

AlH_n ($n = 1-3$) 的分子结构和 AlH_3 热力学稳定性^{*}

谌晓洪^{1)†} 朱正和²⁾ 高 涛²⁾ 罗顺忠³⁾

1) (西华大学物理实验中心, 成都 610039)

2) (四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

3) (中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2005 年 11 月 28 日收到, 2006 年 1 月 22 日收到修改稿)

在 gaussian03 基础上, 分别用 b3lyp 和 qcisd 方法, 在 6-311++g** 基组水平上研究了 AlH_n ($n = 1-3$) 分子及其一价阴阳离子的几何结构和谐振频率, 计算了它们中性分子的离解能, 第一垂直电离能, 电子亲和能, 并与可能得到的实验值及文献上的理论计算值进行了比较. 发现 qcisd 方法得到的数据更接近实验值. 计算发现对 AlH , AlH_2 和 AlH_3 分子及其 1 价阳离子的 Al—H 键长, 随着 H 原子数的增多, 键长越短, 同分子的阳离子比中性分子的 Al—H 键长短, 也就是说 H 原子数越多, Al 原子对 H 原子吸引越强, 电子云越向 Al 原子靠近. 失去一个电子的阳离子比中性原子的电子云更靠近 Al 原子. 但它们得到一个电子的阴离子, 却没有这个规律. 计算表明在低温下, AlH_3 的平衡压力高于 NiH 的平衡压力, 但是 AlH_3 的平衡压力仍然相当低, 同时, AlH_3 的 $D_e = 9.3705\text{eV}$, 在 298.15K 时的 $\Delta G^0 = -163.373\text{kJ}$, 因此, AlH_3 在热力学上应是比较稳定的. 问题在于 AlH_3 易于部分离解出氢气, 导致发生化学变质. 可否储存在含一定氢(在爆炸极限之外)的气氛中而保持较稳.

关键词: AlH_3 分子, 平衡几何结构, 垂直电离能, 垂直电子亲和能

PACC: 3640, 3640B, 0570, 3520G

1. 引言

铝氢化物是一种白色到灰色粉末, 它们可附着于塑料、金属、纤维、纺织品上, 易燃, 易爆, 易腐蚀, 对人体健康有较大危害^[1]. $\alpha\text{-AlH}_3$ 和斜方 AlH_3 是高级固体推进燃料的成分之一^[2,3], 铝, 铝氢化物和铝氢氧化物的反应在火焰, 燃烧反应中可能扮演重要角色^[4]. 目前 $\alpha\text{-AlH}_3$ 和斜方 AlH_3 作为重要的固体推进燃料正受到人们的重视^[2,3]. 因为, BeH_2 和 AlH_3 的放热量高, 产生气体体积大, 分别可使比冲增加 25s 和 15s. 但是, 比较难以制造, 在储存过程中因为氢含量减少而发生化学变质. 所以很有必要理论研究 AlH_3 的分子结构, 热力学和动力学的稳定性.

尽管, Huber^[5], Kurth^[6], Gurvich^[7] 等人测量了 AlH 分子的 0K 和 298.15K 的形成焓, 熵, 等压热容, 振动频率, 零点能, 转动常数, 键长; AlH_2 分子除

测量了以上数据外, 还测量了它的转动惯量积和几何参数; AlH_3 分子的熵, 综合热容, 等压热容, 振动频率, 零点能的实验数据, 它的几何结构参数无实验值. 理论上, Swichart 和 Catoire^[8] 在 B3lyp/6-311+g(3df, 2p), B3lyp/6-311g(d), CBS-Q, G2 和 CBS-RAD 水平上研究了 AlH , AlOH , OAlH , OAlOH 铝化合物的热化学性质, Cobos^[4] 在 B3lyp/6-311++g(3df, 3pd), b3lyp/aug-cc-PVQZ, b3lyp/aug-cc-PVDZ, b3lyp/aug-cc-PVTZ, mpw1pw91/6-311+g(3df, 2p), G3, G3B3, CBS-Q, CBS-QB3 水平上进一步研究了 AlH , AlOH , OAlH , OAlOH 和它们的阳离子的标准形成热, 结构和光谱性质. Mauricio 等人^[9] 分别用 CASSCF 和 MBPT 方法计算了 AlH 分子的一阶电学性质. Pople 等人^[10] 用 *ab initio* 分子轨道理论计算了 AlH , AlH_2 , BH , BH_2 的电子亲和能, 和它们负离子的质子亲和能. Sakurai 等人^[11] 研究铝与甲醛反应时, 观察到了微弱的 AlH 分子的化学发光. Pyykkö 等人^[12] 用相对论和非相对论的 HF 方法, 计算了 BH , AlH , GaH , InH 和 TiH 的键长, 力常数, 离解能. Rice 等人^[13] 测

^{*} 中物院重大基金(批准号 2003Z0501)和国家自然科学基金(批准号:10376022)资助的课题.

[†] E-mail: shengxiaohong@163.com

量了 AlH 分子的 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ 跃迁的 Einstein 跃迁概率. 冉鸣等^[14]在 QCISD/6-311 + + g(3df,3pd) 水平上优化了 AlH_2 (X^2A_1, C_{2v}) 对称性的稳定结构, 判断了它的正确的离解极限, 分析了它的势能函数. 炎正馨等^[15]用 SAC/SAC-CI 方法, 分别在 D95(d), 6-311g(d), cc-PVTZ 水平上对 AlH 分子的基态, 第一、三激发态的电子态, 频率和离解极限进行了分析. 文献[4]用 gaussian98 程序用 b3lyp 方法 6-311 + + g(3df,3pd) 基组得 AlH 分子键长 1.661 Å, 频率 1640 cm^{-1} , 红外谱强度 714 km/mol , 绝热电离能 8.23 eV; AlH^+ 分子离子键长 1.620 Å, 频率 1616 cm^{-1} , 红外谱强度 23 km/mol . 用 aug-cc-pVQZ 基组得 AlH 分子键长 1.660 Å, 频率 1629 cm^{-1} , 红外谱强度 727 km/mol , 绝热电离能 8.21 eV; AlH^+ 分子离子键长 1.619 Å, 频率 1598 cm^{-1} , 红外谱强度 22 km/mol . 本文计算结果用 b3lyp 得到: AlH 分子键长 1.6663 Å, 频率 1641.77 cm^{-1} , 红外谱强度 732 km/mol , 垂直电离能 8.23 eV, AlH^+ 分子离子键长 1.6256 Å, 频率 1616.0 cm^{-1} , 红外谱强度 20 km/mol , AlH^- 分子离子键长 1.7036 Å, 频率 1469.8 cm^{-1} , 红外谱强度 1259.8 km/mol ; 用 qcisd 得到: AlH 分子键长 1.6475 Å, 频率 1716.67 cm^{-1} , 红外谱强度 631.5 km/mol , AlH^+ 分子离子键长 1.6128 Å, 频率 1664.77 cm^{-1} , 红外谱强度 27.23 km/mol , AlH^- 分子离子键长 1.6847 Å, 频率 1534.22 cm^{-1} , 红外谱强度 1158.76 km/mol . 与以上提到的文献和文献[15]的结果也是一致的.

然而, 目前直接研究 AlH_3 的文章不多, 尚未发现理论研究 AlH_3 分子的平衡结构, 频率, 离解能, 电子亲和能, 第一电离能等, 特别是研究 AlH_3 的分子结构和热力学稳定性.

