

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的电子振动近似方法*杨雷¹⁾ 谌晓洪^{1)2)†} 王玲¹⁾²⁾ 胡连瑞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)

(2012年2月2日收到; 2012年5月20日收到修改稿)

用密度泛函理论在 B3LYP/6-311++g (d, p) 基组水平上对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子的可能较低能量构型进行了几何优化. 结果表明该分子的基态电子态和对称性为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) ($^1A'$) C_s , 计算了氢同位素分子及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的电子能量 E 、定容热容 C_V 和熵 S . 用电子振动近似方法计算了固体 Al_2O_3 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. 当 Al_2O_3 吸附氢 (氕, 氘) 形成固体时, 反应的氢氕氘排代效应的顺序为氕排代氘, 氘排代氢, 与钛等金属与氢及其同位素反应的氢氕氘排代效应的顺序相反. 总体来说, 这种排代效应都非常弱. 随着温度的增加, 这系列反应的氢氕氘排代效应趋于消失.

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子团簇, 热力学函数, 氢同位素效应, 吉布斯自由能改变

PACS: 05.70.-Ce, 31.15.A-, 67.80.ff, 82.20.Nk

1 引言

铝化合物用途广泛, 在火箭推进材料和爆炸材料等方面都有应用. 近年来, 人们对若干铝化合物的光谱、动量、能量、分子结构和激发态进行了大量的理论和实验研究, 对一些重要铝氧化物气态分子的光谱研究也有报道^[1-6]. 铝氧化物及其氢化物的化学组分、空间构型、电荷状态和自旋状态多种多样. 从含能化合物角度来看, 铝的氧化和氢化反应是焰火、燃烧等化学过程中的重要反应^[7-12,13]; 在核电站技术中, 防止氕、氘气扩散有意义: 因为氢原子的中子散射截面较大, 而氕和氘原子的中子散射截面要小些, 人们不希望氢扩散掉, 而希望氕氘扩散掉. 在小范围核聚变技术中, 也有类似情况. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子产生于 Al_2O_3 与氢气或水反应以及铝或氧化铝被切割、溅射、燃烧或焰火反应中. 对铝的氢化物及铝氧化物的氢化物的研究有较多报道, 其中理论上, Cobos^[14] 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^[15] 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^[16] 观察了 AlOH 分子基态的电子光谱; NIST-JANAF 给出了 AlOH 的部分热力学数据. Al_2O_3 作为重要的铝氧化物, 理论和实验上都有广泛的研究, 但它氢化后的产物报道不多. 目前还没有查到关于 Al_2O_3 与氢 (氕, 氘) 气反应生成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的热力学函数与温度关系的实验和理论有关的文献报道. $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2(\text{s})$ 属多相反应, 要计算出该过程的焓变 ΔH^0 , 熵变 ΔS^0 和吉布斯自由能改变 ΔG^0 以及它们与温度的关系, 才能计算这个过程的氢气平衡压与温度的关系. 对于气相反应, 特别是理想气体反应, 相对容易, 对于有固相参与的反应, 相关计算难度较大, 仅用能带理论很难准确确定上述热力学函数变化关系. 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, 而这

* 四川省科技支撑计划 (批准号: 2009PZ0055) 和四川省教育厅重点项目 (批准号: 10ZA105) 资助的课题.

† E-mail: shengxiaohongb@163.com

种计算的相互作用势及构型积分是关键, 很难准确解决. 这种方法是严格正确的, 但结果仍是近似的.

本文用本课题组提出的电子振动近似方法, 研究 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2(\text{s})$ 的热力学函数与温度的关系. 计算表明: 当 Al_2O_3 吸附氢(氕、氘)形成 C_s 对称性的气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 结构对应的固体时, 氢氘氕排代效应的顺序为氕排代氘, 氘排代氢. 与本课题组以前研究钛等金属的氢氘氕排代效应的顺序相反. 但这种排代效应非常弱, 随着温度的增加趋于消失. 这种效应本文仅从理论得到, 需要实验进一步证实. 如果实验证实这种排代顺序正确, 将有利于解决在核电站技术里的中子慢化过程中减少不利于中子慢化的氕和氘.

