

Al₂O₃X (X = H, D, T) 的电子振动近似理论方法研究^{*}

谌晓洪^{1)†} 王 玲¹⁾ 朱正和²⁾ 罗顺忠³⁾

1) 西华大学理化学学院, 成都 610039)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

3) 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2006 年 11 月 17 日收到, 2007 年 1 月 30 日收到修改稿)

用密度泛函理论(DFT)方法在 6-311++G(d,p)水平上对 Al₂O₃X (X = H, D, T)分子较低能量的几何构型进行了优化. 计算结果表明该分子有两个可能基态, 即 Al₂O₃X (X = H, D, T)(³A')C_s 和 Al₂O₃X (X = H, D, T)(²B₂)C_{2v}. 全电子计算了氢同位素分子及 Al₂O₃X (X = H, D, T)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 Al₂O₃X (X = H, D, T)中的电子和振动能量和熵近似代表它们处于固态时的能量和熵, 计算得到固体 Al₂O₃ 的氢化热力学函数 ΔH⁰, ΔS⁰, ΔG⁰ 以及平衡压力与温度的关系. 当 Al₂O₃ 吸附氢(氘, 氚)形成 C_{2v} 对称性气态 Al₂O₃X (X = H, D, T)对应的固体时, 氢气可以排代氘气, 氘气可以排代氚气. 这种排代效应非常不明显; 形成 C_s 对称性气态 Al₂O₃X (X = H, D, T)对应的固体时, 反应的氢氘氚排代效应的顺序为氘排代氘, 氘排代氢, 与钛等的氢氘氚排代效应的顺序相反. 总体而言, 这种排代效应都非常弱. 随着温度的增加, 这一系列反应的氢氘氚排代效应趋于消失.

关键词: Al₂O₃X (X = H, D, T)分子团簇, 热力学函数, 氢同位素效应, 吉布斯自由能改变

PACC: 3640, 0570, 3120A, 3520G

1. 引 言

铝化合物用途广泛, 在火箭推进材料、爆炸材料中都要用到铝的化合物. 近年来人们对若干铝化合物的光谱、动量、能量和结构进行了大量的理论和实验研究. Linevsky 等对一些重要铝氧化物的气态分子光谱进行了大量的研究^[1-3], 文献 [4-6] 在低温下用基值隔离技术对气态铝氧化物分子进行了红外光谱测量研究. 铝化合物有不同的化学组分、多种异构体、多种电荷状态和多种自旋状态. 铝化合物在高温反应中(如焰火、爆炸、火箭固体燃料的推进燃烧等)有重要的作用^[7-12]. Al₂O₃H 分子产生于 Al₂O₃ 与氢气或水的反应中(如铝或氧化铝在有水或氢气的环境中被切割、溅射、燃烧或焰火反应). 理论上, Cobos^[13] 用 B3LYP/6-311++G(3df, 2p), B3LYP/6-311G(d), CBS-Q, G2, CCSD(T)/TZ(2df, 2pd) 和 CBS-RAD 等方法研究了 AlH, AlOH, OAlH

和 OAlOH 以及它们一价阳离子的形成热, Vacek 等^[14] 用 CCSD(T)/TZ(2df, 2pd) 等方法研究了 AlOH 和 HAIO 两个异构体的结构等性质和它们间的转换能. 实验上, Pilgrim 等^[15] 观察到了 AlOH 分子基态的电子光谱, NIST-JANAF(美国国家标准与技术学会)给出了 AlOH 的部分热力学数据. Al₂O₃ 作为重要的铝氧化物, 理论和实验上都有广泛的研究, 但它氢化后的产物却少有研究. 作者尚未见有 Al₂O₃ 分子与氢(氘, 氚)气反应生成的 Al₂O₃X (X = H, D, T)分子的热力学函数的理论研究报道. Al₂O₃(s) + 1/2 H₂(g) → Al₂O₃H(s) 是多相反应, 只有得到了该过程的焓变 ΔH⁰、熵变 ΔS⁰ 和吉布斯自由能改变 ΔG⁰ 以及它们与温度的关系, 才能得到氢气的平衡压力与温度的关系. 对于气相反应, 特别是理想气体反应, 得到它们平衡压力与温度的关系相对容易, 而对于有固相参与的反应则难度较大, 仅用能带理论很难准确确定上述热力学函数变化关系. 若用量子

^{*} 中国工程物理研究院科研基金重大项目(批准号: 2003Z0501)、国家自然科学基金(批准号: 10376022)和西华大学人才培养基金(批准号: R0723314)资助的课题.

[†] E-mail: shengxiaohong@163.com

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讨论热力学函数变化关系,而要用统计热力学讨论热力学函数变化关系就必须得到它们的相互作用势及构型积分,可是要得到相互作用势及构型积分却是相当困难的.所以,即使研究所用的方法是严格的,其结果仍然是近似的.

本文用电子振动近似方法,计算 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(\text{s})$ 的热力学函数变化,并实行全电子计算.计算表明:当 Al_2O_3 吸附氢(氘、氚)形成 C_{2v} 对称性的气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 结构对应的固体时,氢气可以排代氘气,氘气可以排代氚气.这种排代效应非常不明显,当它形成 C_s 对称性结构的气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 对应的固体时,反应的氢氘氚排代效应的顺序为氚排代氘,氘排代氢.与本课题组以前研究钛等的氢氘氚排代效应的顺序相反.总体而言,这种排代效应都非常弱.随着温度的增加,这种氢氘氚排代效应趋于消失.

