

氢氧化铝的同位素效应研究

任桂明 郑圆圆 王丁 王林 湛晓洪 王玲 马敏 刘华兵

Isotope effect of trihydride aluminum oxide

Ren Gui-Ming Zheng Yuan-Yuan Wang Ding Wang Lin Chen Xiao-Hong Wang Ling Ma Min
Liu Hua-Bing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 233104 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.233104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.233104>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[ComAln\(m+n = 6\) 团簇的结构和磁性理论研究](#)

秦健萍, 梁瑞瑞, 吕瑾, 武海顺

2014, 63(13): 133102. 全文: [PDF](#) (5656KB)

[强外电场作用下BN分子的结构与激发特性](#)

曹欣伟, 任杨, 刘慧, 李姝丽

2014, 63(4): 043101. 全文: [PDF](#) (276KB)

[不同覆盖度下丙硫醇在Au\(111\)面吸附的理论研究](#)

冉润欣, 范晓丽, 杨永良, 方小亮

2013, 62(22): 223101. 全文: [PDF](#) (4424KB)

[缓蚀剂在铜表面吸附行为的研究](#)

刘娜娜, 孙建林, 夏垒, 曾颖峰

2013, 62(20): 203102. 全文: [PDF](#) (5339KB)

[第一性原理研究Eu/N共掺杂锐钛矿TiO₂光催化剂的电子和光学性质](#)

刘芳, 姜振益

2013, 62(19): 193103. 全文: [PDF](#) (2723KB)

氢氧化铝的同位素效应研究*

任桂明¹⁾ 郑圆圆¹⁾ 王丁¹⁾ 王林¹⁾ 谌晓洪^{1)2)†} 王玲¹⁾²⁾
马敏¹⁾ 刘华兵¹⁾

1) (西华大学物理与化学学院, 成都 610039)

2) (西华大学先进计算中心, 成都 610039)

(2014年5月9日收到; 2014年8月4日收到修改稿)

在B3LYP/6-311++G(d, p)水平上预测了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的较低能量构型. 其基态构型具有 C_s 对称性, 电子态为 $^1A'$. 通过研究 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ 和 M_2 ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$)的能量 E 、定容热容 C_V 和熵 S , 用电子振动近似讨论了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 M_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ 反应的氢同位素效应, 得到了 Al_2O_3 氢化的热力学函数 ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 , 及平衡压力与温度的关系. 研究表明, 氧化物 Al_2O_3 吸附氢(氘, 氚)反应的同位素排代效应顺序为氚排代氘, 氘排代氢, 与钛等金属的同位素排代顺序相反. 但排代效应都非常弱, 且随着温度的增加趋于消失.

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$), 热力学函数, 同位素排代效应, 吉布斯自由能改变

PACS: 31.15.E-, 31.15.V-, 31.10.+z, 46.65.+g

DOI: 10.7498/aps.63.233104

1 引言

铝是重要的工业原料, 其氧化物 Al_2O_3 因具有低电导率和高热导率而成为高温共烧陶瓷有价值的原料之一^[1]. Al_2O_3 固体有多种晶型, 常见的有 γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 , ξ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , ρ - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 晶型和无定形相, 结构比较复杂. α - Al_2O_3 又叫刚玉, 根据其杂质不同呈不同颜色, 分别被称为红宝石、蓝宝石等; 作为Pt等催化剂的衬底, γ - Al_2O_3 等多种晶型在化学反应中被广泛应用^[2-7]. 铝的氢化物是火箭推进技术中常用的材料^[8]. 由于铝化物具有如此广泛的应用, 已经对铝化合物的光谱、动量、能量、气态分子光谱和几何构型等性质进行了大量的实验和理论研究^[9-14]. Cobos^[9]用B3LYP/6-311++G(3df, 2p), B3LYP/6-311G(d), CBS-Q, G2, CCSD(T)/TZ(2df, 2pd)和CBS-RAD等理论方法分析了AlH, AlOH, OAlH和OAlOH的性质, 并得到了其一价阳离子的形成热; Friedman

和MaCek^[15]用CCSD(T)/TZ(2df, 2pd)等方法对AlOH和HAIO两个异构体的结构、相互转换能等性质进行了讨论; Desai等^[11]观测了AlOH分子, 得到其基态的电子光谱; 铝参与的一些能迅速释放出较多的热能和发出不同光的燃烧、焰火化学反应等也得到了广泛研究^[15,16]. 虽然已有许多关于 Al_2O_3 分子的研究报道, 但对 Al_2O_3 氢化后的产物却少有研究, 对 Al_2O_3 分子与氢(氘, 氚)气反应生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$)分子的热力学函数的理论和实验研究也未见文献报道.

