

## 金属钯表面吸附氢同位素的量子力学计算\*

王和义<sup>a\*\*</sup>, 傅依备<sup>a</sup>, 朱正和<sup>b</sup>

(a. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900;

b. 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

**摘要:** 基于原子分子反应静力学和群论,应用密度泛函方法 B3P86,对 H(D,T)用基集合 6-311G\*\*,对 Pd用基集合 SDD\*\*,优化后进行势能面扫描,得到各分子的微观性质,包括构形、多重性、能量、电子状态、键角、平衡键长、谐振频率、谐性力常数和离解能,得到 H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>,T<sub>2</sub>)和 PdH(PdD,PdT)的电子状态分别为  $^1\Sigma_g^+$ (D<sub>∞v</sub>)和  $^2\Sigma^+$ (C<sub>∞v</sub>),离解能分别为 4.5918 和 2.6268 eV.并进一步计算得到反应过程的  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta S_f^\circ$ 、 $\Delta G_f^\circ$ 和平衡压力,并导出他们与温度的函数关系,计算结果与实验数据相近.

**关键词:** PdH(D,T); 氢同位素分子; 热力学函数

中图分类号: O561.4 文献标识码: A

## Adsorption Study of Hydrogen Isotopes on Metal Palladium Surface by Quantum Mechanism Computation

Wang Heyi<sup>a\*\*</sup>, Fu Yibei<sup>a</sup>, Zhu Zhenghe<sup>b</sup>

(a. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900;

b. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** Based on atomic and molecular reaction statics and group theory, the density functional method (B3P86) with basis sets SDD\*\* for Pd and 6-311G\*\* for H(D and T) have been used, and the ground states of H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>,T<sub>2</sub>) and PdH(PdD,PdT) are derived to be  $^1\Sigma_g^+$ (D<sub>∞v</sub>) and  $^2\Sigma^+$ (C<sub>∞v</sub>), respectively, the dissociation energy of H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>,T<sub>2</sub>) and PdH(PdD,PdT) are 4.5918 and 2.6268 eV, respectively. The  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta S_f^\circ$  and  $\Delta G_f^\circ$  from those reactions and the relationship of the equilibrium pressure with the temperature are obtained. It indicates that these results have good accordance with experimental data.

**Key words** PdH, Hydrogen isotopes, Thermodynamic functions

### 1 引言

金属氢同位素化合物的应用涉及能源、同位素分离以及 ICF 固体靶性质,特别钯合金膜扩散法由于具有独特的纯化性能,是其他物理方法或化学方法无法比拟的,是目前主要的氢同位素提取、分离和

纯化方法<sup>[1]</sup>.当前,对于氢同位素在钯合金膜中的吸附与扩散行为研究只侧重实验研究<sup>[1]</sup>,理论探讨较少.通过实验测定不同温度下的氢同位素分子的吸附平衡压力,可测得热力学函数,但是,这些与钯或合金的晶体完整性和气体在固相中的扩散等诸因素关系密切,所以测定的重复性差.理论研究是一个

\* Project supported by the Science and Technology Project of China Academy of Engineering Physics (20000547).

\*\* Corresponding author, Email: heyiwang@163.net or zhuxm@scu.edu.cn

Received 20 January 2004; in final form 16 April 2004.

急待开展的重要方面,例如,可用量子力学方法能准确计算单个分子的性质进而用统计热力学方法计算热力学函数  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta S_f^\circ$  和  $\Delta G_f^\circ$ . 然而,当涉及固相(如 Pd、PdH 等)参与的多相反应,则十分困难. 一般讲,计算包含固相成分的多相化学反应是很困难的. 我们从量子力学出发,将电子与振动近似法<sup>[2-6]</sup>用于钯与氢同位素系统,结合统计热力学,研究钯与氢同位素多相化学反应的热力学平衡,导出 298.15 ~ 700 K 标准生成热力学函数以及压力与温度的平衡关系,并探讨氢同位素效应.