2. 计算理论方法

本文工作都是在 gaussian03 程序的基础上用 DFT 方法的 b3lyp 和 qcisd 方法, 在 6-311 + + g** 基组水平上分别对 AlH , AlH_2 , AlH_3 和它们的 +1 及 -1 价离子的各种可能的几何结构在它们多重性为 1, 3 或 2, 4 时进行几何优化和频率计算, 用 Gaussianview3.01 先画出各种可能情况, 再调节各原子的排列序号和各键角及二面角的序列号, 还有对称性, 得到 gaussian03 的输入卡, 进行计算. 去掉有负频率的过渡态得到本文的稳定结构. 对有一个负频率的结构, 需改变参数和方法多次优化, 如果还是

有负频率, 就去掉. 找到各分子的能量最底对应的几何构型, 即基态构型. 对中性分子从核间距小于平衡间距到无穷远扫描, 求得离解能; 或算出 Al 原子和氢原子的能量, 减去中性原子基态的能量, 得到离解能; 对正一价离子进行单点能扫描, 几何参数从正一价分子离子的基态平衡几何参数到中性分子平衡几何参数扫描, 用正一价离子在中性分子平衡几何参数时的能量与基态中性分子平衡几何参数的能量之差为第一垂直电离能; 几何参数从负一价分子离子的基态平衡几何参数到中性分子平衡几何参数扫描, 用负一价离子在中性分子平衡几何参数时的能量与基态中性分子平衡几何参数的能量之差为第一垂直电子亲和能^[16-19]. 最后用电子-振动近似及 AlH_3 分子的热力学参数计算了化学反应 $1.5 Y_2(g) + \text{Al}(\alpha) \rightarrow \text{AlH}_3(s)$ ($Y = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的熵变, 焓变和 Gibbs 自由能改变与温度的关系及氢气压强与温度的关系.

3. AlH_n ($n = 1-3$) 及其一价阴阳离子结构

本文这一部分按 $n = 1, 2, 3$ 的顺序研究了铝氢分子及其一价阴阳离子的几何结构参数, 离解能, 垂直电子亲和能和第一垂直电离能, 还尽可能将它们与可能得到的实验数据及别的理论计算值进行了比较. 对 AlH 分子及其一价阴阳离子的势能函数用 Murrell-Sorbie 势能函数进行了拟合.

3.1. AlH , AlH^+ 和 AlH^-

表 1 给出了用 b3lyp 和 qcisd 计算得到的 AlH , AlH^+ 和 AlH^- 分子的结构参数. 通过对 AlH 分子多重性为 1 和 3 的优化表明, 最低能量的 3 重态 AlH 分子比最低能量 1 重态时高, 具有 $^1\Sigma$ 对称性电子态的 AlH 分子属于 $C_{\infty v}$ 点群, 是该分子的基态结构. AlH^+ 分子离子的基态为具有 $^2\Sigma$ 对称性电子态的 $C_{\infty v}$ 点群. AlH^- 分子离子的基态为具有 $2s + 1 = 2$ 电子态 $C_{\infty v}$ 点群. 该分子系列为双原子分子, 其振动的对称性均为 Σ .

离解能 D_e 可以如下计算: 首先用 b3lyp/6-311 + + g** 优化出分子 AlH ($X^1\Sigma$) 平衡结构的能量为 -243.00381109 a.u. (原子单位). 然后算出 Al (2P_u) 的能量为 -242.3863975 a.u. 和 H (2A_g) 的能量为 -0.502257 a.u., 分子 AlH ($X^1\Sigma$) 的离解能 $D_e =$

表 1 AlH, AlH⁺ 和 AlH⁻ 结构

分子	方法	总能量/a. u. .	平衡距离/Å	谐振频率/cm ⁻¹	红外谱强度/km ² ·mol ⁻¹	离解能/eV	垂直电离能/eV	垂直电子亲和能/eV
AlH (¹ Σ) (¹ Σ ⁺)	b3lyp	-243.00381109	1.6663 [1.6480]	1641.77 [1682.56]	732.0	3.1336 [<3.1634]	8.2340	0.2122
	qcisd	-242.4557706	1.6475	1716.67	631.5	1.0632	6.0839	1.7856
AlH (2s + 1 = 3)	b3lyp	-242.93455235	1.6091	1734.9	24.9			
	qcisd	-242.41203986	1.5953	1827	29.16			
AlH ⁺ (² Σ) (² Σ ⁺)	b3lyp	-242.70147973	1.6256 [1.6018]	1616.0 [1620]	20.7			
	qcisd	242.19062474	1.6128	1664.77	27.23			
AlH ⁻ (2s + 1 = 2)	b3lyp	-243.01181967	1.7036	1469.8	1259.8			
	qcisd	-242.4467847	1.6847	1534.22	1158.76			

[] 内为文献 [5, 6, 7, 21] 中查到的实验值.

$E(\text{Al}) + E(\text{H}) - E(\text{AlH}) = 0.1151565 \text{ a. u.} = 3.13358 \text{ eV}$. 用 qcisd 方法得到 $D_e = E(\text{Al}) + E(\text{H}) - E(\text{AlH}) = -241.9168803 + (-0.4998179) - (-242.4557706) = 0.0390724 \text{ (a. u.)} = 1.0632 \text{ (eV)}$.

离解能 D_e 还可如下计算:用单点能扫描法和势能函数拟和法. 单点能扫描法为:用 b3lyp 法结果是,以原子核间距为 $r = 1.06632 \text{ Å}$ 为起点,间距为 0.6 Å 扫描 60 步,可以认为 $r = 7.06632 \text{ Å}$ 为无穷远,其能量为 $-242.8359572 \text{ a. u.}$,平衡间距 $r = 1.6663 \text{ Å}$ 时,能量为 $-243.0038111 \text{ a. u.}$. 二者之差为 $0.1678539 \text{ a. u.} = 4.5675 \text{ eV}$. 同理,用 qcisd 的结果为 3.1563 eV .

势能函数拟和法为:几何优化和谐振频率计算完成后,对 AlH, AlH⁺ 和 AlH⁻ 分子进行单点能扫描,得到图 1, 2, 即分子能量与原子核间距的关系图,用 originpro7.5 拟和为 Murrell-Sorbie 形式函数^[20]

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (1)$$

式中 $\rho = r - r_e$, r 和 r_e 分别为核间距和平衡核间距, D_e , a_1 , a_2 及 a_3 为拟和系数. 利用如下的常数与 Murrell-Sorbie 势能函数中的拟和参数间的相互关系计算该系列分子的二阶、三阶、四阶力常数^[20]

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2^2), \quad (2)$$

$$f_3 = -6D_e(a_3 - a_1a_2 + a_1^3/3), \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3). \quad (4)$$

用下述公式^[20]计算光谱常数

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2}, \quad (5)$$

$$a_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2} \right), \quad (6)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e a_e}{6B_e} \right)^2 \right], \quad (7)$$

式中 μ 为单个分子的约化质量, ω_e 为谐振频率, χ_e 为非谐振动因子, c 为真空中的光速, B_e 和 a_e 为刚性和非刚性转动因子.

表 3 给出了分别用 b3lyp 和 qcisd 方法对 AlH, AlH⁺ 及 AlH⁻ 分子 Al-H 原子核间距在平衡距离左右进行单电能扫描得到的能量(结果如图 1 和图 2 所示)减去平衡间距时的能量,再变为以 eV 为单位,再分别拟和为 Murrell-Sorbie 势能函数,得到的拟和参数. 表 4 给出了这些分子的光谱常数. 可以看出, qcisd 方法得到的 AlH 分子的离解能, 频率, 平衡距离与实验值符合得最好, 也远优于文献 [15] 和其他文献的值. 本文对 AlH⁺ 及 AlH⁻ 分子势能函数的分析在其他文献中未见报道.