本文讨论了 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{3}{2}M_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3(\text{s})$ 反应中 M_2 气即氢及其同位素气体的 P - T 关系, 其中 P 为气体平衡时的压力, T 为温度. $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{3}{2}M_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3(\text{s})$ 为多相反应, 采用电子振动近似计算熵和焓, 相应分子的结构和性质都用全电子计算, 讨论了 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{3}{2}M_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3(\text{s})$ 反应过程中的 ΔH^0 , ΔS^0 和 ΔG^0 以及它们与温度的关系. 研究表明, 氧化铝分子吸附氢及其同位素(氘、氚)得到

* 四川省教育厅重点项目 (批准号: 14ZA0113) 和西华大学研究生创新基金 (批准号: ycyj2014129) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shengxiaohongb@163.com

的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子具 C_s 对称性, 电子态为 $^1A'$, 并且同位素氢氘氚排代顺序为氚排代氘, 氘排代氢. 本文结果与本课题组之前对钛等金属 [17,18] 的氢同位素排代顺序正好相反, 但这种排代效应十分微弱, 随温度的增加而逐渐减小, 直至消失.

2 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 反应时热力学函数的变化, 进而计算氢同位素的吸附平衡压力, 需要先计算 M_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 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 , 则其他量都可以由热力学关系导出.

为了计算 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的热力学函数, 首先需确定 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的基态结构. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的基态几何构型与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 相同, 热力学函数和能量不同, 所以本文首先确定 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 的基态几何构型. 根据文献 [18—20] 的报道, Gaussian03 程序包 [21] 的 B3LYP 方法对分子几何构型的预测是合理的, 由于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的几何构型缺少实验数据, 所以本文用该方法对其基态构型进行了预测.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 各种异构体的多重性为 2, 4, 6 时, 在 B3LYP6-311++G(d, p) 基组水平下, 对其结构进行了优化, 得到了合理的较低能量构型, 本文仅讨论无虚频的稳定构型. 该方法预测 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 有能量较低稳定构型 11 个. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 异构体的能量及 Al—Al 键长如表 1 所列. 图 1 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 较低能量构型的几何构型. 其中二重态 9 个和四重态 2 个, 六重态

能量太高, 本文不予讨论. 图 1 中标注 D 为二重态和 Q 为四重态. 由表 1 可知, 最低能量构型为 D-1 (C_s), 定义最低能量构型为基态构型, 所以该构型是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的基态构型. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的基态构型不是平面分子, 一个氢原子不在其他 7 个原子所在的平面内, 其中一个 Al 原子以 sp^2 杂化轨道与三个 O 原子构成共价键, 另外一个 Al 原子以一个 sp^2 杂化轨道与 O 原子成键, 一个 sp^2 杂化轨道与氢原子成键, 还有一个杂化电子未成键, 两个 Al 原子间有一个 O 原子. 构型 D-2 能量仅高于 D-1, 是一个立体分子, 没有对称性, 两个 Al 原子间距为 2.383 Å, 它们是成键的, 两个 Al 原子在三个 O 原子构成的平面两边, 基本对称; 两个氢原子与三个 O 原子中的两个结合, 另外一个氢原子与 Al 原子结合; 这两个 Al 原子和三个 O 原子的结合类似于红宝石结构中的 Al_2O_3 分子. D-2 的能量只比基态能量高 3.9 kcal·mol⁻¹. 能量第三低的为 D-3, 具有 C_s 对称性, 其能量比基态结构的能量高 7.4 kcal·mol⁻¹, 两个 Al 原子, 两个 O 原子和两个 H 原子在一个平面内; 另外一个 O 和 H 原子不在该平面内; 两个 Al 原子的距离为 3.020 Å, 它们之间没有键结合. 能量第四低的为 D-4, 对称性为 C_{3h} , 其能量比基态能量高 12.4 kcal·mol⁻¹, 为立体构型, 与 D-2 构型相似, 只是三个 H 原子都分别与一个 O 原子结合. 能量第五低的为 D-5, 具有 C_s 对称性. 与 D-2 情况类似, 只是只有一个 H 原子与 O 原子结合, 另外两个 H 原子分别与两个 Al 原子结合. 其他异构体比基态能量高 30 kcal·mol⁻¹ 以上, 本文不详细讨论. 虽然对四重态和六重态都进行了研究, 但能量比基态能量高得太多, 不够稳定. D-6, D-7, Q-1 和 Q-2 都具有较高的能量.