## 2 氢同位素及其钯化合物的性质

应用密度泛函 B3P86 方法,对 H、D、T 用基集合 6-311G\*\*, 对 Pd 用基集合 SDD\*\*, 优化后进行势能面扫描,可得到各分子的离解能. 其微观性质列于

表 1 中,包括构形、多重性、能量、电子状态、键角、平衡键长  $R_e$ 、谐振频率  $\omega_e$ 、谐性力常数  $f_2$  和离解能. 表 2 列出六个分子的二个基本热力学函数能量  $E$  和熵  $S$ . 因量子力学计算单个分子的性质可视为气体性质,而 PdH、PdD 和 PdT 显然是固态. 假定仅考虑振动时可近似视为固体,这与 Debye 的理想固体热容理论相似. 例如, PdH 在 350 K 时平动、转动、振动和电子能计算值分别为 4.36391、2.91206、12.3930 和 0 kJ/mol,总能量为 19.66701 kJ/mol,而在表 2 中仅列出了振动能量  $E_V$  为 12.3930 kJ/mol.

还可指出, PdH 在 350 K 时的平动、转动、振动和电子熵分别为 170.406、37.5598、0.01673 和 5.76137 J/molK,同理,近似地用电子与振动熵的和  $S_{EV}$  代替 PdH 的熵,例如,350 K 时 PdH 的熵为 5.77810 J/molK.

表 1 氢同位素分子和其钯化合物的微观性质  
Table 1 The structure properties of hydrogen isotopes and its palladium compounds

Molecular	Structure	Bond angle/(°)	$R_e$ /nm	Degree of freedom	$E$ /a. u.	State	Irreducible representation	$\omega_e$ /cm <sup>-1</sup>	$f_2$ /(mD/nm)	$D_e$ /eV
H <sub>2</sub>	H-H(D <sub>∞h</sub> )	∠HH = 180	0.07453	1	-1.2151518	<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Σ <sub>g</sub>	4418.48	1.15926	4.5918
D <sub>2</sub>	D-D(D <sub>∞h</sub> )	∠DD = 180	0.07453	1	-1.2151518	<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Σ <sub>g</sub>	3125.54	1.15926	4.5918
T <sub>2</sub>	T-T(D <sub>∞h</sub> )	∠TT = 180	0.07453	1	-1.2151518	<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Σ <sub>g</sub>	2554.15	1.15926	4.5918
PdH	Pd-H(D <sub>∞h</sub> )	∠PdH = 180	0.15295	2	-128.90477	<sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	Σ <sup>+</sup>	2071.13	0.25710	2.6268
PdD	Pd-D(D <sub>∞h</sub> )	∠PdD = 180	0.15295	2	-128.90477	<sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	Σ <sup>+</sup>	1471.92	0.26187	2.6268
PdT	Pd-T(D <sub>∞h</sub> )	∠PdT = 180	0.15295	2	-128.90477	<sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	Σ <sup>+</sup>	1211.08	0.26781	2.6268

表 2 H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>、T<sub>2</sub>、PdH、PdD 和 PdT 的热力学函数值  
Table 2 The thermodynamic properties of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>, PdH, PdD and PdT