为了用 b3lyp 方法计算分子 AlH(¹Σ)第一垂直电离能, 先优化得到 AlH⁺(²Σ)为该分子离子基态平衡结构, 其能量为 $-242.70147973 \text{ a. u.}$, 平衡核间距 $R_e = 1.6128 \text{ Å}$, 然后, 以 $r = 1.6128 \text{ Å}$ 为起点, 间距为 0.00535 Å , 对该分子 +1 价离子 2 重态扫描 11 步, 在结果中找到 $r = 1.6663 \text{ Å}$ (中性分子时的平衡核间距)时能量为 $-242.701216 \text{ a. u.}$, 或如图 1 和

图 2 中以 $r = R_e$ 作竖线,与 AlH^+ 的势能曲线的交点也是上面的结果. AlH 分子第一垂直电离能为它与 $\text{AlH}(X^1\Sigma)$ 的平衡几何结构能量之差为 0.302595 a.u., 即 8.23403eV. 同样方法得到 qcisd 方法的第一垂直电离能为 6.0839eV.

为了用 b3lyp 方法计算第一垂直电子亲和能,先优化得到 $\text{AlH}^-(2s+1=2)$ 为该分子离子基态平衡结构,其能量为 -243.01181967 a.u.,平衡核间距 $R_e = 1.7036\text{\AA}$. 然后,以 $r = 1.7036\text{\AA}$ 为起点,间距为 $-0.00373\text{\AA}$,对该分子 -1 价离子 2 重态扫描 11 步,在结果中找到 $r = 1.6663\text{\AA}$ (中性分子时的平衡核间距)时能量为 -243.0116115 a.u.,或如图 1 和图 2 中以 $r = R_e$ 作竖线,与 AlH^- 的势能曲线的交点也是上面的结果. AlH 分子第一垂直电离能为 $\text{AlH}(X^1\Sigma)$ 的平衡几何结构能量与后者之差为 0.00780041 a.u.,即 0.21226eV. 同样方法得到 qcisd 方法的第一垂直电子亲和能为 1.7856eV.

可以看出来, AlH 分子失去一个电子,为 +1 价离子分子时, Al 和 H 间的键长缩小了, H 原子更被

Al 原子吸附. 它得到一个电子,为 -1 价离子分子时, Al 和 H 间的键长增长了, H 原子被 Al 原子吸附减弱. 该分子的第一电离能较高,不容易电离,而它的电子亲和能较低,对电子吸引也不强.

表 2 给出了 b3lyp 方法计算得到的 AlH , AlH^+ 和 AlH^- 的最高占据轨道能量和最低空轨道能量. 从该表可以看出 $\text{AlH}(2s+1=3)$ 分子的最高占据轨道能量与最低空轨道能量差很小,该分子不稳定,易与发生电子跃迁. $\text{AlH}(X^1\Sigma)$ 分子的最低空轨道能量与最高占据轨道能量之差最大,即它是这几个分子中最难发生电子跃迁的.

表 2 AlH , AlH^+ 和 AlH^- 能级

分子	最高占据轨道 能量/a.u.	最低空轨道 能量/a.u.	能隙/eV
$\text{AlH}(X^1\Sigma)$	-0.20849	-0.07343	3.6752
$\text{AlH}(2s+1=3)$	-0.14637	-0.14517	0.0327
$\text{AlH}^+(^2\Sigma)$	-0.51069	-0.39729	3.0858
$\text{AlH}^-(2s+1=2)$	0.05325	0.09470	1.1279

表 3 AlH , AlH^+ 和 AlH^- 的 Murrell-Sorbie 势能函数

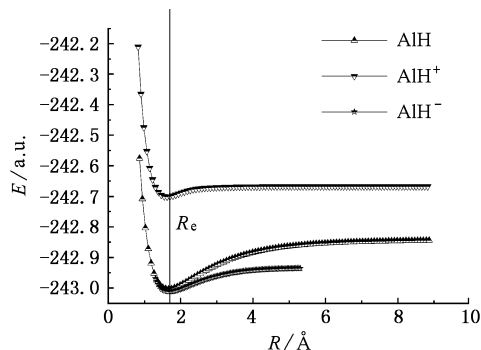
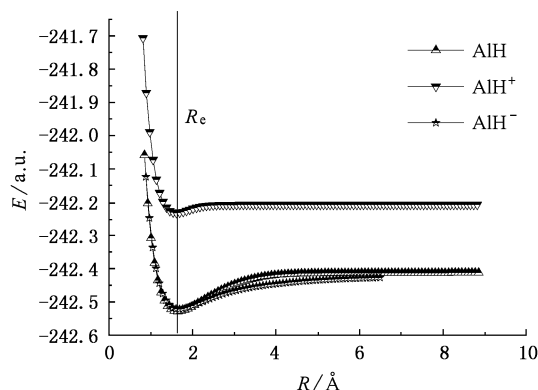
分子	方法	离解能/eV	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	f_2	f_3	f_4
$\text{AlH}(X^1\Sigma)$	b3lyp	4.27319	1.68467	0.23523	0.46922	1.62101	-6.84663	24.0483
	qcisd	3.14919	2.62941	1.87447	0.8378	1.59687	-5.96026	20.5637
	expt	<3.1634	2.369	1.388	0.641	1.621	-6.116	24.638
$\text{AlH}^+(^2\Sigma)$	b3lyp	0.92131	2.57295	-0.537	-0.0002	1.13574	-6.25248	25.70641
	qcisd	0.68543	4.4271	4.70765	1.78013	1.11839	-6.49788	25.73427
AlH^- ($2s+1=2$)	b3lyp	2.08275	2.58269	1.3747	1.65096	1.30839	-7.69434	41.97139
	qcisd	2.59074	1.7578	-0.17509	0.63968	1.44256	-6.95040	26.152649

expt 是文献 [21] 查到的实验值.

表 4 AlH , AlH^+ 和 AlH^- 的光谱常数

分子	方法	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-2}$	B_e/cm^{-1}	a_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	D_e/eV
$\text{AlH}(X^1\Sigma)$	b3lyp	1689.13	32.55	6.296	0.1895	1.6663	4.27319
	qcisd	1676.51	22.60	6.4407	0.1558	1.6475	3.14919
	expt	1682.56	29.09	6.3907	0.1858	1.648	<3.06
$\text{AlH}^+(^2\Sigma)$	b3lyp	1413.87	60.92	6.6152	0.3683	1.6256	0.92131
	qcisd	1403.03	72.66	6.7206	0.4102	1.6128	0.68543
AlH^- ($2s+1=2$)	b3lyp	1517.54	55.86	6.0233	0.3356	1.7036	2.08275
	qcisd	1593.44	44.93	6.1594	0.2437	1.6847	2.59074

expt 是文献 [21] 查到的实验值.

图1 AlH, AlH⁺和 AlH⁻的势能曲线(b3lyp)图2 AlH, AlH⁺和 AlH⁻的势能曲线(qcisd)

3.2. AlH₂, AlH₂⁺和 AlH₂⁻

本文给出了用 b3lyp 得到的结果,用 qcisd 方法的结果在文献[14]已经给出并作了详细的分析,不再重复.

表5给出了用 b3lyp 计算得到的 AlH₂, AlH₂⁺和 AlH₂⁻分子的结构参数,与文献[15]结果一致.但 qcisd 更接近实验值些.离解能的计算可如下:首先用 b3lyp/6-311++g** 优化出分子 AlH₂($\tilde{X}^2A_1$)平衡结构的能量为 -243.5889008 a.u..然后算出 Al(2P_u)的能量为 -242.3863975 a.u.和 H($^2A_{1g}$)的能量为 -0.502257 a.u.,分子 AlH₂($\tilde{X}^2A_1$)的电离 $D_e = E(\text{Al}) + 2E(\text{H}) - E(\text{AlH}) = 0.1979893$ a.u. = 5.3876 eV.用 qcisd 得到离解能的结果为 $D_e = E(\text{Al}) + 2E(\text{H}) - E(\text{AlH}_2) = -241.9168803 + 2 \times (-0.4998179) - (-243.1045113) = 0.1879952$ a.u. = 5.1156 eV.