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的较低能量稳定构型总能量 E_T 、相对能量 ΔE 、Al—Al 键长和总自旋量子数 S 平方的平均值 (S^2)

	D-1 ($C_s, ^2A'$)	D-2 ($C_1, ^2A$)	D-3 ($C_s, ^2A'$)	D-4 ($C_{3h}, ^2A''$)	D-5 ($C_s, ^2A'$)	D-6 ($C_1, ^2A$)
$-E_T/\text{a.u.}$	712.64610	712.63990	712.63434	712.62638	712.60944	712.59299
$\Delta E/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	3.9	7.4	12.4	23.0	33.3
Al—Al 键长/Å	3.397	2.383	3.020	2.637	2.411	3.398
$\langle S^2 \rangle$	0.75	0.75	0.75	0.76	0.76	0.75
	D-7 ($C_1, ^2A$)	D-8 ($C_1, ^2A$)	D-9 ($C_s, ^2A'$)	Q-1 ($C_1, ^4A$)	Q-2 ($C_1, ^4A$)	
$-E_T/\text{a.u.}$	712.59250	712.58965	712.58693	712.47867	712.45984	
$\Delta E/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	33.6	35.4	37.1	105.1	116.9	
Al—Al 键长/Å	2.421	2.671	2.923	2.818	2.797	
$\langle S^2 \rangle$	0.76	0.75	0.75	3.76	3.76	