2 电子-振动近似理论

本课题组提出的电子-振动近似方法的基本要点为: 设在固态时, 只考虑电子的振动, 忽略其平动和转动. 用量子力学方法优化基态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子, 取其电子和振动能量及熵, 近似为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 处于固体时的值. 气相 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2(\text{g})$ 反应, 可准确计算其离解能 D_e , 它等于反应过程的电子能量变化, 实际上即反应的电子焓变化 ΔH_e , 假定这个电子焓变计算方法同样适用于含固态的反应过程 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2(\text{s})$, 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 .

德拜-爱因斯坦(Debye-Einstein)的固体热容理论^[17,18]的基本假定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. 这种振动为同频率量子谐振, 从而得到固体热容与温度的关系. 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, 因此, 德拜-爱因斯坦的固体热容理论是近似正确, 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(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^[19,20].

本课题组提出的电子-振动近似方法已经应用于 Ni-H 系统^[21,22]、ZrCo 合金-H 系统^[22]、Pd-H

系统和 Al-H 系统^[21-23], 得到的平衡压力与实验符合, 并得到氢同位素效应, 即 $P_{\text{H}_2} < P_{\text{D}_2} < P_{\text{T}_2}$, 即氢可排代氘, 而氘可排代氕, 本文进一步应用于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 系统, 进一步完善电子-振动近似方法^[21].

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, 从而计算出氢同位素的吸附平衡压力, 需要计算 H_2 , D_2 , T_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{D}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{T}_2$ 分子基态的三个基本热力学函数, 即电子能量 E , 定容热容 C_V 和熵 S , 则其他都可以由热力学关系导出.

为了计算 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{D}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{T}_2$ 的热力学函数, 首先要确定 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的基态结构. 气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的几何基态构型与气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 相同, 热力学函数和能量不同, 所以本文首先确定 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 的基态几何构型, 并将基态结构近似对应一种 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 固体. 根据文献^[22-24]报道, Gaussian03 程序^[25]B3LYP 方法对气态分子结构的预测是合理的, 由于气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的结构缺少实验数据, 所以本文也用该方法对其基态构型进行了预测. B3LYP 方法是 B3, 即三参数 Becke^[15] 泛函和 Lee-Yang-Parr (LYP)^[15] 的广义梯度泛函相结合的一种泛函方法.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子可能的构型非常多, 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 的各种结构在每一个 Al 或 O 原子上分别加一个氢原子, 在 B3LYP/6-311++g(d, p) 水平上, 多重性为 1, 3, 5 时分别优化, 取能量最低、无负频率的构型. 得到的基态结构与用原子分子反应静力学分析的可能多重性只能为 1 或 3 的结果是一致的. 其能量如表 1, 图 1 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 分子的几何结构图. 其中一重态 14 个, 三重态 6 个和五重态 2 个. 图 1 中标注的 S 为一重态, T 为三重态, Q 为五重态. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的结构非常复杂, 用以上的方法得到能量较低的 21 个可能的稳定和亚稳定构型. 从表 1 可以看出, 这些能量较低的构型中, 全域能量最低的是 S-1 (C_s), 该分子为平面分子, 其中一个 Al 原子以 sp^2 杂化轨道与三个氧原子构成共价键, 另外一个 Al 原子以 p 轨道与氧原子成键.