2. 电子-振动近似理论

电子-振动近似理论的基本要点是在计算固体内的内能时,只考虑电子运动和原子核的振动运动,忽略原子核的平动和转动运动.因此,用量子力学方法计算 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 分子时,仅取其电子运动的能量和原子核振动的能量及熵,近似地视为当 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 处于固体时的焓所对应的值.对于气相反应 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(\text{g})$,可准确计算其离解能 D_e ,它等于反应的电子能量变化,实际上即为反应的电子焓变化 ΔH_e .而这个电子焓变计算方法同样适用于含固态的反应过程 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(\text{s})$,所以,这个反应的 ΔH_e ,再加上其热力学平动、转动和振动焓变化,则为其总的焓变化 ΔH^0 .

实际上,Debye-Einstein 的固体热容理论^[16]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,Einstein 则进一步将其视为量子谐振子,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、转动和电子运动,只考虑了振动运动.对于固体不考虑平动和转动是合理的,而电子运动近似与温度无关,因此

Debye-Einstein 的固体热容理论是近似的,但结果是可信的.

在量子力学中,也存在类似情况. Born-Oppenheimer 理论是近似的,而结果是可信的. Hartree-Fock 自洽场是近似的,而解的结果可以是准确的. Kohn-Shan 自洽场是严格正确的,但是解可以是近似的^[17-20].

本文所述电子-振动近似方法已应用于 Ni-H 系统^[21,22],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,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^[22]和 ZrCo 合金-H 系统,所得到的结果与三个不同的实验完全符合,用于 Pd-H 系统和 Al-H 系统^[21-23]也得到了满意的结果,本文应用于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 系统,进一步完善电子-振动近似方法^[18].

3. Al_2O_3 氢化物的量子力学计算

为了计算氢同位素分子与 Al_2O_3 反应时的热力学函数变化,从而得到氢同位素的吸附平衡压力,就需要计算 $\text{X}_2(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 分子的三个基本热力学函数(能量 E 、定容热容 C_V 和熵 S),其他都可以由热力学关系导出.

为了计算 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 的热力学函数,首先要确定它的基态构型.气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 的基态构型与气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 的构型相同,热力学函数和能量不同,所以本文首先确定 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 可能的基态构型,并将每一种基态结构近似对应一种 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 固体.根据文献[22-25]报道,Gaussian 03 程序^[26]B3LYP 方法对气态分子结构的预测是合理的,由于气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 的构型缺少实验数据,所以本文也用该方法对其基态构型进行了预测.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 分子可能的稳定构型非常多,对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 的各种构型在每一个 Al 或 O 原子上分别加一个 H 原子,用 B3LYP 方法,6-311++(d,p)基组,多重性分别为 2,4,6,8,10 时分别优化,取能量最低无负频率的 8 种状态.它们与用原子分子反应静力学分析的可能多重性只能为 2 或 4 的结果是一致的.得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 分子可能稳定构型的能量如表 1 所列.图 1 给

出了 $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子的构型图. 从表 1 可以看出, 这 6 种构型 8 种状态的能量从低到高的顺序为: $d(2), a(2), b(2), c(2), c(4), f(2), f(4)$, 其中括号内的数值为该构型的多重性, a—f 分别对应图 1(a)—(f) 的 $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子构型. 计算这些能量所用的方法、基组是一致的, 所以它们具有可比性. 能量越低对应的构型越稳定, 因而这些构型的稳定性由高到低的顺序与以上能量由低到高的前后顺序相同. 其中 $d(2)$ 与 $c(2)$ 的能量差只有 0.0025995 eV , 而它们不属于同一个构型, 无法判断它们哪个是最稳定结构, 需要用其他理论或实验来作进一步判断, 本文就将它们都列为可能的基态构型. $d(2)$ 比 $b(2)$ 低 1.6674 eV , 所

以 $b(2)$ 及其以后的构型就不考虑作为基态构型.

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 能量

构型	电子态	能量/a. u.
a	$(^2A')$	-711.29331324
b	$(^2A')$	-711.31463409
c	(^2A)	-711.24865187
e	(^4A)	-711.23110990
d	$(^2A')$	-711.37590842
e	$(^2B_2)$	-711.37581289
f	$(^2B_2)$	-711.22239694
f	$(^4A_1)$	-711.1261

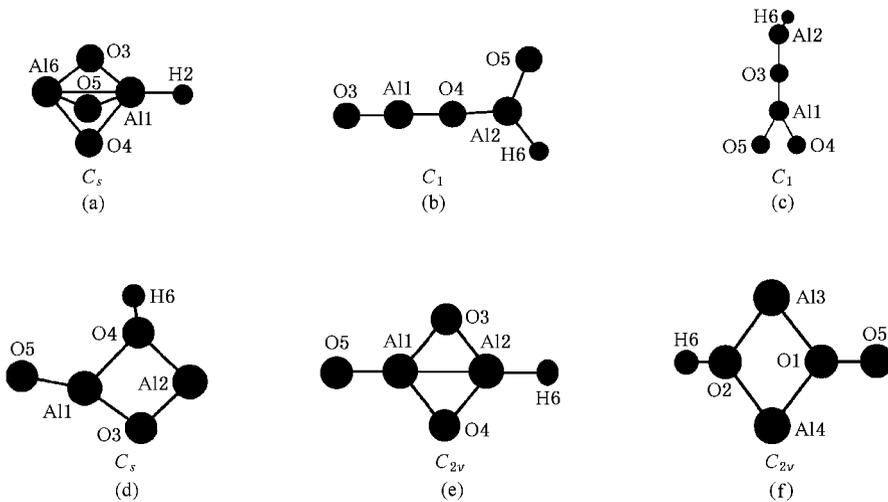
图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子的几何构型