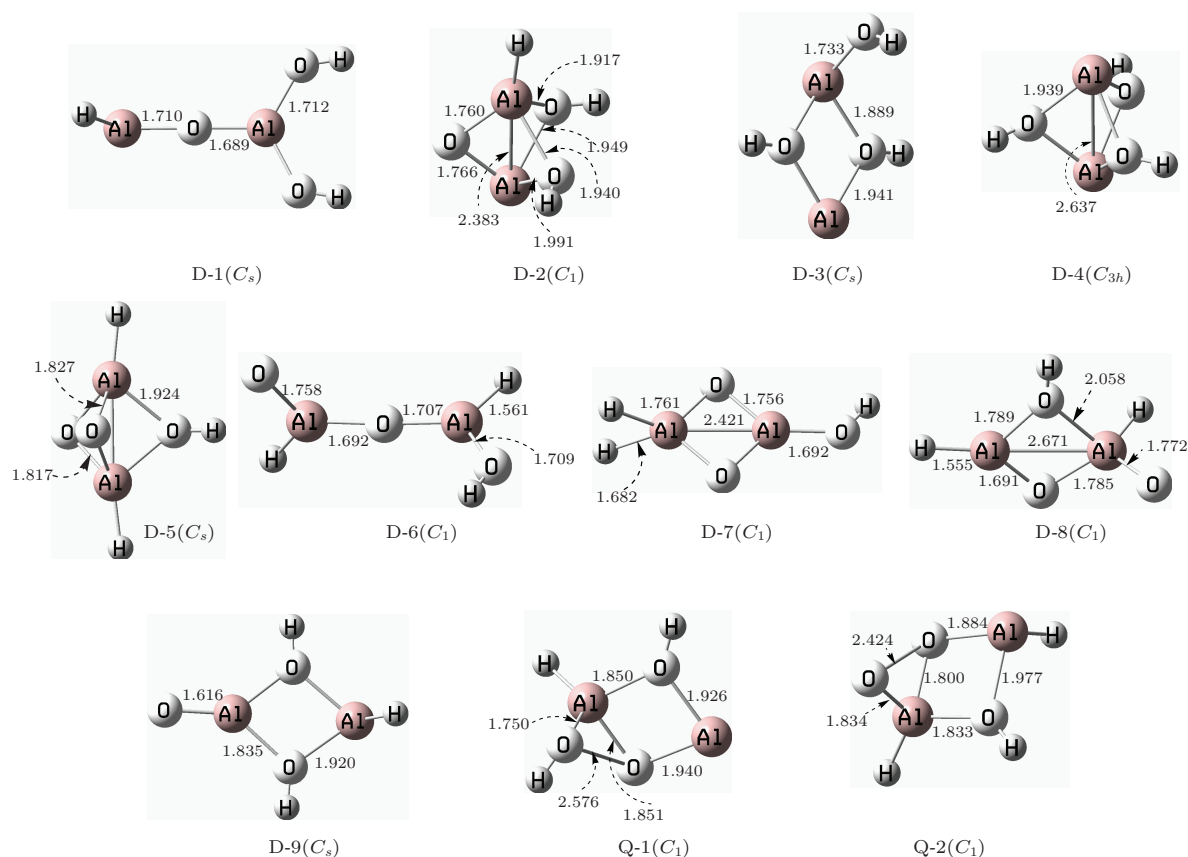


图1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的稳定几何构型

图1所示的D-1构型为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子基态的几何结构. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的基态几何结构不是平面分子, 该分子为两个Al原子都与中间的一个O原子成键, 其中一个Al原子再与另外两个O原子成键, 这两个最外边的O原子再分别与一个H原子成键. 另外一个H原子不在这7个原子所在的平面内, 与另外一个Al原子成键.

本文在B3LYP/6-311++G(d, p)水平上预测了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的基态构型, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$

基态构型的谐振频率 ν 及红外谱强度 I 如表2所列. D-1构型的简谐振动有5个振动的强度较强, 分别为 353 cm^{-1} (A'), 551 cm^{-1} (A''), 584 cm^{-1} (A'), 895 cm^{-1} (A'), 1091 cm^{-1} (A'), 1763 cm^{-1} (A') 和 3955 cm^{-1} (A'), 强度都超过 $100\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$. 用红外谱表征 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子时, 应关注这些谱线. 虽然缺少 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}_3$ ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子的实验数据, 但本课题组^[15]对铝氧化物分子的研究可以看出在B3LYP/6-311++G(d, p)水平下研究该系统是可靠的.

表2 基态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的谐振频率和红外谱强度

分子结构	红外频率/ cm^{-1}	$I/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	电子态	红外频率/ cm^{-1}	$I/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	电子态
D-1 ($C_s, {}^2A'$)	67	4	A''	551	337	A''
	91	5	A''	584	127	A'
	100	3	A'	612	2	A'
	221	40	A'	812	37	A'
	280	16	A''	895	165	A''
	286	0	A''	1091	609	A'
	304	71	A'	1763	204	A'
	353	264	A'	3952	34	A''
	484	6	A'	3955	132	A'

表3 基态 Al₂O₃H₃ 分子的能量和热力学性质

E_T /a.u.	E_Z /kJ·mol ⁻¹	C_V /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	S /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔE_m /kJ·mol ⁻¹	IP /kJ·mol ⁻¹	EA /kJ·mol ⁻¹
-712.64610	98.10	109.79	377.69	2879.89	751.99	79.28

表3列出了 Al₂O₃H₃ 最低能量构型的总能量 E_T , 定容热容 C_V 、零点能 E_Z , 标准熵 S 、电离能(IP)、原子化能 ΔE_m 和电子亲和能(EA). 由分子离解通道理论可知, 铝氧化物氢化的合理的离解极限的通道较为复杂, 而图1所示的 D-1 构型的 Al₂O₃H₃(²A') C_s 分子的离解通道: 2·Al(X²P_g) + 3·O(X³P_g) + 3·H(X²S_g) 是合理的离解通道之一. 定义该分子的原子化能

$$\Delta E_m = 2 \cdot E_{Al} + 3 \cdot E_O + 3 \cdot E_H - E_{Al_2O_3H_3},$$

而 $E_{Al} = -242.386$ a.u., $E_O = -75.090$ a.u., $E_H = -0.502$ a.u., 表3列出了其可能的最低能量构型的原子化能. 垂直电离能为: 认为被讨论分子的几何构型不变, 即不改变其键长、键角、二面角时, 失去1个电子为+1价, 多重态比其中性分子多重态加1或减1, 采用相同方法及基组得到的单点能与其中性分子平衡能量的能量差. 垂直电子亲和能是得到一个电子为-1价时, 采用相同方法计算得到的能量差. 氢氧化铝 Al₂O₃H₃(²A') C_s 的电离能及垂电子亲和能如表3所列.