离解能计算还可如下:用 b3lyp 方法时,对 AlH₂($\tilde{X}^2A_1$)(C_{2v})分子进行单点能扫描,从 $r = 1.2027\text{\AA}$,步长 $0.1\text{\AA}$,键角为 118.09° 不变,扫描60步.在结果中找到 $r = 1.6027\text{\AA}$ (平衡结构时的 Al-H 原子核间距)时的能量为 -243.5889008 a.u., $r = 7.2027\text{\AA}$,为 -243.3909723 a.u.,可以认为后者为无穷远的能量.这二者之差为离解能.为 0.1979285 a.u. = 5.3859 eV.

用 qcisd 方法计算离解能如下:从 $r = 1.3921\text{\AA}$,步长 $0.1\text{\AA}$ 扫描60步.在结果中找到 $r = 1.5921\text{\AA}$ (平衡结构时的 Al-H 原子核间距)时的能量为 -243.1045113 a.u., $r = 6.3921\text{\AA}$,为 -242.91652 a.u.,可以认为后者为无穷远的能量.这二者之差为

离解能.为 0.1879913 a.u. = 5.1155 eV.

第一垂直电离能计算如下:先用 qcisd 优化得到 AlH₂⁺($^1\Sigma_g$)($D_{\infty h}$)为该分子离子基态平衡结构,其能量为 -242.8525297 a.u.,平衡核间距 $R_e = 1.54572\text{\AA}$ 然后,以 Al-H 原子核间距 $r = 1.54572\text{\AA}$ 两个 Al-H 键间夹角 $\alpha_1 = 180.0^\circ$ 为起点,核间距以 $0.009274\text{\AA}$ 键角以 -12.23158° 为步长,扫描时加关键字 nosymm,对该分子 +1 价离子,2 重态扫描6步,在结果中找到 $r = 1.59209\text{\AA}$ 键角 $\alpha_1 = 118.84205^\circ$ (AlH₂ $\tilde{X}^2A_1$ (C_{2v})分子平衡核间距及键角)时的能量为 -242.8222788 a.u., AlH₂ $\tilde{X}^2A_1$ (C_{2v})分子第一垂直电离能为上面的能量与平衡几何结构能量之差为 0.2822325 a.u.,即 7.6799 eV.同样方法得到 b3lyp 方法的第一垂直电离能为 7.9934 eV.

为了用 b3lyp 方法计算第一垂直电子亲和能,先优化得到 AlH₂⁻(1A_1)(C_{2v})为该分子离子基态平衡结构,其能量为 -243.62759698 a.u.,平衡核间距 $R_e = 1.6985\text{\AA}$ 然后,以 Al-H 原子核间距 $r = 1.6985\text{\AA}$ 和两个 Al-H 键间夹角 $\alpha_1 = 94.56^\circ$ 为起点,核间距以 $-0.047895\text{\AA}$ 键角以 11.765155° 为步长,扫描时加关键字 nosymm,对该分子 -1 价离子,2 重态扫描4步,在结果中找到 $r = 1.6027\text{\AA}$ 键角 $\alpha_1 = 118.09358^\circ$ (AlH₂ $\tilde{X}^2A_1$ (C_{2v})分子平衡核间距及键角)时的能量为 -243.6156549 a.u., AlH₂ $\tilde{X}^2A_1$ (C_{2v})分子第一垂直电子亲和能为平衡几何结构能量与上面的能量之差为 0.0267541 a.u.,即 0.7280 eV.同样方法得到 qcisd 方法的第一垂直电子亲和能为 0.3806 eV.

表 6 给出了用 b3lyp 方法得到的 AlH_2 , AlH_2^+ 和 AlH_2^- 分子的最高占据轨道能量和最低空轨道能量, 及它们之差, 可以看出这几个分子中 AlH_2^+ ($^1\Sigma_g$) 分子最不容易发生电子跃迁.

表 5 AlH_2 , AlH_2^+ 和 AlH_2^- 的结构(b3lyp)

分子	电子状态	能量/a. u.	平衡半径/Å	α (°)	ω_e /cm	红外谱强度 (km/mol)	离解能/eV	电离能/eV	电子亲和 能/eV
AlH_2	$\tilde{X}^2A_1$ (C_{2v})	- 243.5889008	1.6027 [1.59]	118.09 [119]	768.8(A_1)	227.7	5.3876	7.9934	0.7280
					[760(A_1)]				
					1817.5(A_1)	91.3			
					[1770(A_1)]				
					1862.3(B_2)	345.5			
AlH_2^+	$^1\Sigma_g$ ($D_{\infty h}$)	- 243.32612732	1.5507	180.0	566.9(Π_u)	130.4			
					2036.2(Σ_g)	0.0			
					2134.7(Σ_u)	0.4			
AlH_2^-	1A_1 (C_{2v})	- 243.62759698	1.6985	94.56	808.6(A_1)	383.0			
					1466.8(B_2)	1015.1			
					1475.1(A_1)	1472.9			

[]内为文献 [5 , 6 , 7 , 21] 中查到的实验值.

表 6 AlH_2 , AlH_2^+ 和 AlH_2^- 的能级

分子	最高占据轨道能量/a. u.	最低空轨道能量/a. u.	能隙/eV
AlH_2 ($\tilde{X}^2A_1$)	- 0.19764	- 0.09706	2.7369
AlH_2^+ ($^1\Sigma_g$)	- 0.58845	- 0.31024	7.5705
AlH_2^- (1A_1)	0.02130	0.10525	2.2844

3.3. AlH_3 , AlH_3^+ 和 AlH_3^-

图 3 给出了分别用 b3lyp 和 qcisd 方法, 在 6-311 + + g** 基组水平上进行几何优化和频率计算得到 AlH_3 , AlH_3^+ 及 AlH_3^- 分子的无虚频率的稳定几何构型. 表 7 给出了它们相应的几何结构参数, 对称性, 电子态. AlH_3 分子及其一价阴阳离子的平衡几何结构参数没有实验数据可对照. 从以上数据可看出, 对 AlH , AlH_2 和 AlH_3 分子及其 1 价阳离子的 Al—H 键长, 随着 H 原子数的增多, 键长越短, 同分子的阳离子比中性分子的 Al—H 键长短. 也就是说 H 原子数越多, Al 原子对 H 原子吸引越强, 电子云越向 Al

原子靠近, 失去一个电子的阳离子比中性原子的电子云更靠近 Al 原子. 但它们得到一个电子的阴离子, 却没有这个规律. 它们的中性分子中, AlH_3 的第一垂直电离能最大, 其他两个差不多. 最不容易失去电子. 而它们的垂直电子亲和能都很小. 说明它们得到电子, 成为负离子的能力都不强. 表 8 和表 9 分别给出了用 b3lyp 和 qcisd 方法得到的 AlH_3 分子及其一价阴阳离子的谐振频率, 红外谱强度, 及 AlH_3 中性分子的离解能, 第一垂直电离能和垂直亲和能. AlH_3 分子及其一价阴阳离子的对称性, 平衡几何参数, 电子态, 谐振频率, 红外谱强度都直接从 gaussian03 程序优化得到.