图 1(e)(d) 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子可能的基态构型, 表 2 给出了它们的键长、键角和能量. $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 两个可能的基态构型都是平面构型. 图 1(d) 是在变形的平面 Al_2O_3 构型(具有 C_{2v} 对称性)的环型构型的氧原子上加一个 X ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的构型. 图 1(e) 构型的能量与图 1(d) 构型几乎相同, 该构型是在标准的平面 Al_2O_3 构型(具有 C_{2v} 对称性)的铝原子加一个 X ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的构型, 仍具有平面 C_{2v} 对称性, 且该平面 C_{2v} 对称性的 $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 构型的环型构型比没有加 X ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 具有该对称性的基态 Al_2O_3 分子的几何参数改变很小, 两个铝原子间的距离几乎没有改变, 说明该构型的 X ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 原子只与端点上的铝发生作用.

表 2 $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子可能基态的几何参数及能量

电子态	对称性	键长 R/nm	键角($^\circ$)	能量/a. u.
$(^2A')$	C_s	0.1766($\text{Al}1\text{O}3$)		-711.37590842
		0.1979($\text{Al}1\text{O}4$)		
		0.1622($\text{Al}1\text{O}5$)	122.4($\text{O}4\text{Al}1\text{O}5$)	
		0.1820($\text{Al}2\text{O}4$)	155.5($\text{O}3\text{Al}1\text{O}5$)	
		0.171514($\text{Al}2\text{O}3$)	88.3($\text{O}4\text{Al}2\text{O}3$)	
		0.09620($\text{O}4\text{H}6$)	129.3($\text{Al}1\text{O}4\text{H}6$)	
$(^2B_2)$	C_{2v}	0.1746($\text{Al}1\text{O}3$, $\text{Al}1\text{O}5$)	133.3($\text{O}4\text{Al}1\text{O}5$, $\text{O}3\text{Al}1\text{O}5$)	-711.37581289
			88.27387 ($\text{O}4\text{Al}2\text{O}3$)	
		0.1746($\text{Al}1\text{O}4$)	133.88263	
		0.1556($\text{Al}2\text{H}6$)	($\text{O}3\text{Al}2\text{H}6$)	
		0.1764($\text{Al}2\text{O}4$, $\text{Al}2\text{O}3$)		

本文用 B3LYP/6-311 + + G(d,p)方法预测了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$)分子可能的基态构型,并研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子基态构型的谐振频率 ν 和振动强度 I ,其值列于表 3. 图 1(d)构型的简谐振动中有 4 个简谐振动的红外光谱强度较大,即 478.8 cm^{-1} (A''), 640.1 cm^{-1} (A'), 640.1 cm^{-1} (A'), 3876.1 cm^{-1} (A'). 它们的红外光谱强度超过 $100 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$. 如果要用红外光谱确定该分子,应主要找这些红外吸收线. 而图 1(e)结构有 5 个红外光谱强度超过

$100 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的简谐振动,即 490.0 cm^{-1} (B_1), 768.8 cm^{-1} (A_1), 799.8 cm^{-1} (B_2), 924.9 cm^{-1} (A_1), 2049.6 cm^{-1} (A_1), 其中 799.8 cm^{-1} (B_2) 的红外光谱强度达到了 $343 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$. 但是 440.2 cm^{-1} (A_1) 振动的红外光谱强度很小,用红外光谱方法应该观察不到该振动. 虽然这个系列分子缺少实验数据,本课题组^[13]对 Al_xO_y ($x = 1-2, y = 1-3$) 系列分子研究表明,用 B3LYP/6-311 + + G(d,p)方法研究该系统还是可靠的.

表 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子可能基态构型的频率

构 型	频 率 ν/cm^{-1}
$(^2A')C_s$	126.5 (A'' [3.2]), 182.5 (A' [58.6]), 307.9 (A'' [74.6]), 322.2 (A' [18.1]), 401.2 (A' [5.8]), 478.8 (A'' [125.6]), 640.1 (A' [131.1]), 665.0 (A' [1.6]), 808.2 (A' [24.8]), 827.6 (A' [25.9]), 1062.7 (A' [13.8]), 3876.1 (A' [132.2])
$(^2B_2)C_{2v}$	130.0 (B_1 [6.8]), 167.8 (B_2 [20.1]), 328.7 (B_1 [40.3]), 440.2 (A_1 [0.013]), 490.0 (B_1 [186.8]), 546.4 (B_2 [37.9]), 655.9 (B_2 [4.3]), 681.2 (A_1 [64.7]), 768.8 (A_1 [175.2]), 799.8 (B_2 [343.1]), 924.9 (A_1 [190.4]), 2049.6 (A_1 [117.0])

注: 频率值后的圆括号内为该振动的对称性, 方括号内为该振动的红外光谱强度值(单位为 $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$).