H 和 S 与温度 T 的关系如下:

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

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

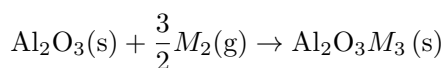
而熵 S 的绝对值可以用实验确定, (1) 式中焓 H 的绝对值没有确定值, 由 Debye 固体量子论可知,

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

其中, N 为阿伏伽德罗常数. 而 Debye 温度为

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

其中, h 和 \hbar 是普朗克常数; k 是玻尔兹曼常数, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹; v (s⁻¹) 以及 ω (cm⁻¹) 是 Debye 温度对应的谐振频率. Al₂O₃ 固体的 Debye 温度 $\Theta = 980$ K, 那么 298 K 时的 $E_{298} = 3.1459$ kcal·mol⁻¹. 因此可以认为 Al₂O₃ 在 298 K 时的焓 $H_{298} = 3.1459$ kcal·mol⁻¹. 对于 Al₂O₃, (1) 和 (2) 式中的常数 $a = 26.12$ cal·K⁻¹·mol⁻¹, $b = 4.38$ cal·K⁻²·mol⁻¹, $c = 0$, $d = -7.269$ cal·K⁻¹·mol⁻¹, $A = 10.422$ kcal·K⁻¹·mol⁻¹, $B = 22.26$ cal·K⁻¹·mol⁻¹, 进而可以得到 Al₂O₃ 在不同温度下的 H 和 S , 结果如表4所列. 用 Al₂O₃ 与氢分子及氢同位素 D, T 代替氢原子计算得到相应的构型, 在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平下进行结构优化和频率计算, 再计算 $T = 298, 398, 498, 598, 698, 798, 898, 1098$ K 时相应构型的电子振动能量、熵及热容等, 具体计算结果如表5和表6所列. 由电子振-转近似, 将其电子振动总能量作为近似的固体焓, 电子总振动熵作为近似的固体熵. 再由化学反应的熵、焓及吉布斯自由能改变关系计算得到



($M = H, D, T$) 的反应熵、焓及吉布斯自由能改变.

表4 Al₂O₃ 的熵 S 和焓 H 与温度的关系

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

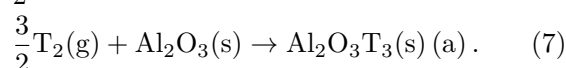
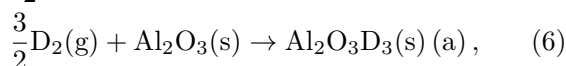
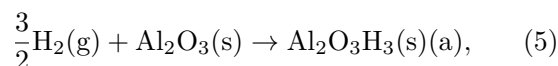
表5 基态 H₂, Al₂O₃ 和 Al₂O₃H₃ 的总能量和原子化能

	Al ₂ O ₃ (³ B ₂) C _{2v}	H ₂ (¹ Σ _g) D _{∞h}	Al ₂ O ₃ H ₃ (¹ A') C _s
E _T /a.u.	-710.73703	-1.17957	-712.64610
ΔE _m /eV	18.90091	4.76356	29.84806
ΔE _m /kJ·mol ⁻¹	1823.64243	459.60887	2879.89

表6 基态 M₂ 和 Al₂O₃M₃(M = H, D, T) 分子的热力学函数值 (S_{EV} 为振动熵、E_V 为振动能、C_V 为定容热容)