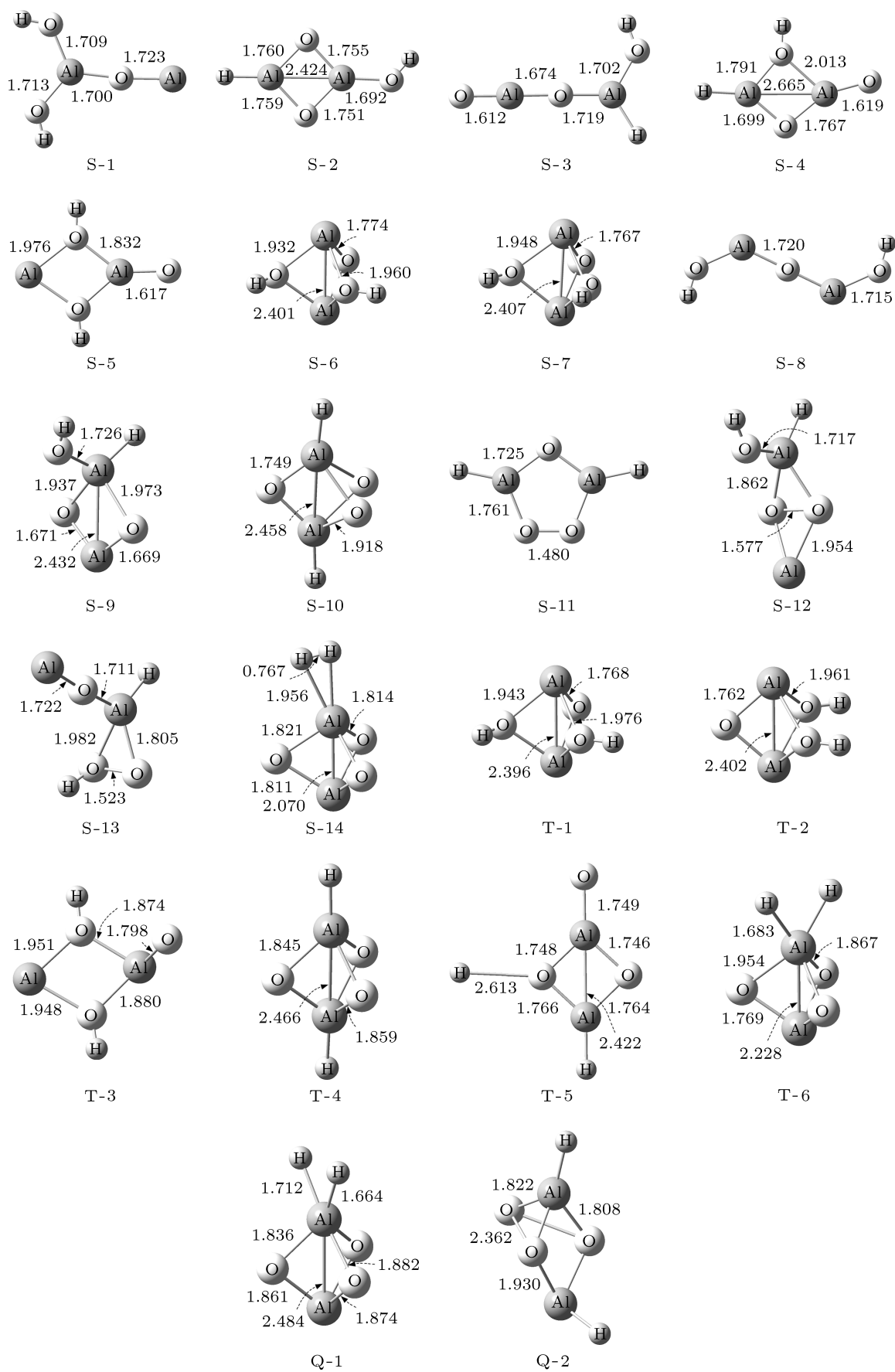


图1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的稳定几何构型

两个 Al 原子间有一个氧原子. 能量第二低的为 S-2, 也是平面分子, 两个 Al 原子间距为 2.424 Å (1 Å=0.1 nm), 它们是成键的, 两个 Al 原子和两个氧原子构成了两个环. 这四个原子构成了离域键, 它的能量只比基态能量高 17.2 kJ/mol. 其他异构体比基态

能量高 126 kJ/mol 以上, 对此本文不详细讨论. 虽然对三重态和五重态都进行了研究, 但能量比基态能量高得太多, 不够稳定. 具有立体构型的 S-6, S-7, S-10, S-13 和 S-14 都具有较高的能量, 三重态和五重态的稳定构型中立体构型比较多.