	$T$ /K	298.15	350	400	450	500	550	600	650	700
H <sub>2</sub>	$E$ /(kJ/mol)	32.6268	33.7021	34.7439	35.7816	36.8234	37.8610	38.9028	39.9405	40.9865
	$S$ /(J/mol)	130.315	134.980	138.867	142.294	145.361	148.135	150.666	153.001	155.150
D <sub>2</sub>	$E$ /(kJ/mol)	24.8906	25.9701	27.0119	28.0495	29.0914	30.1374	31.1875	32.2419	33.3046
	$S$ /(J/mol)	144.708	149.373	153.260	156.691	159.762	162.548	165.097	167.452	169.645
T <sub>2</sub>	$E$ /(kJ/mol)	21.4765	22.5518	23.5936	24.6396	25.6898	26.7483	27.8152	28.8947	29.9909
	$S$ /(J/mol)	153.101	157.766	161.661	165.101	168.188	171.000	173.582	175.975	178.209
PdH	$E_V$ /(kJ/mol)	12.3888	12.3930	12.4014	12.4223	12.4516	12.4976	12.5604	12.6441	12.7445
	$S_{EV}$ /(J/mol)	5.76555	5.77810	5.80321	5.84505	5.87015	5.99986	6.10864	6.23834	6.38897
PdD	$E_V$ /(kJ/mol)	8.81987	8.84498	8.89100	8.96631	9.06254	9.18806	9.33450	9.51023	9.70270
	$S_{EV}$ /(J/mol)	5.81576	5.89944	6.02496	6.19650	6.40152	6.63582	6.89523	7.17138	7.46007
PdT	$E_V$ /(kJ/mol)	7.28434	7.34292	7.43078	7.55212	7.70274	7.87847	8.08349	8.30942	8.55628
	$S_{EV}$ /(J/mol)	5.92873	6.10446	6.33876	6.61909	6.93707	7.27598	7.64835	7.99144	8.35545

### 3 固体 Pd 的焓和熵值

固体 PdH、PdD 和 PdT 没有宏观热力学函数值可以借用,因而采用上述量子力学计算的近似值,但是固体 Pd 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.

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

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

式中,  $H_T$  为温度  $T$  时的焓值;  $H_{298}$  为标准状态时的

焓值;  $S_T$  为  $T$  时的熵值. 熵的绝对值是可以测定的,而焓的绝对值无法确定. 根据 Debye 的固体量子论

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

式中  $N$  是阿佛加得常数. 同时, Debye 温度定义为:

$$\Theta = h\nu/k = \hbar\omega/k \quad (4)$$

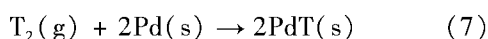
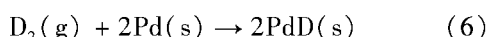
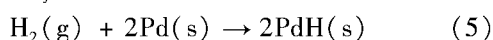
式中,  $h$  和  $\hbar$  为普朗克常数;  $k$  为波曼常数;  $\nu$  和  $\omega$  为谐振子频率. Pd 的  $\Theta = 274$  K, 则  $\nu = 5.7093 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , 可以算出 298 K 时的  $E$  为 7.95295 kJ. 对 Pd, (1) 式和 (2) 式中常数,  $a = 24.2672 \text{ J/molK}$ ,  $b = 5.77392 \text{ J/molK}^2$ ,  $c = d = 0$ ,  $A = 7.49354 \text{ kJ/mol}$ ,  $B = 102.926 \text{ J/molK}$ , 从而可计算出不同温度下的  $H$  和  $S$ , 见表 3.

表3 Pd 的  $H$  和  $S$   
Table 3 The  $S$  and  $H$  of Pd

$T/\text{K}$	298.15	350	400	450	500	550	600	650	700
$S/(\text{J/Kmol})$	37.0870	41.2752	44.8065	47.9528	50.7979	53.4004	55.8020	58.0321	60.1199
$H/(\text{kJ/mol})$	7.95127	9.30647	10.6282	11.9642	13.3147	14.6796	16.0590	17.4527	18.8611

### 4 PdH、PdD 和 PdT 的生成热力学函数

需要计算下述三个反应标准生成焓  $\Delta H_f^\circ$ 、生成熵  $\Delta S_f^\circ$  和  $\Delta G_f^\circ$ ,



举例计算反应式(8)在 298.15 K 时的  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta S_f^\circ$  和  $\Delta G_f^\circ$ , 这时,

$$\Delta H_f^\circ = 2H(\text{PdH}) - 2H(\text{Pd}) - H(\text{H}_2) \quad (8)$$

如前所述, 振动能量  $E_\nu$  近似为 PdH 的能量, 且  $E_\nu = H$ , 则由表 2,  $2H(\text{PdH}) = 2 \times 12.3888 \text{ kJ}$ , 而由表 3,  $2H(\text{Pd}) = 2 \times 7.95127 \text{ kJ}$ , 对气体  $\text{H}_2$ ,  $H = E + PV = E + RT = 32.6268 + 2.47693 \text{ kJ}$ , 这时仅考虑了平动, 转动和振动的焓变化, 还需计入电子能量的变化.