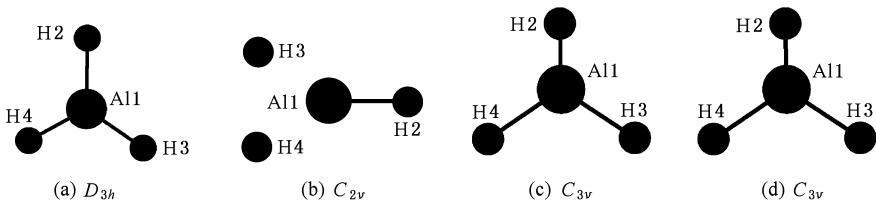


图 3 AlH_3 , AlH_3^+ 和 AlH_3^- 分子的几何构型

表 7 AlH_3 , AlH_3^+ 和 AlH_3^- 分子的几何结构参数

分子	方法	能量/a. u.	键长 $R_e/\text{\AA}$	键角 $\alpha(^{\circ})$ $\angle\text{H4Al1H3}$	二面角 $\beta(^{\circ})$ $\varphi(\text{H4Al1H3H2})$
$\text{AlH}_3(\text{a})$ $^1\text{A}'_1(\text{D}_{3h})$	b3lyp	- 244.22914627	$R_{\text{Al1H2}} = 1.5841$	120.0	180.0
	qcisd	- 243.7398256	$R_{\text{Al1H2}} = 1.5770$	120.0	180.0
$\text{AlH}_3^+(\text{b})$ $^2\text{B}_2(\text{C}_{2v})$	b3lyp	- 243.84471344	$R_{\text{Al1H3}} = 1.6746$ $R_{\text{Al1H2}} = 1.5466$	67.18	180.0
	qcisd	- 243.3578461	$R_{\text{Al1H3}} = 1.6663$ $R_{\text{Al1H2}} = 1.5416$	64.82	180.0
$\text{AlH}_3^+(\text{c})$ $^4\text{A}_1(\text{C}_{3v})$	b3lyp	- 243.73409587	$R_{\text{Al1H2}} = 1.8070$	70.44	75.47
	qcisd	- 243.2498673	$R_{\text{Al1H2}} = 1.7946$	70.09	75.29
	b3lyp	- 244.24305434	$R_{\text{Al1H2}} = 1.6326$	112.69	128.89
$\text{AlH}_3^-(\text{d})$ $^2\text{A}_1(\text{C}_{3v})$	qcisd	- 243.7425845	$R_{\text{Al1H2}} = 1.6255$	112.47	128.23

表 8 AlH_3 , AlH_3^+ 和 AlH_3^- 分子的谐振频率 ,红外谱强度 ,离解能 ,电离能及电子亲和能(b3lyp)

分子	谐振频率 ω_e/cm^{-1}	红外谱强度 $I_R/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	离解能 D_e/eV	电离能 I_P/eV	电子亲和能 E_A/eV
$\text{AlH}_3(\text{a})$, $^1\text{A}'_1(\text{D}_{3h})$	713.9(A''_2) [698(A''_2)] 799.9(E') [783(E')] 1936.7(A'_1) [1900(A'_1)] 1946.2(E') [1883(E')]	380.0 233.0 0.0 272.6	9.1424	11.2322	0.2553
$\text{AlH}_3^+(\text{b})$ $^2\text{B}_2(\text{C}_{2v})$	362.1(B_2) 506.8(B_1) 666.9(A_1) 1252.3(B_2) 1625.5(A_1) 2102.8(A_1)	3.9 92.2 37.0 325.2 5.4 0.4			
$\text{AlH}_3^+(\text{c})$ $^4\text{A}_1(\text{C}_{3v})$	580.7(A_1) 1190.3(A_1) 604.5(E) 847.1(E) 581.0(A_1)	52.8 8.9 60.4 16.4 318.2			
$\text{AlH}_3^-(\text{d})$ $^2\text{A}_1(\text{C}_{3v})$	761.2(E) 1697.2(E) 1710.6(A_1)	221.7 676.9 192.2			

其离解能用 b3lyp 方法计算如下 :离解能 $D_e = E(\text{Al}) + 3E(\text{H}) - E(\text{AlH}_3) = 0.3359777\text{a. u.} = 9.1424\text{eV}$,同理 qcisd 方法下得到的离解能为 8.8027eV .

用 b3lyp 方法计算离解能还可如下 :用 b3lyp 方法时 ,对 $\text{AlH}_3(^1\text{A}'_1 \times \text{D}_{3h})$ 分子进行单点能扫描 ,从核间距 $r = 1.384108 \text{ \AA}$,步长 $0.2 \text{ \AA}$,键角为 120.0° ,

二面角 180.0° 不变 ,扫描 40 步 .在结果中 ,找到 $r = 1.584108 \text{ \AA}$ (平衡结构时的 Al-H 原子核间距 ,键角为 120.0° ,二面角 180.0°)时的能量为 $- 244.2291468 \text{ a. u.}$, $r = 9.384108 \text{ \AA}$,为 $- 243.7643478\text{a. u.}$,可以认为后者为无穷远的能量 .这二者之差为离解能 .为 $0.464799\text{a. u.} = 12.6478\text{eV}$,同理 ,可得到 qcisd 方法下的离解能为 11.1424eV .

表 9 AlH₃ , AlH₃⁺ 和 AlH₃⁻ 分子的谐振频率 ,红外谱强度 ,离解能 ,电离能及电子亲和能(b3lyp)

分子	谐振频率 ω_e/cm^{-1}	红外谱强度 $I_R/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	离解能 D_e/eV	电离能 I_P/eV	电子亲和能 E_A/eV
AlH ₃ (a) ,	734.12(A ₂ ^{''}) [698(A ₂ ^{''})]	436.43	8.8027	11.2533	- 0.099
¹ A ₁ '(D _{3h})	805.15(E') [783(E')]	254.65			
	1981.90(A ₁ [']) [1900(A ₁ ['])]	0.0			
	1990.24(E') [1883(E')]	264.79			
AlH ₃ ⁺ (b)	319.70(B ₂)	0.05			
² B ₂ '(C _{2v})	498.56(B ₁)	103.01			
	645.78(A ₁)	44.06			
	1222.10(B ₂)	448.47			
	1657.58(A ₁)	7.97			
	2128.65(A ₁)	0.29			
AlH ₃ ⁺ (c)	550.64(A ₁)	56.91			
⁴ A ₁ '(C _{3v})	1218.39(A ₁)	14.66			
	583.84(E)	70.25			
	867.11(E)	12.84			
AlH ₃ ⁻ (d)	639.37(A ₁)	553.03			
	778.49(E)	271.25			
	1748.26(E)	631.27			
	1765.22(A ₁)	278.70			

第一垂直电离能计算如下 :先用 qcisd 优化得到 AlH₃⁺(²B₂)(C_{2v})为该分子离子基态平衡结构 ,其能量为 - 243.3578461a. u. ,平衡核间距 $R_{\text{AlH3}} = 1.6663\text{\AA}$, $R_{\text{AlH2}} = 1.5416\text{\AA}$, $\alpha = \angle\text{H4Al1H3} = 64.82^\circ$,二面角为 180.0° ,然后 ,以 Al-H 原子核间距 $R_{\text{AlH3}} = 1.6663\text{\AA}$, $R_{\text{AlH2}} = 1.5416\text{\AA}$, $\alpha = \angle\text{H4Al1H3} = 64.82^\circ$,二面角为 180.0° 为起点 ,核间距以 $\Delta R_{\text{AlH3}} = - 0.01786\text{\AA}$, $\Delta R_{\text{AlH2}} = 0.0354\text{\AA}$,键角 11.036°为步长 ,扫描时加关键字 nosymm ,对该分子 + 1 价离子 2 重态扫描 6 步 ,在结果中找到 $R_{\text{AlH3}} = R_{\text{AlH2}} = 1.5770\text{\AA}$,键角 $\alpha_1 = 120.0^\circ$ (AlH₃¹(A₁['])(D_{3h})分子平衡核间距及键角)时的能量为 - 243.3262742a. u. , AlH₃(A₁['])(D_{3h})分子第一垂直电离能为上面的能量与的平衡几何结构能量之差为 0.4135514a. u. ,即 11.2533eV. 同样方法得到 b3lyp 方法的第一垂直电离能为 11.2322eV.