表 1 Al₂O₃H₂ 分子的较低能量稳定构型总能量

	S-1 (C _s , ¹ A')	S-2 (C _s , ¹ A')	S-3 (C _s , ¹ A')	S-4 (C _s , ¹ A')	S-5 (C _{2v} , ¹ A ₁)	S-6 (C _s , ¹ A')	S-7 (C _{2v} , ¹ A ₁)	S-8 (C _{2h} , ¹ A _g)	S-9 (C _i , ¹ A)	S-10 (C _{2v} , ¹ A ₁)	
-E	712.08622	712.07972	712.01605	712.01444	712.01327	711.99863	711.99621	711.99482	711.97576	711.93634	
ΔE	0.0	17.2	184.2	188.4	191.8	230.3	236.6	239.9	290.1	393.6	
Al-Al	3.419	2.424	3.393	2.664	2.995	2.402	2.407	3.441	2.432	2.458	
⟨S ² ⟩	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	S-11 (C _{2v} , ¹ A ₁)	S-12 (C _s)(C _i , ¹ A)	S-13 (C _s)	S-14 (C _s , ³ A'')	T-1 (C _{2v} , ³ B ₁)	T-2 (C _i , ³ A)	T-3 (C _{2v} , ³ B ₁)	T-4 (C _i , ³ A)	T-5 (C _s)	Q-1 (C _s)	Q-2 (C _s)
-E	711.93337	711.92013	711.91255	711.84839	711.99105	711.98915	711.93724	711.92317	711.87835	711.78767	711.76528
ΔE	401.5	436.3	456.4	624.7	250.0	255.0	391.5	428.3	546.0	784.2	843.2
Al-Al	2.779	3.343	3.432	2.070	2.396	2.402	3.013	2.466	2.422	2.484	3.008
⟨S ² ⟩	0.0	0.0	0.0	0.0	2.00	2.00	2.00	2.02	2.00	6.03	6.03

图 1 的 S-1 给出了 Al₂O₃X₂ (X = H, D, T) 分子基态的几何结构. Al₂O₃X₂ (X = H, D, T) 的基态几何结构是平面分子, 该分子为两个铝原子都与中间一个氧原子成键, 其中一个铝原子再与另外两个氧原子成键, 这两个最外边的氧再分别与一个氢原子成键. 该分子中 Al 和 O 的化学键结合与文献给出的基态 Al₂O₃ 分子不一致, 而与文献 [14] 报道的基态 Al₂O₃ 结构在 Al 和最外面的 O 分别结合一个 H 的 S-2 构型与基态能量构型相比能量高了 17.2 kJ/mol.

本文用 B3LYP/6-311++g(d, p) 方法预测 Al₂O₃X₂ (X = H, D, T) 分子基态结构时, 对每一种分子假设多种可能结构, 不同的多重性, 并计算能

量较低且无负频率的结构的谐振频率, Al₂O₃H₂ 分子基态结构的谐振频率 ν 和振动强度 I 的见表 2. 频率后的 () 内为该振动的对称性, [] 内为该振动的红外谱强度 (km·mol⁻¹), 结构部分分子式后 () 内为该分子结构的电子态, 电子态后为该结构分子的对称性. 图 1 的 S-1 结构的简谐振动中有 5 个简谐振动的红外谱强度较强, 即 352(A''), 621(A'), 641(A'), 905(A') 和 1049 cm⁻¹ (A'). 它们的红外谱强度超过 100 km·mol⁻¹. 如果要用红外谱确定该分子, 应主要找这些红外吸收线. 虽然这个系列分子缺少实验数据, 但本课题组 [14] 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 2 基态 Al₂O₃H₂ 分子的谐振频率和红外谱强度