表 4 列出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子可能基态构型的总能量 E_T 、零点能 E_Z 、定容热容 C_V 、标准熵 S 、原子化能 ΔE_m 、垂直电离能(IP)及垂直电子亲和能(EA). 由原子分子反应静力学可知,该系列分子可能基态的合理离解极限通道非常复杂,但可以知道,图 1(d)的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2A')C_s$ 分子有如下合理离解极限: $2\text{Al}(X^2P_g) + 3\text{O}(X^3P_g) + \text{H}(X^2S_g)$, 图 1(e)的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2B_2)C_{2v}$ 分子有如下合理离解极限: $2\text{Al}(X^2P_g) + 3\text{O}(X^3P_g) + \text{H}(X^2S_g)$, 为考察 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子的稳定性,定义 $\Delta E_m = 2E_{\text{Al}} + 3E_{\text{O}} + E_{\text{H}} - E_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}}$ 为该分子的原子化能. $E_{\text{Al}} =$

-242.3863975a.u. , $E_{\text{O}} = -75.0898795\text{a.u.}$, $E_{\text{H}} = -0.502257\text{a.u.}$ 该分子可能基态的原子化能见表 4. 将所研究分子的几何结构不变,即其键长、键角、二面角都不改变时,其电荷为 +1 价,多重性为中性分子时的多重性加 1 或减 1 时,用优化中性分子相同的方法和基组进行单点能计算得到的能量与该构型的中性分子的能量相减,得到的能量差为其垂直电离能. 优化时与以上方法相同,电荷为 -1 时,得到的能量差为其垂直电子亲和能. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2A')C_s$ 分子垂直电离能和垂直电子亲和能见表 4.

表 4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 系列分子可能基态的能量及热力学性质

电子态	对称性	$E_T/\text{a.u.}$	$E_Z/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_V/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta E_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	IP/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	EA/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$^2A'$	C_s	-711.37591	13.8562	80.4242	328.5843	2182.36	775.252	336.6379
2B_2	C_{2v}	-711.37581	11.4049	78.7160	318.7788	2182.11	1064.949	297.9511

由严格的热力学公式容易导出固体焓 H 和熵 S 与温度 T 的关系,

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

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

熵的绝对值是可以测定的,而焓的绝对值是无法确

定的,根据量子力学和 Debye 的固体量子论,

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

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, k 为玻尔兹曼常数, ν 和 ω 为谐振频率,单位分别为 s^{-1} 和 cm^{-1} . 取 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, Al_2O_3 的 Debye 温度 $\Theta = 980 \text{ K}$,

则可以算出 298 K 时的 $E_{298} = 13.1687 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 可以认为该固体在 298 K 时的焓 $H_{298} = 13.1687 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. 对于 Al_2O_3 , (1) 和 (2) 式中的常数 $a = 109.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, $b = 18.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \text{mol}^{-1}$, $c = 0$, $d = -30.428 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, $A = 43.626 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, $B = 93.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, 从而得到固体 Al_2O_3 不同温度下的 H 和 S , 结果列于表 5. 将该分子和氢分子以及它们用氘、氚代替氢原子分别得到的分子构型用 B3LYP/6-311++G(d,p) 进行构型和频率优化, 改变温度和同位素质量得到它们在温度为 298—1098

K 时的电子振动能量、熵和等容热容, 结果列于表 6—表 8. 根据电子振转近似理论, 将它们的电子振动总能量 E_v 近似作为该气体分子相应固体的焓, 电子总振动熵 S_{EV} 近似当作该固体的熵. 再根据化学反应的熵、焓和吉布斯自由能改变的公式计算得到 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(\text{s}) (X = \text{H}, \text{D}, \text{T})$ 反应的熵、焓和吉布斯自由能改变.

由于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子有两个可能基态, 根据电子振转近似理论, 它们对应两种不同的固体结构, 为

表 5 Al_2O_3 的熵 S 和焓 H 与温度的关系

温 度/K	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$S/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	51.133	77.083	99.956	119.923	137.532	153.275	167.518	180.539	192.551
$H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	13.171	22.188	32.415	43.338	54.738	66.503	78.574	90.912	103.494

表 6 Al_2O_3 及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 可能的较低能量构型的总能量、完全离解能

分 子	$\text{Al}_2\text{O}_3(^3B_2)C_{2v}$	$\text{H}_2(^1\Sigma_g)D_{\infty h}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2A')C_s$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2B_2)C_{2v}$
$E_z/\text{a. u.}$	-710.73703	-1.17957	-711.37591	-711.37581
D_e/eV	18.90091	4.76356	22.61859	22.61599
$D_e/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1823.64243	459.60887	2182.34044	2182.08963

表 7 H_2 , D_2 , T_2 和较低能量 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子的热力学函数值

温 度/K	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$\text{H}_2(^1\Sigma_g)D_{\infty h}$									
$S_{\text{EV}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	130.377	138.797	145.324	150.654	155.163	159.077	162.544	165.667	168.515
$E_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	32.645	34.725	36.806	38.887	40.972	43.0654	45.1714	47.2983	49.4461
$C_v/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	20.800	20.800	20.804	20.821	20.875	20.984	21.152	21.382	21.658
$\text{D}_2(^1\Sigma_g)D_{\infty h}$									
$S_{\text{EV}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	144.775	153.199	159.735	165.090	169.653	173.648	177.227	180.476	183.461
$E_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	24.907	26.988	29.073	31.167	33.289	35.441	37.639	39.888	42.182
$C_v/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	20.800	20.813	20.880	21.055	21.353	21.750	22.215	22.709	23.203
$\text{T}_2(^1\Sigma_g)D_{\infty h}$									
$S_{\text{EV}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	153.174	161.606	168.167	173.576	178.224	182.323	186.007	189.365	192.455
$E_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	21.487	23.572	25.665	27.792	29.965	32.196	34.487	36.840	39.243
$C_v/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	20.804	20.871	21.085	21.478	22.006	22.600	23.207	23.789	24.325
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2A')C_s$									
$S_{\text{EV}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	328.584	355.891	379.081	399.077	416.578	432.103	446.041	458.677	470.236
$E_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.554	82.191	91.720	101.827	112.319	123.088	134.061	145.202	156.482
$C_v/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	80.424	91.494	98.574	103.230	106.449	108.811	110.640	112.127	113.379
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2B_2)C_{2v}$									
$S_{\text{EV}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	318.779	345.775	368.966	389.130	406.894	422.733	437.006	449.976	461.858
$E_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	62.689	71.222	80.751	90.950	101.614	112.621	123.883	135.338	146.952
$C_v/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	78.716	91.025	99.068	104.570	108.513	111.444	113.680	115.423	116.795