为了用 b3lyp 方法计算第一垂直电子亲和能 ,先优化得到 AlH₃⁻(²A₁)(C_{3v})为该分子离子基态平衡结构 ,其能量为 - 244.24305434a. u. ,平衡核间距 $R_e = 1.6326\text{\AA}$,键角为 112.6° ,二面角为 128.89° ,然后 ,以 Al—H 原子核间距 $r = 1.6326\text{\AA}$ 和两个 Al—

H 键间夹角 $\alpha_1 = 112.6^\circ$ 和二面角为 128.89°为起点 ,核间距以 - 0.0097 $\text{\AA}$,键角以 1.48° ,二面角间距以 10.222°为步长 ,扫描时加关键字 nosymm ,对该分子 - 1 价离子 2 重态扫描 6 步 ,在结果中找到 $r = 1.5481\text{\AA}$,键角 $\alpha_1 = 120.0^\circ$,二面角为 180.0(AlH₃(A₁['])(D_{3h})分子平衡核间距 ,键角及二面角)时的能量为 - 244.238526977a. u. , AlH₃(A₁['])(D_{3h})分子第一垂直电子亲和能为平衡几何结构能量与上面的能量之差为 0.0093807a. u. ,即 0.2553eV. 同样方法得到 qcisd 方法的第一垂直电子亲和能为 - 0.099eV.

表 10 给出了用 b3lyp 方法得到的 AlH₃ 分子及其一价阴阳离子的最高占据轨道和最低空轨道能量及二者之差 . 可以看出中性分子 AlH₃ 电子最难跃迁 .

表 10 AlH₃ , AlH₃⁺ 和 AlH₃⁻ 分子的能级

分子	最高占据轨道 能量/a. u.	最低空轨道 能量/a. u.	能隙/eV
AlH ₃ (¹ A ₁ ['])	- 0.30869	- 0.07394	6.3879
AlH ₃ ⁺ (² B ₂)	- 0.56397	- 0.42772	3.7076
AlH ₃ ⁺ (⁴ A ₁)	- 0.49211	- 0.41233	2.1709
AlH ₃ ⁻ (² A ₁)	0.03874	0.10978	1.9331

4. 应用电子-振动近似理论计算铝氢化反应过程的热力学

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 AlH_3 分子时 ,仅取其电子、振动的能量和熵 ,近似地视为当 AlH_3 处于固体时的对应值 .对于气相反应 $3/2\text{H}_2(\text{g}) + \text{Al}(\text{g}) \rightarrow \text{AlH}_3(\text{g})$,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 $3/2\text{H}_2(\text{g}) + \text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{AlH}_3(\text{s})$,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 .

实际上 ,德拜-爱因斯坦(Debye-Einstein)的固体热容理论^[22]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 .但是 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(HFSCF)是近似的 ,而解的结果可以是准确的 ,Kohn-Shan 自洽场(KSSCF)是严格正确的 ,但是解可以是近似的^[23] .

本文所述电子-振动近似方法已应用 Ni—H 系统^[24-25] ,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^[26-28]和 ZrCo 合金-H 系统^[29] ,所得到的结果与三个不同的实验完全符合 ,用于 Pd-H 系统^[30-32]也得满意结果 .本文进一步应用于 Al-H 系统 ,进一步完善曾建议的电子-振动近似方法^[22-24] .应用量子力学方法 B3P86/6-311 + + G^{**} 计算了 AlH_3 的平衡键长、键角、电子状态和离解能 D_e ,分别为 $R_{\text{Al-H}} = 0.15842\text{nm}$, $1^\circ \text{A}^\circ (D_{3h})$, $D_e = 9.3705\text{eV}$.

在表 11 中 ,列出了相关六个分子的两个基本热力学函数 $E(\text{kJ/mol})$ 和 $S(\text{J/K}\cdot\text{mol})$.

尽管对于固体 AlH_3 , AlD_3 和 AlT_3 分子没有宏观

表 11 H_2 , D_2 , T_2 , AlH_3 , AlD_3 和 AlT_3 分子的热力学函数值

温度/K		298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15
AlH_3	<i>S</i>	3.04	6.481	10.34	14.34	18.36	22.32	26.15
	<i>E</i>	49.439	50.641	52.374	54.568	57.172	60.128	63.377
AlD_3	<i>S</i>	6.875	12.28	17.84	23.296	28.504	33.42	38.03
	<i>E</i>	36.707	38.591	41.082	44.067	47.442	51.114	55.02
AlT_3	<i>S</i>	9.9313	16.576	23.141	29.363	35.157	40.508	45.453
	<i>E</i>	31.431	33.746	36.681	40.09	43.841	47.84	52.031
H_2	<i>S</i>	130.39	138.82	145.34	150.67	155.18	159.1	162.57
	<i>E</i>	32.637	34.718	36.799	38.88	40.965	43.058	45.164
D_2	<i>S</i>	144.79	153.22	159.76	165.11	169.68	173.67	177.25
	<i>E</i>	24.9	26.98	29.065	31.163	33.282	35.434	37.632
T_2	<i>S</i>	153.19	161.63	168.19	173.6	178.25	182.35	186.03
	<i>E</i>	21.483	23.564	25.662	27.788	29.961	32.193	34.483

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 Al ,已有比较完整的实验值 .由热力学很容易导出 *H* 和 *S* 与温度的关系 .

$$H_T - H_{298.15} = aT + \frac{1}{2}(b \times 10^{-3})T^2$$
$$+ \frac{1}{3}(c \times 10^{-6})T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A \quad (8)$$

和

$$S_T = 2.303a \log T + (b \times 10^{-3})T + \frac{1}{2}(c \times 10^{-6})T^2$$
$$- \left[\frac{d \times 10^5}{2T^2} \right] - B . \quad (9)$$

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

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{3}{2}Nh\nu , \quad (10)$$

式中 N 是阿佛加得常数. 同时 ,Debye 温度定义为

$$\Theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{\hbar\omega}{k} , \tag{11}$$

式中 h 和 $\hbar$ 为普朗克常数 , k 为波尔茨曼常数 , ν (s^{-1})和 ω (cm^{-1})为谐振频率. Al 的 Debye 温度 Θ

= 428K ,则可以算出 298.15K 时的 E 为 8.6748kJ/mol. 对于 AX (α) (8 和 9)式中的常数 $a = 20.683\text{J/K}\cdot\text{mol}$, $b = 12.393\text{J/K}^2\cdot\text{mol}$, $c = d = 0$, $A = 6.7158\text{kJ/K}\cdot\text{mol}$, $B = 93.2\text{J/K}\cdot\text{mol}$,从而计算出不同温度下的 H 和 S ,见表 12.

表 12 Al 的熵 S 和焓 H

温度/K	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15
S (J/K·mol)	28.329	35.551	41.425	46.45	50.888	54.899	58.579
H (kJ/mol)	8.6748	11.173	13.796	16.544	19.415	22.41	25.53

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 .