分子	谐振频率/cm ⁻¹ 和红外谱强度/km·mol ⁻¹
Al ₂ O ₃ H ₂ (A') C _s	70 (A') [1], 112 (A'') [0], 205 (A') [37], 266 (A') [35], 310 (A') [18], 352 (A'') [282], 383 (A'') [41], 469 (A') [31], 621 (A') [157], 641 (A') [161], 797 (A') [33], 905 (A') [160], 1049 (A') [622], 3934 (A') [89], 3942 (A') [71]

表 3 列出了 Al₂O₃H₂ 分子可能的基态结构的电子能量 (E_T)、零点能 (E_z)、摩尔热容 (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, 该系列分子的可能基态的合理离解极限通道非常复杂, 而图 1 S-1 的 Al₂O₃H₂ (¹A') C_s 分子的如下

离解极限: $2 \cdot \text{Al} (X^2P_g) + 3 \cdot \text{O} (X^3P_g) + 2\text{H} (X^2S_g)$ 是合理理解通道之一. 为考察 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的稳定性, 定义 $\Delta E_m = 2 \cdot E_{\text{Al}} + 3 \cdot E_{\text{O}} + 2 \cdot E_{\text{H}} - E_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2}$ 为该分子的原子化能. $E_{\text{Al}} = -242.386 \text{ a.u.}$, $E_{\text{O}} = -75.090 \text{ a.u.}$, $E_{\text{H}} = -0.502 \text{ a.u.}$ 该分子的可能基态的原子化能见表 3. 垂直电离能定义为: 将所研究的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结构的中性分子的能量相减, 得到的能量差. 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 3.

表 3 基态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的能量和热力学性质

$E_T/\text{a.u.}$	$E_z/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_V/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta E_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	IP/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	EA/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
-712.0862	20.08	95.88	351.54	2728.60	868.70	-8.17

由严格的热力学很容易导出 H 和 S 与温度的关系,

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

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

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

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

式中 N 是阿伏加德罗常数. 同时, Debye 温度定义为

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

式中 h 和 \hbar 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, $\nu(\text{s}^{-1})$ 和 $\omega(\text{cm}^{-1})$ 为谐振频率. 其中 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Al_2O_3 的 Debye 温度 $\Theta = 980 \text{ K}$, 则可以算出 298 K 时的 E_{298} 为 $13.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 可以认为该固体在 298 K 时的焓 $H_{298} = 13.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 对于 Al_2O_3 , (1) 和 (2) 式中的常数 $a = 109.36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $b =$

$18.34 \text{ J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$, $c = 0$, $d = -30.43 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 43.63 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $B = 93.20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 从而计算出 Al_2O_3 不同温度下的 H 和 S , 见表 4. 用 Al_2O_3 的 Debye 温度计算得到它在 298 K 时的焓, 再根据 Al_2O_3 的 a, b, c, d, A 和 B 值由 (1) 式, (2) 式计算得到它在不同温度下的 H 和 S , 列于表 4. 将该分子和氢分子以及它们用 D, T 代替 H 原子分别得到的分子的结构用 B3lyp/6-311++g (d, p) 进行结构和频率优化, 改变温度和同位素质量得到它们在温度为 298, 398, 498, 598, 698, 798, 898, 1098 K 时的电子振动能量、熵和等容热容, 列于表 5—7. 根据电子振-转近似理论, 将它们的电子振动总能量近似作为该气体分子相应的固体的焓, 电子总振动熵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 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + X_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3X_2(\text{s})$ ($X = \text{H, D, T}$) 反应的熵、焓和吉布斯自由能改变.

根据电子振-转近似理论, 为了计算 X ($X = \text{H, D, T}$) 气体的平衡压力, 需要计算下述六个反应的标准生成焓 ΔH^0 、生成熵 ΔS^0 和 Gibbs 函数改变 ΔG^0 .