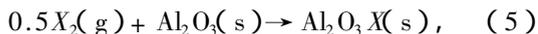
表 8 较低能量 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{D}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{T}$ 分子的热力学函数值

温 度/K	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{D}(^2A')C_s$									
$S_{\text{EV}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	332.377	360.446	384.093	404.411	422.172	437.927	452.078	464.923	476.680
$E_{\text{V}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	65.737	74.634	84.368	94.651	105.311	116.251	127.413	138.746	150.227
$C_{\text{V}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	83.326	93.789	100.433	104.909	108.132	110.590	112.541	114.128	115.443
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{D}(^2B_2)C_{2v}$									
$S_{\text{EV}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	323.175	350.933	374.698	395.334	413.493	429.654	444.186	457.370	469.424
$E_{\text{V}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	58.264	67.056	76.845	87.303	98.222	109.464	120.948	132.604	144.399
$C_{\text{V}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	81.463	93.592	101.660	107.149	110.988	113.747	115.786	117.323	118.512
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{T}(^2A')C_s$									
$S_{\text{EV}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	335.078	363.485	387.354	407.845	425.764	441.666	455.955	468.922	480.787
$E_{\text{V}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	62.463	71.477	81.308	91.683	102.447	113.496	124.771	136.226	147.819
$C_{\text{V}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	84.686	94.831	101.375	105.888	109.192	111.716	113.701	115.288	116.577
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{T}(^2B_2)C_{2v}$									
$S_{\text{EV}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	326.194	354.375	378.470	399.366	417.717	434.025	448.674	461.946	474.071
$E_{\text{V}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	56.438	65.381	75.316	85.913	96.958	108.313	119.889	131.633	143.498
$C_{\text{V}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	82.920	95.070	103.104	108.480	112.173	114.785	116.686	118.110	119.194

表 9 在 298—1098 K 时 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}X_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 反应热力学函数的计算值

温度/K	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$									
$-\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	86.074	87.910	90.064	90.064	94.703	97.162	99.728	102.404	105.196
$\Delta S^0/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	212.262	209.409	206.464	203.828	201.465	199.290	197.251	195.304	193.428
$-\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	149.359	171.285	192.912	214.254	235.353	256.223	276.886	297.344	317.607
$-\lg P_{\text{H}_2}$	52.3233	44.9337	40.4482	37.4126	35.2104	33.5299	32.1997	31.1145	30.2084
$P_{\text{H}_2}/\text{kPa}$	4.813×10^{-51}	1.180×10^{-43}	3.610×10^{-39}	3.918×10^{-36}	6.242×10^{-34}	2.991×10^{-32}	6.398×10^{-31}	7.784×10^{-30}	6.271×10^{-29}
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{D}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{D}$									
$-\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	90.022	91.598	93.549	95.651	97.870	100.187	102.610	105.155	107.819
$\Delta S^0/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	208.856	206.763	204.270	201.944	199.813	197.828	195.946	194.146	192.398
$-\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	152.292	173.920	195.305	216.443	237.368	258.081	278.597	298.940	319.099
$-\lg P_{\text{D}_2}$	53.3507	45.6249	40.9498	37.7948	35.5117	33.7731	32.3987	31.2815	30.3503
$P_{\text{D}_2}/\text{kPa}$	4.519×10^{-52}	2.403×10^{-44}	1.137×10^{-39}	1.625×10^{-36}	3.119×10^{-34}	1.709×10^{-32}	4.046×10^{-31}	5.299×10^{-30}	4.523×10^{-29}
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{T}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{T}$									
$-\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	91.585	93.047	94.906	96.933	99.071	101.319	103.676	106.152	108.757
$\Delta S^0/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	207.358	205.599	203.315	201.134	199.120	197.230	195.434	193.700	192.009
$-\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	153.409	174.905	196.186	217.240	238.085	258.736	279.202	299.491	319.609
$-\lg P_{\text{T}_2}$	53.742	45.8834	41.1346	37.9339	35.6191	33.8588	32.469	31.3392	30.3988
$P_{\text{T}_2}/\text{kPa}$	1.835×10^{-52}	1.325×10^{-44}	7.432×10^{-40}	1.180×10^{-36}	2.436×10^{-34}	1.403×10^{-32}	3.441×10^{-31}	4.640×10^{-30}	4.045×10^{-29}

了计算 X ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 气体的平衡压力, 需要计算三个反应的标准生成焓 ΔH^0 、生成熵 ΔS^0 和吉布斯函数改变 ΔG^0 .