$1.5\text{ H}_2(\text{g}) + \text{Al}(\alpha) \rightarrow \text{AlH}_3(\text{s})$, (12)

$1.5\text{ D}_2(\text{g}) + \text{Al}(\alpha) \rightarrow \text{AlD}_3(\text{s})$, (13)

$1.5\text{ T}_2(\text{g}) + \text{Al}(\alpha) \rightarrow \text{AlT}_3(\text{s})$, (14)

举例说明反应(12)式在 298K 时的 ΔH^0 , ΔS^0 和 ΔG^0 . 在不同温度下 Al 氢化反应的总焓变为

$$\Delta H^0 \approx \Delta H_e^0 + \Delta H_{\text{Nuclear}}^0 , \tag{15}$$

其中

$$\Delta H_{\text{Nuclear}}^0 = H(\text{AlH}_3) - H(\text{Al}) - 1.5H(\text{H}_2) , \tag{16}$$
$$\Delta H_e^0 = 1.5D_0(\text{H}_2) - D_0(\text{AlH}_3) . \tag{17}$$

如前所述振动能量 E_v 近似代表固体 AlH₃ 的能量 ,且 $E_v = H$ 则由表 12 ,当温度 298.15K , $H(\text{AlH}_3) = E_v(\text{AlH}_3) = 49.439\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,由表 13 , $H(\text{Al}) = 2.0719\text{kJ}$,对气体 H_2 , $H(\text{H}_2) = E + PV = E + RT = 32.637 + 2.4791\text{kJ/mol}$,这时仅考虑了平动、转动和振动的焓变化 $\Delta H_{\text{Nuclear}}^0$,还需考虑电子能量的变化 ΔH_e^0 . 由前面的计算可知 AlH₃ 的离解能为

9.3705283eV , H_2 的离解能为 4.747eV ,可算出反应(12)式的电子能量(电子焓) $\Delta H_e^0 = -2.2500284\text{eV} = -217.24\text{kJ/mol}$. 根据 Born-Oppenheimer 近似 ,这个值可代表(12)式在各个温度下的电子焓变化. 以 298.15K 为例 ,

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 11.808 - 2.0719 - 1.5(7.795 + 0.59212) \\ &= -51.885652 \\ &= -229.15\text{kJ/mol} \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S_{\text{EV}}(\text{AlH}_3) - S(\text{Al}) - 1.5S(\text{H}_2) \\ &= 0.726 - 6.766 - 1.5 \times 31.142 \\ &= -220.72\text{J/mol}\cdot\text{K} \\ \Delta G^0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -163.37\text{kJ/mol} , \end{aligned}$$

又因为

$$\Delta G^0 = -2.303RT \log k'_p = 2.303 \times 1.5RT \log P_{\text{H}_2}$$

代入 $\Delta G^0 = -163373\text{J/mol}$, $T = 298.15\text{K}$ 则 $P_{\text{H}_2} = 8.4382 \times 10^{-15}\text{Pa}$. 表 13 列出了反应(12)—(14)在 298.15K—898.15K 时平衡压力计的计算值.

表 13 在 298.15—898.15K 铝氢化反应热力学函数的计算值

温度/K	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15
1.5H ₂ (g)+ Al(α)→ AlH ₃ (s)							
− ΔH ⁰	229.15	234.82	240.08	245.00	249.64	254.07	258.34
− ΔS ⁰	220.72	237.3	249.1	258.12	265.3	271.24	276.29
− ΔG ⁰	163.37	140.37	116.02	90.642	64.462	37.624	10.24
P _{H₂} /Pa	8.4519 × 10 ^{−15}	5.3753 × 10 ^{−8}	7.8758 × 10 ^{−4}	0.5364	6.1787 × 10 ^{−1}	2.3145 × 10 ^{−3}	4.4515 × 10 ^{−4}
log P _{H₂}	− 19.075	− 12.274	− 8.1080	− 5.2752	− 3.2140	− 1.6407	0.4010
1.5D ₂ (g)+ Al(α)→ AlD ₃ (s)							
− ΔH ⁰	230.28	235.26	239.77	243.92	247.85	251.65	255.41
− ΔS ⁰	238.56	253.1	263.22	270.83	276.9	281.99	286.43
− ΔG ⁰	159.19	134.53	108.68	81.97	54.57	26.619	− 1.809
P _{D₂} /Pa	2.6056 × 10 ^{−14}	1.744 × 10 ^{−7}	2.5662 × 10 ^{−3}	1.7148	1.9235 × 10 ^{−2}	6.9903 × 10 ^{−3}	1.1717 × 10 ^{−5}
log P _{D₂}	− 18.5905	− 11.7631	− 7.5952	− 4.93195	− 2.72093	− 1.16089	1.1752
1.5T ₂ (g)+ Al(α)→ AlT ₃ (s)							
− ΔH ⁰	230.43	234.98	239.06	242.84	246.47	250.06	253.67
− ΔS ⁰	248.18	261.42	270.57	277.49	283.11	287.91	292.17
− ΔG ⁰	156.47	130.93	104.32	76.901	48.857	20.304	− 8.701
P _{T₂} /Pa	5.4104 × 10 ^{−14}	3.5949 × 10 ^{−7}	5.1788 × 10 ^{−3}	3.3834	3.7079 × 10 ^{−2}	1.3181 × 10 ^{−4}	2.0380 × 10 ^{−5}
log P _{T₂}	− 18.27315	− 11.4490	− 7.29028	− 4.4754	− 2.43597	0.13017	2.1737

表 14 对比 NiH 和 AlH₃在相同温度下的平衡压力

温度/K	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15
$P_{\text{H}_2}/\text{Pa}(\text{NiH})$	3.14×10^{-19}	39.61×10^{-11}	1.63×10^{-5}	7.05×10^{-2}	$3.63 \times 10^{+1}$	$4.72 \times 10^{+3}$	$2.386 \times 10^{+5}$
$P_{\text{H}_2}/\text{Pa}(\text{AlH}_3)$	8.3279×10^{-15}	5.318×10^{-8}	7.797×10^{-4}	5.307×10^{-1}	$6.109 \times 10^{+1}$	$2.287 \times 10^{+3}$	$4.010 \times 10^{+4}$

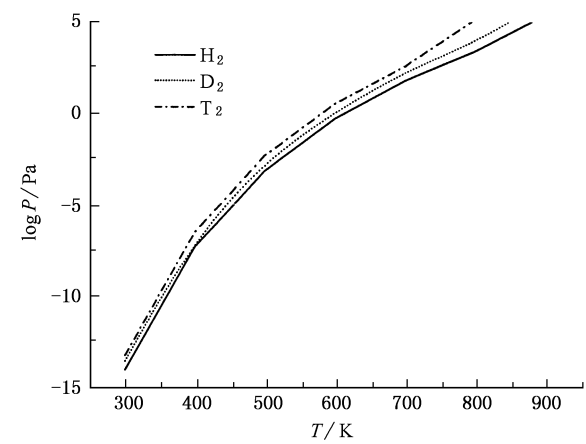


图 4 H₂ ,D₂ 和 T₂的平衡压力与温度的关系

5. 结 论

1. 对 AlH ,AlH₂ 和 AlH₃ 分子及其 1 价阳离子的 Al—H 键长 ,随着 H 原子数的增多 ,键长越短 ,同分子的阳离子比中性分子的 Al—H 键长短 . 也就是说 H 原子数越多 ,Al 原子对 H 原子吸引越强 ,电子云越向 Al 原子靠近 ,失去一个电子的阳离子比中性原

子的电子云更靠近 Al 原子 . 但它们得到一个电子的阴离子 ,却没有这个规律 .

2. 用 b3lyp 方法得到 AlH ,AlH₂ 和 AlH₃ 分子的离解能为 3.1336eV ,5.3876eV ,9.1424eV ;第一垂直电离能为 8.2340eV ,7.9934eV ,11.2322eV ;垂直电子亲和能 0.2122eV ,0.7280eV ,0.2553eV . 用 qcisd 方法得到 AlH ,AlH₂ 和 AlH₃ 分子的离解能为 1.0632eV ,5.1155eV ,8.8027eV ;第一垂直电离能为 6.0839eV ,7.6799eV ,11.2533eV ;垂直电子亲和能 1.7856eV ,0.3806eV ,− 0.099eV .