		温度/K								
		298	398	498	598	698	798	898	998	1098
H ₂ (¹ Σ _g) D _{∞h}	S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	130.377	138.797	145.324	150.654	155.163	159.077	162.544	165.667	168.515
	E _V /kJ·mol ⁻¹	32.645	34.725	36.806	38.887	40.972	43.0654	45.1714	47.2983	49.4461
	C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	20.800	20.800	20.804	20.821	20.875	20.984	21.152	21.382	21.658
D ₂ (¹ Σ _g) D _{∞h}	S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	144.775	153.199	159.735	165.090	169.653	173.648	177.227	180.476	183.461
	E _V /kJ·mol ⁻¹	24.907	26.988	29.073	31.167	33.289	35.441	37.639	39.888	42.182
	C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	20.800	20.813	20.880	21.055	21.353	21.750	22.215	22.709	23.203
T ₂ (¹ Σ _g) D _{∞h}	S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	153.174	161.606	168.167	173.576	178.224	182.323	186.007	189.365	192.455
	E _V /kJ·mol ⁻¹	21.487	23.572	25.665	27.792	29.965	32.196	34.487	36.840	39.243
	C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	20.804	20.871	21.085	21.478	22.006	22.600	23.207	23.789	24.325
Al ₂ O ₃ H ₃ (² A')C _s	S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	377.694	413.718	444.073	470.194	493.068	513.406	531.715	548.368	563.643
	E _V /kJ·mol ⁻¹	119.654	131.307	144.034	157.486	171.452	185.816	200.493	215.434	230.605
	C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	109.788	122.700	131.319	137.357	141.821	145.310	148.168	150.603	152.733
Al ₂ O ₃ D ₃ (² A')C _s	S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	392.070	429.722	461.186	488.143	511.724	532.686	551.564	568.740	584.496
	E _V /kJ·mol ⁻¹	101.491	113.704	126.922	140.833	155.260	170.088	185.247	200.686	216.355
	C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	115.926	127.892	136.030	141.900	146.411	150.042	153.059	155.607	157.775
Al ₂ O ₃ T ₃ (² A')C _s	S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	401.476	440.002	472.043	499.478	523.469	544.803	564.012	581.480	597.496
	E _V /kJ·mol ⁻¹	93.847	106.357	119.834	134.005	148.695	163.799	179.243	194.958	210.899
	C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	118.897	130.537	138.587	144.524	149.139	152.842	155.867	158.364	160.436

为计算 M₂(M = H, D, T) 平衡压力, 得计算下面六反应的标准生成焓 ΔH⁰, 熵 ΔS⁰ 及吉布斯自由能改变 ΔG⁰:



ΔH⁰, ΔS⁰ 和 ΔG⁰ 的计算参见文献 [20], 具体计算结果如表 7 所列. 由 ΔG⁰ = 2.303 × 1.5 × kT × lg P_{M₂} (P_{M₂} 为 M₂ 气 (M = H, D, T) 的平衡压强) 可得出 M₂ 气 (M = H, D, T) 的平衡压强. 平衡压强计算结果如表 7 所列.

3 Al₂O₃(s) + (3/2)M₂(g) → Al₂O₃M₃(s) (a) (M = H, D, T) 反应的热力学函数

表 7 列出了反应 Al₂O₃(s) + $\frac{3}{2}$ M₂(g) → Al₂O₃M₃(s) (M = H, D, T) 在 298—1098 K 时的吸附平衡压力, 该吸附平衡压力与温度的关系见图 2, 其解析表示为

$$\lg P_{H_2} = -7.19058/T + 3.10843 - 0.12931 \times 10^{-6}T, \quad (8)$$

$$\lg P_{D_2} = -6.00906/T + 3.19069$$

$$-0.09678 \times 10^{-6}T, \quad (9)$$

$$\lg P_{T_2} = -3.56581/T + 3.41319$$

$$-0.01229 \times 10^{-6}T. \quad (10)$$

从图 2 可以看出, 这三个反应中, 氘和氚的排代效应不明显, 但略有氘和氚的排代, 而氚可以排代氢,

这与钛等金属的氢氘氚排代效应的顺序相反 [17,18], 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. 在表 7 中, ΔH^0 的单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS^0 的单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ΔG^0 的单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 图 2 (b) 为图 2 (a) 在温度较低时的局部放大图.

表 7 $\text{Al}_2\text{O}_3+3/2M_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3M_3$ ($M = \text{H, D, T}$) 反应的热力学函数在温度 $T = 298.15\text{--}1098.15 \text{ K}$ 的计算值 ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)

