)$$

$$\lg P_{\text{T}_2} = -7.4922 \times 10^3 / T + 12.9084$$

$$+ 1.8200 \times 10^{-3} T, \quad (16-3)$$

5. 结 论

(1) 本文用量子力学方法 B3p86/6-311g^{**} 计算出氢同位素分子(H₂, D₂ 和 T₂)以及 TiH₂, TiD₂ 和 TiT₂ 分子的微观性质,特别是计算出钛氢分子的离解能 D_e , 基于统计热力学计算其热力学能量 E , 定容热容 C_v 和熵 S .

(2) 同时,在此基础上应用电子振动近似理论计算金属钛氢同位素化反应(5)–(7)式的热力学函数变化,即标准生成焓 ΔH^0 , 生成熵 ΔS^0 , Gibbs 函数 ΔG^0 . 测定^[1,2]指出氢化反应热为 -144.39 kJ/mol H₂(可能系常温),本文计算得到 273.16 K 时的金属钛氢同位素化反应热为 -147.11 kJ/mol H₂. 文献[2]

的在 800—900 K 内给出氢平衡压力值,本文计算的 P_{H_2} 与其符合很好.

(3) 文献[3]给出表述金属相与气相中氘和氢浓度比的氢同位素分离系数在 623.16 K 时的 $\alpha = \frac{([D][H])_g}{([D][H])_s} = 0.67$, 本文由所得到的 P_{D_2} 和 P_{H_2} 计算出气相比 $\frac{([D][H])_g}{([D][H])_s} = 7.3511$, 因而金属固相比 $\frac{([D][H])_s}{([D][H])_g} = 7.3511/0.67 = 10.9717$.

这表明氘在金属钛中的比大于其在气相中的比,对氚也类似.对 VH₂ α 为 1.77, 这表明情况正好相反.因而,选用金属钛作为中子靶是很正确的,这时可保持较高的真空度.

(4) 上述结果表明电子振动近似理论是合理的,因而,所得到的结论与实验文献相合.

- [1] Dajiao T Z 1990 *Properties and Application of Metallic Material* (Beijing: Chemical Industry Press) p45 [大角泰章(日)著,吴永宽、苗艳秋译 1990 金属氢化物的性质与应用(北京:化学工业出版社)第 45 页]
- [2] Hu Z L 2002 *Material for Stored Hydrogen* (Beijing: Chemical Industry Press) p51 (in Chinese) [胡子龙 2002 储氢材料(北京:化学工业出版社)第 51 页]
- [3] Young D A 1991 *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley, Los Angeles, Oxford: University of California Press) p170
- [4] Zhu Z H, Liu Y C, Luo D L 1998 *Chin. J. Atomic and Molecular Physics*. **15** 435 (in Chinese) [朱正和、刘幼成、罗德礼 1998 原子与分子物理学报 **15** 435]
- [5] Alexander O E Animalu 1977 *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids* (Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall Inc) p91
- [6] Christopher J C 2002 *Essentials of Computational Chemistry* (Chichester: John Wiley and Sons) p233
- [7] Luo D L, Zhu Z H, Jiang G *et al* 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* **17** 626 (in Chinese) [罗德礼、朱正和、蒋刚等 2001 物理化学学报 **17** 626]
- [8] Luo D L, Jiang G, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* **17** 913 (in Chinese) [罗德礼、蒋刚、朱正和 2001 物理化学学报 **17** 913]
- [9] Wang H Y, Fu Y B, Zhu Z H 2004 *Chemical research and Application* **16** 489 (in Chinese) [王和义、傅依备、朱正和 2004 化学研究与应用 **16** 489]
- [10] Wang H Y, Fu Y B, Zhu Z H 2004 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **21** 249 (in Chinese) [王和义、傅依备、朱正和 2004 原子分子物理学报 **21** 249]
- [11] Wang H Y, Fu Y B, Zhu Z H 2005 *Chin. J. of Chem. Phys* (in Chinese) [王和义、傅依备、朱正和 2005 化学物理学报 **18** 341]
- [12] Yan S Y, Ma M Z, Zhu Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3106 (in Chinese) [阎世英、马美仲、朱正和 2005 物理学报 **54** 3106]
- [13] Zhu Z H, Wang R 2003 *Chin. Phys.* **12** 1218
- [14] Xiong B T, Meng D Q, Xue W D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1617 (in Chinese) [熊必涛、蒙大桥、薛卫东 2003 物理学报 **52** 1617]

Electron-vibration approximation method for hydrogen isotope compounds TiH_2 , TiD_2 and TiT_2 *

Zhang Li¹⁾ Zhu Zheng-He^{1)†} Yang Ben-Fu²⁾ Long Xing-Gui²⁾ Luo Shun-Zhong²⁾

1) *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

2) *Chinese Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)*

(Received 4 March 2006 ; revised manuscript received 20 June 2006)

Abstract

The ground states of TiH_2 , TiD_2 and TiT_2 are determined as 3A_2 based on atomic and molecular statics and ground theory. The energy E , heat capacity C_v and entropy S of hydrogen isotopic molecules and its titanium compounds have been calculated using density functional theory (DFT) with basis set 6-311G^{**} . The electronic and vibrational energy and entropy of single molecules TiH_2 , TiD_2 and TiT_2 are used as the energy and entropy in their solid states approximately , which is called the electron-vibration motion approximation theory (EVMAT). The calculated results of hydrogenation (and of its isotopes) thermodynamical functions ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 and equilibrium pressure of metallic titanium changing with temperature are in good agreement with experimental data , which confirms EVMAT theory further.

Keywords : material of storage hydrogen , hydrogen isotopes , electron-vibration motion approximation theory

PACC : 6180L , 7115M , 6740K , 8640K

* Project supported by the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics , China (Grant No. Z20030501).

† Corresponding author. E-mail zhuxm@scu.edu.cn