3. 这些分子的电子亲和能不大 ,可以认为它们对电子的吸引力不强 . 虽然它们氢原子个数不同 ,但离解能相差不大 ,也就是说它们失去一个电子需要的能量差不多 .

4. 对比 NiH 和 AlH₃在相同温度下的平衡压力 (表 14) ,可知在低温下 ,AlH₃ 的平衡压力高于 NiH 的 ,但是 AlH₃ 的平衡压力仍然相当低 ,同时 ,AlH₃ 的 $D_e = 9.3705\text{eV}$,在 298K 时的 $\Delta G^0 = -163.373\text{kJ}$,所以 AlH₃ 应是热力学上比较稳定的 . 问题在于 AlH₃ 易于部分离解出氢气 ,导致发生化学变质 . 可否储存在含一定氢 (在爆炸极限之外)的气氛中而保持较稳 .

[1] Harzardous substance fact sheet , CAS Number : 7784-21-6 , DOT Number : UN2463 , RTK substance Number : 0060 , DAT : November 1998 , New Jersey Department of Health and Senior Services .

[2] Abstract of Synthesis of Alpha Aluminum Hydride an Advanced Propellant Ingredient , Sol No. : Navy SBIR FY2005.1 , Topic No. : N05-070

[3] J. Bottaro J C , Petree M A , Schmitt R J *et al* 2003 Preparation of aluminum hydride polymorphs , particularly stabilized .alpha.-AlH3 , US Patent # 06228338 , 2001 , ibid , Stabilized aluminum hydride polymorphs US Patent # 06617064 .

[4] Cobos C J 2002 *Journal of Molecular Structure* (THEOCHEM) **581** 17

[5] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* . IV. Constants of Diatomic Molecules , , Van Nostrand Reinhold Co .

[6] Kurth F A , Eberlein R A , Schnockel H , Downs A J , Pulham C R 1993 *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1302

[7] Gurvich L V , Veyts I V , Alcock C B 1989 *Thermodynamic Properties of Individual Substances , Fourth Edition* (Hemisphere Pub. Co. , New York)

[8] Swichart M T , Catoire L 2000 *Com. Flame* **121** 210

[9] Matos M O , Roos B O , Sadlej A J 1988 *Chemical Physics* **119** 71

[10] Pople J A , von Ragué Schleyer P , Spitznagel W 1988 *Chemical Physics Lettlers* **145** 359

[11] Sakurai K , Adams A , Broida H P 1976 *Chemical Physics Lettler* **39** 442

[12] Pyykkö P , Desclaux J P 1976 *Chemical Physics Lettlers* **42** 545

[13] Rice J K , Pasternack L , Nelson H H 1992 *Chemical Physics Letter* **189** 43

[14] Ran M , Jiang G , Zhu Z H *et al* 1999 *Chinese J. Atomic and Molecular Physics* **16** 553 (in Chinese) 冉 鸣、蒋 刚、朱正和等 1999 原子与分子物理学报 **16** 553]

[15] Yan Z X , Xie A D , Wu J H *et al* 2005 *Chinese J. Atomic and Molecular Physics* **22** 375 (in Chinese) 炎正馨、谢安东、吴旌贺等 2005 原子与分子物理学报 **22** 375]

[16] Wang H Y , Tang Y J , Sheng X H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin* **54** 3565 (in Chinese) [王红艳、唐永建、谌晓洪等 2005 物理学报 **54** 3565]

[17] Mao H P , Wang H Y , Ni Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (in Chinese) [毛华平、王红艳、倪 羽等 2004 物理学报 **53** 1766]

[18] Wang H Y , Li Z Y , Tang Y J , Zhu Z H 2000 *Chin. Phys.* **13** 677

[19] Luo C L 1997 *Chin. Phys.* **6** 841

[20] 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)]

[21] Herzberg G 1979 *Molecular spectra and Molecular Structure VI* (New York : Van Norstrand Reinhold Company)

[22] Alexander O E 1977 *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids* (Englewood Cliffs : Prentice-Hall Inc)

[23] Christopher J C 2002 *Essentials of Computational Chemistry* (John Wiley and Sons , Chichester)

[24] Zhu Z H , Liu Y C , Jiang G Q *et al* 1998 *Chinese J. Atomic and Molecular Physics* **15** 435 (in Chinese) [朱正和、刘幼成、蒋国强等 1998 原子分子物理学报 **10** 435]

[25] Zhu Z H , Sun Y , Zhong Z K , Zhang L , Wang H Y 2003 *Chinese J. Atomic and Molecular Physics* **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]

[26] 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)]

[27] Young D A 1991 *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley : University of California Press)

[28] Luo D L , Zhu Z H , Jiang G , Meng D Q , Xue W D 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* (Wuli Huaxue Xuebao) **17** 626 (in Chinese) [罗德礼、朱正和、蒋 刚、蒙大桥、薛卫东 2001 物理化学学报 **17** 626]

[29] Luo D L , Jiang G , Zhu Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* (Wuli Huaxue Xuebao) **17** 913 (in Chinese) [罗德礼、蒋 刚、朱正和等 2001 物理化学学报 **17** 913]

[30] 大角泰章 [日] [Translated by Wu YK , Miao Y Q). 1990 *Property of metallic hydride and application.* (Beijing : Chemical Industry Press) [大角泰章 [日] 著 , 吴永宽、苗艳秋译 1990 金属氢化物性质与应用 . (北京 : 化学工业出版社)]

[31] Wang H Y , Fu Y B , Zhu Z H 2004 *Chemical Research and its Application* **16** 489 (in Chinese) [王和义、傅依备、朱正和 2004 化学研究与应用 **16** 489]

[32] Wang H Y , Fu Y B , Zhu Z H 2004 *Chinese J. Atomic and Molecular Physics* **21** 249 (in Chinese) [王和义、傅依备、朱正和 2004 原子分子物理学报 **21** 249]

Molecular structure of AlH_n ($n = 1-3$) and thermodynamic stability of AlH_3 ^{*}

Sheng Xiao-Hong^{1,†} Zhu Zheng-He² Gao Tao² Luo Shun-Zhong³

¹)(Laboratory Center of Physics , Xihua University , Chengdu 610039 , China)

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

³)(China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

(Received 28 September 2005 ; revised manuscript received 22 January 2006)

Abstract

Geometric configurations and harmonic frequencies of AlH_n ($n = 1-3$) molecule , their univalent cation and univalent anion have been calculated by means of b3lyp and qcisd methods at 6-311 + + g^{**} level with Gaussian03 software packages. Dissociation energies , first vertical ionization energies , electron affinities of the neutral molecules are studied. We compared the above theoretical values with experimental values and other theoretical values from literatures , and found that the values from qcisd method are closer to experimental values , the bond length of AlH_n ($n = 1-3$) and their univalent cation shorten with the H atom numbers increasing in AlH_n molecule. That is to say , the Al atom attracts H atoms stronger as the number of the H atoms increases and electronic cloud are closer to aluminum atom. The computational results show that the equilibrium pressure of AlH_3 is higher than that of NiH , but it is rather low still. For the AlH_3 molecule we have the results : $D_e = 9.3705\text{eV}$, $\Delta G^0 = -163.373\text{kJ}$ at 298.15K , so the AlH_3 molecule is more stable thermodynamically. The problem is that AlH_3 molecule is easier to dissociate and produce hydrogen gas. It may be stable if preserved in hydrogen gas environment.

Keywords : AlH_3 molecule , equilibrium geometries , vertical ionization energy , vertical electron affinity

PACC : 3640 , 3640B , 0570 , 3520G

^{*} Project supported by the Key Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2003Z0501) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022).

[†] E-mail : shengxiaohongb@163.com