式中 $X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$, 且 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ 表示气态分子可能的

两个基态对应的不同固体结构.

ΔH^0 , ΔS^0 和 ΔG^0 的具体计算方法见文献 [23], 所得结果列于表 9、表 10. 根据公式 $\Delta G = 2.303 \times 0.5 \text{ kT} \times \lg P_{\text{X}_2}$ 计算出 X ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 气的平衡压强 P_{X_2} . 计算得到的平衡压强也列于表 9、表 10.

表 10 在 298—1098 K 时 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{X}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 反应热力学函数的计算值

温度/K	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$									
$-\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	96.687	98.628	100.782	102.962	105.157	107.378	109.655	112.018	114.475
$\Delta S^0/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	202.457	199.294	196.348	193.880	191.781	189.920	188.216	186.604	185.050
$-\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	157.049	177.976	198.592	218.930	239.047	258.960	278.699	298.273	317.685
$-\lg P_{\text{H}_2}$	55.0174	46.689	41.639	38.2291	35.763	33.8881	32.4104	31.2118	30.2158
$P_{\text{H}_2}/\text{kPa}$	9.735×10^{-54}	2.074×10^{-45}	2.327×10^{-40}	5.979×10^{-37}	1.749×10^{-34}	1.311×10^{-32}	3.938×10^{-31}	6.222×10^{-30}	6.165×10^{-29}
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{D}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{D}$									
$-\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	97.244	98.926	100.822	102.749	104.707	106.723	108.824	111.046	113.397
$\Delta S^0/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	199.654	197.251	194.875	192.867	191.134	189.555	188.054	186.593	185.142
$-\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	156.771	177.460	197.897	218.111	238.146	258.014	277.723	297.292	316.708
$-\lg P_{\text{D}_2}$	54.9197	46.5536	41.4934	38.086	35.6281	33.7644	32.297	31.109	30.1229
$P_{\text{D}_2}/\text{kPa}$	1.219×10^{-53}	2.832×10^{-45}	3.253×10^{-40}	8.312×10^{-37}	2.386×10^{-34}	1.743×10^{-32}	5.113×10^{-31}	7.883×10^{-30}	7.635×10^{-29}
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{T}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{T}$									
$-\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	97.359	98.892	100.646	102.451	104.310	106.252	108.307	110.494	112.827
$\Delta S^0/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	198.473	196.489	194.431	192.656	191.073	189.589	188.153	186.725	185.293
$-\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	156.534	177.123	197.501	217.687	237.706	257.570	277.294	296.871	316.304
$-\lg P_{\text{T}_2}$	54.8368	46.4652	41.4102	38.012	35.5623	33.7062	32.2471	31.065	30.0845
$P_{\text{T}_2}/\text{kPa}$	1.475×10^{-53}	3.472×10^{-45}	3.940×10^{-40}	9.856×10^{-37}	2.776×10^{-34}	1.993×10^{-32}	5.736×10^{-31}	8.724×10^{-30}	8.341×10^{-29}

4. $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(\text{s})$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 反应的热力学函数

表 9 给出了反应 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{X}(\text{s})$

($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 在 298—1098 K 时的吸附平衡压力的计算值 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) $\text{X}(\text{s})$ 是指具有 C_s 对称性的气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子的基态构型对应的固体). 该反应的吸附平衡压力与温度的关系见图 2. 平衡压力与温度关系的解析式为

$$\lg P_{\text{H}_2} = -8.84025/T + 2.65411 + 0.74459 \times 10^{-6} T, \quad (6)$$

$$\lg P_{\text{D}_2} = -8.10285/T + 2.70979 + 0.54859 \times 10^{-6} T, \quad (7)$$

$$\lg P_{\text{T}_2} = -6.74677/T + 2.793 + 0.4561 \times 10^{-6} T. \quad (8)$$

从图 2 可以看出, 上述 3 个反应中, 尽管存在氙、氙和氢的排代效应(氙排代氙, 氙排代氢), 但不明显, 这与本课题组研究钛等的氢氙氙排代效应的顺序相反(氢排代氙, 氙排代氙), 还需要进一步的实验支持. 随着温度的增加, 这种排代效应趋于消失.

表 10 给出了反应 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{X}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 在 298—1098 K 时的吸附平衡压力的计算值 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) $\text{X}(\text{s})$ 是指具有 C_{2v} 对称性的气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子基态构型对应的固体), 该系列反应的吸附平衡压力与温度的关系见图 3. 平衡压力与温度关系的解析式为

$$\begin{aligned} \lg P_{\text{H}_2} = & -7.09801/T + 2.79793 \\ & + 0.49547 \times 10^{-6} T, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\lg P_{D_2} = -5.24138/T + 2.92679 + 0.32574 \times 10^{-6} T, \quad (10)$$