	T/K								
	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15	998.15	1098.15
$\text{Al}_2\text{O}_3+3/2\text{H}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$									
$-\Delta H^0$	313.035	314.766	316.635	318.474	320.283	322.071	323.871	325.706	327.586
ΔS^0	130.996	128.440	126.131	124.290	122.792	121.516	120.381	119.329	118.320
$-\Delta G^0$	273.998	263.647	253.822	244.149	234.575	225.102	215.769	206.616	197.671
$-\lg P_{\text{H}_2}$	32.014	23.065	17.746	14.215	11.701	9.822	8.366	7.208	6.268
P_{H_2}	9.688	8.6188	1.7941	6.0900	1.9898	1.5081	4.3053	6.1889	5.39226
/atm	$\times 10^{-33}$	$\times 10^{-24}$	$\times 10^{-18}$	$\times 10^{-15}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-10}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-7}$
$\text{Al}_2\text{O}_3+3/2\text{D}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3\text{D}_3$									
$-\Delta H^0$	315.875	315.800	315.937	316.090	316.246	316.411	316.620	316.892	317.246
ΔS^0	123.775	122.841	121.628	120.585	119.713	118.939	118.206	117.487	116.754
$-\Delta G^0$	278.990	266.910	255.366	243.980	232.686	221.497	210.471	199.640	189.051
$-\lg P_{\text{D}_2}$	32.597	23.350	17.854	14.206	11.607	9.664	8.161	6.965	5.995
P_{D_2}	2.5295	4.4673	1.3991	6.2296	2.4717	2.1662	6.9090	1.0839	1.0118
/atm	$\times 10^{-33}$	$\times 10^{-24}$	$\times 10^{-18}$	$\times 10^{-15}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-10}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-7}$
$\text{Al}_2\text{O}_3+3/2\text{T}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3\text{T}_3$									
$-\Delta H^0$	318.389	318.023	317.913	317.855	317.825	317.832	317.896	318.048	318.294
ΔS^0	120.582	120.510	119.837	119.191	118.601	118.044	117.484	116.894	116.263
$-\Delta G^0$	282.455	270.060	258.234	246.579	235.041	223.634	212.396	201.389	190.638
$-\lg P_{\text{T}_2}$	33.002	23.626	18.055	14.357	11.724	9.758	8.235	7.026	6.045
P_{T_2}	9.9575	2.3682	8.8175	4.3967	1.8859	1.7478	5.8184	9.4186	9.0115
/atm	$\times 10^{-34}$	$\times 10^{-24}$	$\times 10^{-19}$	$\times 10^{-15}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-10}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-7}$

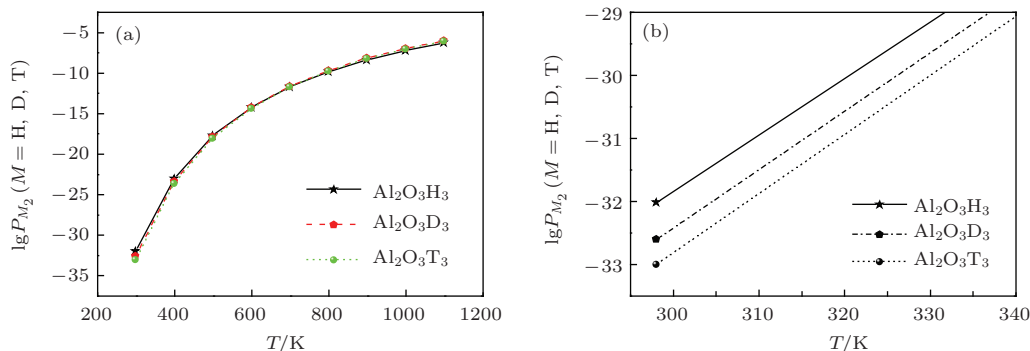


图 2 (网刊彩色) $\text{Al}_2\text{O}_3+3/2M_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3M_3$ ($M = \text{H, D, T}$) 反应的氢平衡压力与温度的关系 (a) 原图; (b) 低温下的局部放大图

4 结 论

本文研究了铝氧化物的氢化物的较低能量稳定构型,并讨论了该氢化过程中的同位素效应和氧化铝的氢化物的自旋极化效应. 研究表明: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 气态分子的基态为具有 C_s 对称性的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3(^2A')$, 它除一个 O 原子外, 其他原子近似在一个平面内, 该分子中两个 Al 原子都与中间一个 O 原子成键, 其中一个 Al 原子再与另外两个 O 原子成键, 这两个最外边的 O 原子再分别与一个 H 原子成键; 2) 氧化铝氢化过程的同位素排代效应为氘排代氧, 氘排代氢, 它与钛等金属的氢化过程的同位素排代效应顺序相反, 但这种同位素排代效应非常弱, 且随着温度的增加, 逐渐减小直至消失.