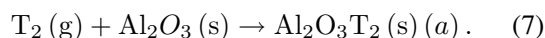
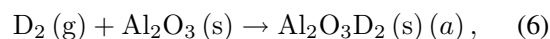
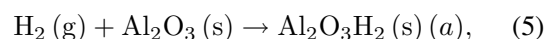


表 4 Al_2O_3 的熵和焓与温度的关系

温度/K	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	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 5 基态 H₂, Al₂O₃ 和 Al₂O₃H₂ 的总能量和原子化能

分子	Al ₂ O ₃ (³ B ₂) C _{2v}	H ₂ (¹ Σ _g) D _{∞h}	Al ₂ O ₃ H ₂ (¹ A') C _s
E _z /a.u.	-710.73703	-1.17957	-712.08621581
D _e /eV	18.90091	4.76356	28.2799296
D _e /kJ·mol ⁻¹	1823.64243	459.60887	2728.571186

表 6 基态 X₂ 和 Al₂O₃X₂ (X = H, D, T) 分子的热力学函数值

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 ₂ (¹ A') C _s									
S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	351.477	383.320	410.094	433.058	453.088	470.837	486.761	501.211	514.443
E _V /kJ·mol ⁻¹	102.884	113.089	124.220	135.945	148.080	160.504	173.166	186.026	199.053
C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	95.859	107.375	114.696	119.527	122.930	125.521	127.640	129.465	131.093
Al ₂ O ₃ D ₂ (¹ A') C _s									
S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	360.440	393.413	420.835	444.248	464.663	482.776	499.063	513.873	527.453
E _V /kJ·mol ⁻¹	88.065	98.656	110.075	122.051	134.429	147.130	160.098	173.296	186.691
C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	100.401	110.657	117.283	121.942	125.509	128.426	130.892	133.010	134.839
Al ₂ O ₃ T ₂ (¹ A') C _s									
S _{EV} /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	366.451	399.897	427.625	451.305	471.980	490.348	506.879	521.915	535.703
E _V /kJ·mol ⁻¹	81.828	92.582	104.139	116.258	128.803	141.696	154.874	168.290	181.898
C _V /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	102.327	112.084	118.652	123.495	127.317	130.436	133.023	135.183	136.995

ΔH⁰, ΔS⁰ 和 ΔG⁰ 的具体计算方法见文献 [23], 并列于表 8. 根据公式 ΔG = 2.303 × 0.5 × kT × lg P_{X₂}, 其中 P_{X₂} 为 X 气 (X = H, D, T) 的平衡压强, 计算出 X 气 (X = H, D, T) 的平衡压强. 计算得到的平衡压强列于表 8.

4 Al₂O₃(s) + X₂ (g) → Al₂O₃ X₂ (s) (a) (X = H, D, T) 反应的热力学函数

表 7 计算出了反应 Al₂O₃(s) + X₂ (g) → Al₂O₃

X₂ (s) (a) (X = 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, 而氘可以排代氢, 这与本课题组研究钛等的氢氘氚排代效应的顺序相反, 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.

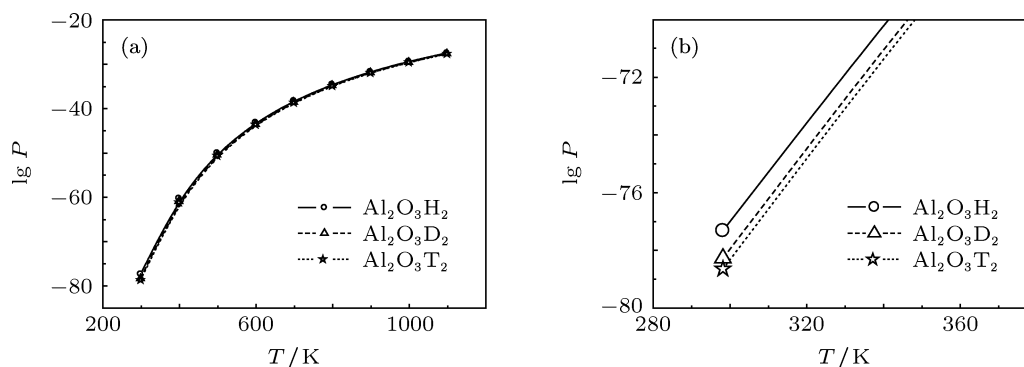


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 反应的氢平衡压力与温度的关系曲线

表 7 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 反应的热力学函数在温度 298.15—1098.15 K 的计算值 ($1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)