$$\lg P_{T_2} = -3.5575/T + 3.09056 + 0.22825 \times 10^{-6} T. \quad (11)$$

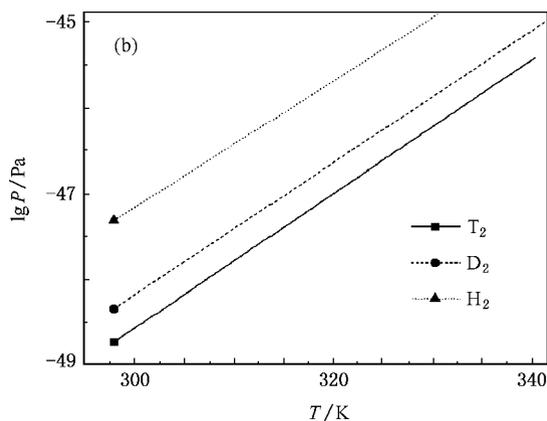
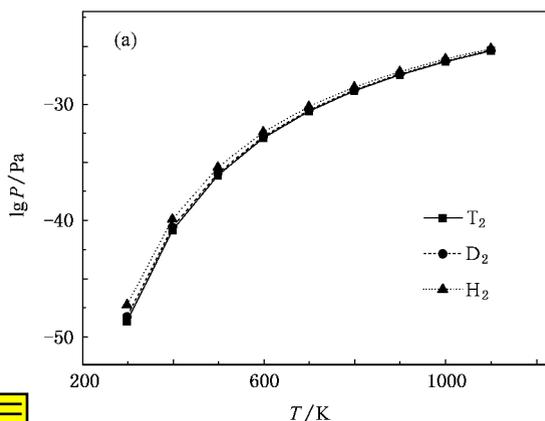


图 2 氢同位素分子平衡压力与温度的关系 (b)为(a)的局部放大

从图 3 可以看出, 尽管该系列反应存在氢氘氚的排代效应(氢排代氘, 氘排代氚), 但是不明显.

这个排代顺序与本课题组研究钛等的氢氘氚排代效应的顺序相同, 但还需要进一步的实验支持.

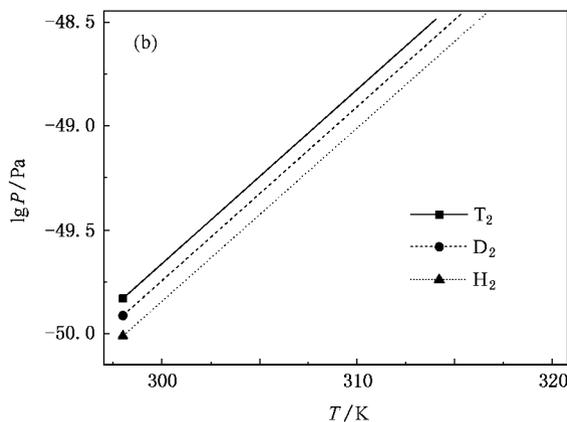
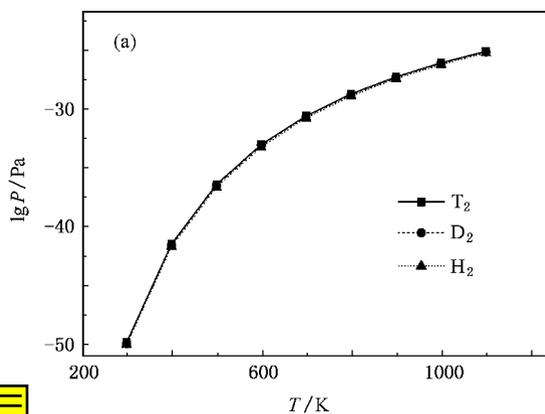


图 3 氢同位素分子平衡压力与温度的关系 (b)为(a)的局部放大

5. 结 论

1) Al_2O_3H 气态分子有两个可能基态, 一个是 C_{2v} 对称性, 另一个是 C_s 对称性, 它们都是平面分子. C_s 对称性的 Al_2O_3H 分子构型是 Al_2O_3 (具有 C_{2v} 对称性的基态构型) 环上氧原子加一个 H 原子得到的构型, 它的能量与 C_{2v} 对称性的 Al_2O_3H 几乎相等. C_{2v} 对称性的 Al_2O_3H 构型是平面的 Al_2O_3 (具有 C_{2v} 对称性的基态构型) 环上 Al 原子加一个 H 原子得到的构型. 它仍具有平面 C_{2v} 对称性, 但该平面 C_{2v} 对称性的 Al_2O_3H 构型比没有加 H 原子也具有该对称性的基态 Al_2O_3 分子的几何参数改变很

小, 两个 Al 原子间的距离几乎没有改变, 说明该构型的 H 原子只与端点上的 Al 原子发生作用.

研究表明: 当 Al_2O_3 吸附氢(氘, 氚)形成 C_{2v} 对称性的气态 Al_2O_3X ($X = H, D, T$) 构型相对应的固体时, 氢气可以排代氘气, 氘气可以排代氚气. 但这种排代效应非常不明显, 这与钛等与氢同位素反应的氢氘氚排代效应的顺序一致. 当 Al_2O_3 吸附氢(氘, 氚)形成 C_s 对称性构型的气态 Al_2O_3X ($X = H, D, T$) 构型相对应固体时, 反应的氢氘氚排代效应的顺序为氚排代氘, 氘排代氢, 这与钛等与氢同位素反应的氢氘氚排代效应的顺序相反. 总之, 这种排代效应非常弱, 随着温度的增加, 该系列反应过程的氢氘氚排代效应趋于消失. 这种排代效应是由于氧原子对氢同位素的吸引所致.