$$\Delta H_e = De(\text{H}_2) - 2De(\text{PdH}) \quad (9)$$

因为  $\text{H}_2$  的离解能为 4.5918 eV, PdH 的离解能为 2.6268 eV, 可算出反应的电子能量(电子焓)的变化为  $-53.8520 \text{ kJ}$ , 根据 Born-Oppenheimer 近似<sup>[7,8]</sup>, 这个值可代表(5)~(7)式在各个温度下的电子焓变化, 则

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= 2 \times 12.3888 - 2 \times 7.95127 - \\ &\quad (32.6268 + 2.47693) - 53.8520 \\ &= -90.0824 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S_f^\circ = 2S_{E\nu}(\text{PdH}) - 2S(\text{Pd}) - S(\text{H}_2) \quad (10)$$

同样由前述, 则

$$\begin{aligned} \Delta S_f^\circ &= 2 \times 5.76555 - 2 \times 37.0870 - 130.315 \\ &= -192.955 \text{ J} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90.0824 + 298.15 \times 192.955 \times 10^{-3} \\ &= -32.5528 \text{ kJ} \end{aligned}$$

因为

$$\Delta G_f^\circ = -RT \ln k_p' = RT \ln P_{\text{H}_2} \quad (11)$$

代入  $\Delta G_f^\circ = -32552.8 \text{ J}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ , 则  $P_{\text{H}_2} = 0.201 \text{ Pa}$ . 在表 4 中列出反应(5)~(7)式在 298.15~700 K 时的计算值.

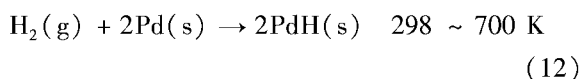
由表 4 所列计算数值, 可以看到, ① 在 298~700 K, 对于吸氢、吸气和吸氙过程均为放热过程, 温度越高, 放热越多; 熵变均减小, 温度越高, 负得越多;  $\Delta G_f^\circ$  则随温度而增大, 即平衡常数随之减小, 平衡压力随之增大. ② 在每一给定温度下, 对于吸氢、吸气和吸氙过程, 放热依次减少,  $\Delta S_f^\circ$  依次负得

表4 反应(5)~(7)在298.15~700 K时的热力学计算值  
Table 4 The thermodynamic calculations of reactions (5)~(7) between 298.15~700 K

T/K	298.15	350	400	450	500	550	600	650	700
$H_2(g) + 2Pd(s) \rightarrow 2PdH(s)$					$H_2(g) + 2Pd(s) \rightarrow 2PdH(s)$				
$-\Delta H_f^\circ/kJ$	90.0824	94.2910	98.3750	102.459	106.559	110.650	114.740	118.814	122.891
$-\Delta S_f^\circ/J$	192.955	205.975	216.872	226.509	235.218	242.936	250.052	256.590	262.622
$-\Delta G_f^\circ/kJ$	32.5528	22.1995	11.6265	0.529276	-11.0500	-22.9660	-35.2908	-47.9700	-60.9441
$P_{H_2}/Pa$	0.201	49.2	$3.07 \times 10^3$	$8.80 \times 10^4$	$1.45 \times 10^6$	$1.54 \times 10^7$	$1.20 \times 10^8$	$7.25 \times 10^8$	$3.58 \times 10^9$
$D_2(g) + 2Pd(s) \rightarrow 2PdD(s)$					$D_2(g) + 2Pd(s) \rightarrow 2PdD(s)$				
$-\Delta H_f^\circ/kJ$	89.4849	93.6551	97.6638	101.639	105.605	109.545	113.477	117.383	121.293
$-\Delta S_f^\circ/J$	207.247	220.125	230.821	240.203	248.556	256.078	262.909	269.175	274.965
$-\Delta G_f^\circ/kJ$	27.6943	16.6109	5.33544	-6.45340	-18.6736	-31.2980	-44.2688	-57.5810	-71.1824
$P_{D_2}/Pa$	1.43	336	$2.04 \times 10^4$	$5.68 \times 10^5$	$9.05 \times 10^6$	$9.51 \times 10^7$	$7.24 \times 10^8$	$4.30 \times 10^9$	$2.08 \times 10^{10}$
$T_2(g) + 2Pd(s) \rightarrow 2PdT(s)$					$T_2(g) + 2Pd(s) \rightarrow 2PdT(s)$				
$-\Delta H_f^\circ/kJ$	89.1418	93.2409	97.1659	101.057	104.923	109.842	113.686	117.534	120.272
$-\Delta S_f^\circ/J$	215.415	228.108	238.595	247.768	255.912	265.831	272.281	278.292	281.739
$-\Delta G_f^\circ/kJ$	24.9161	13.4026	1.72799	-10.4391	-23.0333	-36.3650	-49.6829	-63.3570	-76.9450
$P_{T_2}/Pa$	4.37	$1.01 \times 10^3$	$6.03 \times 10^4$	$1.65 \times 10^6$	$2.58 \times 10^7$	$2.88 \times 10^8$	$2.15 \times 10^9$	$1.26 \times 10^{10}$	$5.59 \times 10^{10}$