T/K	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15	998.15	1098.15
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$									
$-\Delta H^0$	93.32015	93.73155	94.21085	94.71435	95.23505	95.77575	96.33545	96.91715	97.52185
ΔS^0	40.612	40.01	39.384	38.828	38.33	37.875	37.449	37.045	36.657
$-\Delta G^0$	105.4286	109.6615	113.83	117.9393	121.9951	126.0057	129.9703	133.8936	137.7767
$-\lg P_{\text{H}_2}$	77.317	60.2225	49.9629	43.1122	38.2072	34.5189	31.6407	29.3302	27.4325
$P_{\text{H}_2}/\text{atm}$	4.8192 $\times 10^{-78}$	5.99055 $\times 10^{-61}$	1.08908 $\times 10^{-50}$	7.72368 $\times 10^{-44}$	6.20582 $\times 10^{-39}$	3.02756 $\times 10^{-35}$	2.28699 $\times 10^{-32}$	4.67486 $\times 10^{-30}$	3.69388 $\times 10^{-28}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{D}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{D}_2$									
$-\Delta H^0$	95.01215	95.33155	95.74285	96.18935	96.66105	97.14975	97.65845	98.18815	98.73985
ΔS^0	39.314	38.981	38.508	38.053	37.634	37.247	36.881	36.533	36.195
$-\Delta G^0$	106.7336	110.8518	114.9256	118.9508	122.9352	126.8784	130.7831	134.6536	138.4874
$-\lg P_{\text{D}_2}$	78.2741	60.8762	50.4438	43.4819	38.5016	34.758	31.8386	29.4967	27.574
$P_{\text{D}_2}/\text{atm}$	5.32036 $\times 10^{-79}$	1.32981 $\times 10^{-61}$	3.59884 $\times 10^{-51}$	3.29685 $\times 10^{-44}$	3.15048 $\times 10^{-39}$	1.74583 $\times 10^{-35}$	1.45004 $\times 10^{-32}$	3.18638 $\times 10^{-30}$	2.66677 $\times 10^{-28}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{T}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{T}_2$									
$-\Delta H^0$	95.68515	95.96655	96.34685	96.76735	97.21105	97.67275	98.15345	98.65615	99.18285
ΔS^0	38.744	38.522	38.116	37.712	37.335	36.984	36.651	36.331	36.018
$-\Delta G^0$	107.2367	111.3041	115.3343	119.3248	123.2765	127.1915	131.0715	134.9199	138.736
$-\lg P_{\text{T}_2}$	78.643	61.1246	50.6232	43.6186	38.6085	34.8438	31.9088	29.5551	27.6235
$P_{\text{T}_2}/\text{atm}$	2.27521 $\times 10^{-79}$	7.50637 $\times 10^{-62}$	2.38102 $\times 10^{-51}$	2.40644 $\times 10^{-44}$	2.46321 $\times 10^{-39}$	1.43296 $\times 10^{-35}$	1.23357 $\times 10^{-32}$	2.78578 $\times 10^{-30}$	2.37948 $\times 10^{-28}$

5 结论

1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 气态分子的基态为具有 C_s 对称性的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ($^1A'$), 它是平面分子. 该分子为两个铝原子都与中间一个氧原子成键, 其中一个铝原子再

与另外两个氧原子成键, 这两个最外边的氧再分别与一个氢原子成键.

2) 从表 7 和图 2 可以看到: Al_2O_3 吸附氢 (氘, 氚) 形成 C_s 对称性结构的气态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}_2$ ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) 结构相对应的固体时, 反应的氢氘氚排代效

应的顺序为氙排代氙, 氙排代氢. 这与钛等与氢同位素反应的氢氙氙排代效应的顺序相反. 总体来说,

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氙氙排代效应趋于消失.