参考文献

- [1] Arcaro S, Cesconeto F R, Raupp-Pereira F, Novaes de Oliveira A P 2014 *Ceram. Int.* **40** 5269
- [2] Dudák M, Nováka V, Kočí P, Marek M, Blanco-García P, Jones G 2014 *Appl. Catal. B: Environ.* **150–151** 446
- [3] Estifae P, Haghghi M, Mohammadi N, Rahmani F 2014 *Ultra. Sono. Chem.* **21** 1155
- [4] Nie Y L, Hu C, Li N N, Yang L, Qu J H 2014 *Appl. Catal. B: Environ.* **147** 287
- [5] Hong Y K, Lee D W, Eom H J, Lee K Y 2014 *Appl. Catal. B: Environ.* **150–151** 438
- [6] Chu Y Q, Zhang M H, Huo Z L, Liu M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 088501
- [7] Yang Z, Yang J Z, Huang Y, Zhang K, Hao Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 077305
- [8] DeLuca L T, Galfetti L, Severini F, Rossettini L, Medab L, Marrab G, D'Andrea B, Weiser V, Calabro M, Vorozhtsov A B, Glazunov A A, Pavlovets G J 2007 *Aero. Sci. Technol.* **11** 18
- [9] Cobos C J 2002 *J. Mol. Struct.* **581** 17
- [10] Cai M, Carter C C, Miller T A, Bondydey V E 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 73
- [11] Desai S R, Wu H, Rohlfing C M, Wang L S 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 1309
- [12] Serebrennikov L V, Osin S B, Maltsev A A 1982 *J. Mol. Struct.* **81** 25
- [13] Sonchik S M, Andrews L, Cartson K D 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 2004
- [14] Andrews L, Burkholder T R, Yustein J T 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 10182
- [15] Friedman R, MaCek A 1963 *9th Symposium (International) on Combustion* (Pittsburgh: Combustion Institute) p703
- [16] Bucher P, Yetter R A, Dryer F L, Parr T P, Hanson-Parr D M, Vicenzi E P 1996 *26th Symposium (International) on Combustion* (Pittsburgh: Combustion Institute) p1899
- [17] Zhu Z H, Liu Y C, Wang H Y, Jiang G, Tan M L, Wu R, Jiang G Q, Luo D L 1998 *Chin. J. Atom. 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]
- [18] Zhu Z H, Sun Y, Zhong Z K, Zhang L, Wang H Y 2003 *Chin. J. Atom. 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]
- [19] Chen 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]
- [20] Chen X H, Gao T, Luo S Z, Ma M Z, Xie A D, Zhu Z H 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]
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Montgomery J A 2003 *Gaussian 03 (Revision B. 03)* (Wallingford: Gaussian Inc.)

Isotope effect of trihydride aluminum oxide*

Ren Gui-Ming¹⁾ Zheng Yuan-Yuan¹⁾ Wang Ding¹⁾ Wang Lin¹⁾ Chen Xiao-Hong^{1)2)†}
Wang Ling¹⁾²⁾ Ma Min¹⁾ Liu Hua-Bing¹⁾

1) (School of Physics-Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China)

2) (Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(Received 9 May 2014; revised manuscript received 4 August 2014)

Abstract

The lower energy structures of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ molecular clusters are optimized through DFT/B3LYP connected with 6-311g++(d, p) all electrons basis set. It is found that the ground state configuration of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ has $^1\text{A}'$ electronic state and C_s symmetry. Based on the research on energy, heat capacity at constant volume, entropy of Al_2O_3M_3 and M_2 ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$), the hydrogen isotope effects of reactions between Al_2O_3 and hydrogen (deuterium or tritium) gas are studied by means of the solid electron-vibration approximation. In addition, the changes of enthalpy, entropy and Gibbs free energy, and the relation between equilibrium pressures and temperatures are presented. The investigation suggests that hydrogen can be replaced by deuterium, and deuterium can be replaced by tritium in the reactions between Al_2O_3 and M_2 with the productions of solid Al_2O_3M_3 ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$). This replacement sequence is opposite to the metallic isotope effect e. g. for titanium, however these replacement effects are very weak, and they are weaker and weaker as the temperature increases.

Keywords: Al_2O_3M_3 ($M = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) molecular cluster, thermodynamic function, isotope displacement effect, change of Gibbs free energy

PACS: 31.15.E-, 31.15.V-, 31.10.+z, 46.65.+g

DOI: 10.7498/aps.63.233104

* Project supported by the Key Fund Project of Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 14ZA0113) and the Innovation Fund of Postgraduate of Xihua University, China (Grant No. ycj2014129).

† Corresponding author. E-mail: shengxiaohongb@163.com