- [1] Linevsky M J , White D , Mann D E 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 542
- [2] Cai M , Carter C C , Miller T A , Bondydey V E 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 73
- [3] Desai S R , Wu H , Rohlfing C M , Wang L S 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 73
- [4] Serebrennikov L V , Osin S B , Maltsev A A 1982 *J. Mol. Struct.* **81** 25
- [5] Sonchlk S M , Andrews L , Cartson K D 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 2004
- [6] Andrews L , Burkholder T R , Yustein J T 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 10182
- [7] Bucher P R , Yetter A , Dryer F L , Parr T P , Hanson-Parr D M , Vicenzi E P 1996 *26th Symposium (International) on Combustion (Pittsburgh :Combustion Institute)* p1899
- [8] Friedman R , MaCek A 1963 *9th Symposium (International) on Combustion (Pittsburgh :Combustion Institute)* p703
- [9] Mao H P , Wang H Y , Ni Y , Xu G L , Ma M Z , Zhu Z H , Tong Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1767 (in Chinese) [毛华平、王红艳、倪羽、徐国亮、马美仲、朱正和、唐永建 2004 物理学报 **53** 1767]
- [10] Mao H P , Wang H Y , Tang Y J , Zhu Z H , Zheng S T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 37 (in Chinese) [毛华平、王红艳、唐永建、朱正和、郑少涛 2004 物理学报 **53** 37]
- [11] Li X X , Jia T Q , Feng D H , Xu Z Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2154 (in Chinese) [李晓溪、贾天卿、冯东海、徐至展 2004 物理学报 **53** 2154]
- [12] Ma C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1952 (in Chinese) [马春兰 2004 物理学报 **53** 1952]
- [13] Cobos C J 2002 *J. Mol. Struct.* **581** 17
- [14] Vacek G , DeLeeuw B J , Schaefer H F III 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8704
- [15] Pilgrim J S , Robbins D L , Duncan M A 1993 *Chem. Phys. Lett.* **202** 203
- [16] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数 (北京 : 科学出版社)]
- [17] Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure VI* (New York : Van Nostrand Reinhold Company)
- [18] Hu Z L 2002 *Material for Stored Hydrogen* (Beijing : Chemical Industry Press) (in Chinese) [胡子龙 2002 储氢材料 (北京 : 化学工业出版社)]
- [19] Alexander O E 1977 *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids* (Englewood Cliffs : Prentice-Hall)
- [20] Christopher J C 2002 *Essentials of Computational Chemistry* (Chichester : John Wiley and Sons)
- [21] Zhu Z H , Liu Y C , Wang H Y , Jiang G , Tan M L , Wu S , Jiang G Q , Luo D L 1998 *J. At. Mol. Phys.* **15** 435 (in Chinese) [朱正和、刘幼成、王红艳、蒋刚、谭明亮、武胜、蒋国强、罗德礼 1998 原子分子物理学报 **15** 435]
- [22] Zhu Z H , Sun Y , Zhong Z K , Zhang L , Wang H Y 2003 *J. At. Mol. Phys.* **20** 525 (in Chinese) [朱正和、孙颖、钟正坤、张莉、王和义 2003 原子与分子物理学报 **20** 525]
- [23] Sheng X H , Zhu Z H , Gao T , Luo S Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3420 (in Chinese) [谌晓洪、朱正和、高涛、罗顺忠 2006 物理学报 **55** 3420]
- [24] Liu H T , Li J M 2005 *Chin. Phys.* **14** 1974
- [25] Sheng X H , Gao T , Luo S Z , Ma M Z , Xie A D , Zhu Z He 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1113 (in Chinese) [谌晓洪、高涛、罗顺忠、马美仲、谢安东、朱正和 2006 物理学报 **55** 1113]
- [26] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* 2003 *Gaussian 03 Revision B03* (Pittsburgh : Gaussian Inc.)

Electron-vibration approximation method for hydrogen isotope compounds $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$)^{*}

Chen Xiao-Hong^{1,2,†} Wang Ling¹⁾ Zhu Zheng-He²⁾ Luo Shun-Zhong³⁾

1) *School of Physics and Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China*

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

3) *Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

(Received 17 November 2006; revised manuscript received 30 January 2007)

Abstract

The geometric configuration, vibration frequency and thermodynamic properties of $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) molecular clusters with lower energy were optimized using B3LYP/6-311 + + G(d,p) method. The changes of entropy, enthalpy and Gibbs free energy of the reactions between Al_2O_3 and hydrogen (deuterium or tritium) gas have been calculated under the solid electron-vibration approximation method using formulae in thermodynamics under temperatures of 298—1098 K. Then the equilibrium pressures of hydrogen (deuterium or tritium) gas in these reactions are obtained. The results show that, the gaseous $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ may have two possible ground states $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) (${}^2A'$) C_s and $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ (2B_2) C_{2v} . Tritium can be displaced by deuterium; deuterium can be displaced by hydrogen in the reactions between Al_2O_3 and X_2 with the production of solid $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ which relates to ground $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ with C_{2v} symmetry. This displacement sequence is the same as that in the reactions between titanium and X_2 . These displacement effects are very weak. But hydrogen can be displaced by deuterium; deuterium can be displaced by tritium in the reactions between Al_2O_3 and X_2 with the production of solid $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ which relates to ground gaseous $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ with C_s symmetry. This displacement sequence is opposite to that in the reactions between titanium and X_2 . In all, these displacement effects are very weak, and they grow still weaker as the temperature increases.

Keywords : $\text{Al}_2\text{O}_3 X$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) molecular cluster, thermodynamic function, hydrogen isotope effect, change of Gibbs free energy

PACC : 3640, 0570, 3120A, 3520G

^{*} Project supported by the Major Program of the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2003Z0501), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022) and the Talents Fostering Foundation of Xihua University, China (Grant No. R0723314).

[†] E-mail : shengxiaohongb@163.com