- [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*, Combustion Institute Pittsburg, PA p1899
- [8] Friedman R, MaCek A 1963 *9th Symposium (International) on Combustion*, Combustion Institute Pittsburgh, PA p703
- [9] Mao H P, Wang H Y, Ni Y, Xu G L, Ma M Z, Zhu Z H, Tang Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (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** 1766]
- [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, 唐永健, 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] 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)]
- [14] Cobos C J 2002 *J. Mol. Struct.* **581** 17
- [15] Vacek G, De Leeuw B J, Schaefer III H F 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8704
- [16] Pilgrim J S, Robbins D L, Duncan M A 1993 *Chem. Phys. Lett.* **202** 203
- [17] 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)]
- [18] Alexander O E 1977 *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids* (Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc)
- [19] Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure VI* (Newyork: van Norstrand Reinhold Company)
- [20] Christopher J C 2002 *Essentials of Computational Chemistry* (Chichester: John Wiley and Sons)
- [21] Zhu Z H, Liu Y C, Jiang G, Tan M L, Wu S, Jiang G Q, Luo D L 1998 *Chin. J. Atomic and Molecular Physics* **10** 435 (in Chinese) [朱正和, 刘幼成, 蒋刚, 谭明亮, 武胜, 蒋国强, 罗德礼 1998 原子分子物理学报 **10** 435]
- [22] Zhu Z H, Sun Y, Zhong Z K, Zhang L, Wang H Y 2003 *Chin. 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]
- [23] Shen X H, Zhu Z H, Gao T, Luo S Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3420 (in Chinese) [湛晓洪, 朱正和, 高涛, 罗顺忠 2006 物理学报 **55** 3420]
- [24] Shen X H, Gao T, Luo S Z, Ma M Z, Xie A D, Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1113 (in Chinese) [湛晓洪, 高涛, 罗顺忠, 马美仲, 谢安东, 朱正和 2006 物理学报 **55** 1113]
- [25] Gaussian 03, Revision B 03, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven Jr T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A, 2003 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA

Electron-vibration approximate method for hydrogen isotope compounds Al_2O_3X_2 ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$)*

Yang Lei¹⁾ Shen Xiao-Hong^{1)2)†} Wang Ling¹⁾²⁾ Hu Lian-Rui¹⁾

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

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

(Received 2 February 2012; revised manuscript received 20 May 2012)

Abstract

The geometric configurations, vibration frequencies and thermodynamics properties of Al_2O_3X_2 ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) molecular clusters with lower energy are optimized using the 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 are calculated by the solid electron-vibration approximate method and thermodynamic formulae at temperatures of 298, 398, 498, 598, 698, 798, 898, 998 and 1098 K, and then the relationships between the equilibrium pressure of hydrogen (deuterium or tritium) gas and temperature in these reactions are obtained. The results show that the ground state of the gaseous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ is Al_2O_3X_2 ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) ($^1A'$) C_s . Hydrogen can be displaced by deuterium; deuterium can be displaced by tritium in the reactions between Al_2O_3 and X_2 with the productions of solid Al_2O_3X_2 which relates to ground gaseous Al_2O_3X_2 with C_s symmetry. This displacement sequence is opposite to that in the reactions between titanium and X_2 . These displacement effects are very weak, and they are weaker and weaker as the temperature increases.

Keywords: Al_2O_3X_2 ($X = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) molecular cluster, thermodynamic function, hydrogen isotope effect, change of Gibbs free energy

PACS: 05.70.-Ce, 31.15.A-, 67.80.ff, 82.20.Nk

* Project supported by the Science Supporting Plan of Sichuan Province, China (Grant No. 2009PZ0055) and the Major Project of Education Department in Sichuan Province, China (Grant No. 10ZA105).

† E-mail: shengxiaohongb@163.com