更多,  $\Delta G_f^\circ$  依次增大, 即平衡常数依次减少, 依次减少依次增大. ③ 在相同压力下, 氢置换氘, 以及氘置换氚在热力学上是有利的. ④ 在常压、400 K 以下, 吸附按(5)式的化学计量进行,  $H_2$  ( $D_2$ 、 $T_2$ ) 将基本全部被吸附.

依照上述方法, 计算了(6)和(7)式在298~700 K 的  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta S_f^\circ$ 、 $\Delta G_f^\circ$  以及吸附平衡压力, 并表示成温度的函数关系.

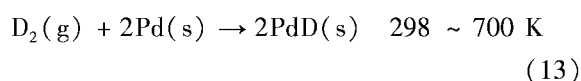


$$-\Delta H^\circ = 65.73697 + 0.08156T + 1.41077 \times 10^{-7}T^2 \quad (12a)$$

$$-\Delta S^\circ = -271.86506 + 0.0003T + 81.55965 \ln T \quad (12b)$$

$$-\Delta G^\circ = 84.71383 - 0.14944T - 8.0 \times 10^{-5}T^2 \quad (12c)$$

$$\ln P_{H_2} = -11.73888 + 5.83185T^{-1} - 0.24954 \ln T \quad (12d)$$



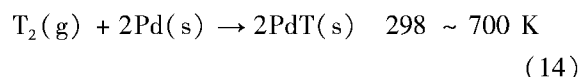
$$-\Delta H^\circ = 65.1642 + 0.08264T - 3.51764 \times 10^{-6}T^2 \quad (13a)$$

$$-\Delta S^\circ = -261.46111 - 0.00701T + 82.63075 \ln T$$

$$(13b)$$

$$-\Delta G^\circ = 84.31554 - 0.16505T - 8.0 \times 10^{-5}T^2 \quad (13c)$$

$$\ln P_{D_2} = -9.70225 + 5.79028T^{-1} - 0.24812 \ln T \quad (13d)$$



$$-\Delta H^\circ = 62.73597 + 0.0912T - 1.16696 \times 10^{-5}T^2 \quad (14a)$$

$$-\Delta S^\circ = -277.73517 - 0.01569T + 87.29534 \ln T \quad (14b)$$

$$-\Delta G^\circ = 84.99179 - 0.17775T - 8.0 \times 10^{-5}T^2 \quad (14c)$$

$$\ln P_{T_2} = -8.60834 + 5.79565T^{-1} - 0.24932 \ln T \quad (14d)$$

## 5 讨论与结论

### 5.1 氢同位素效应

氢同位素氢(H)、氘(D)和氚(T)的质量差别大, 所以, 同位素效应显著. 由表4和图4可以看出, 相同温度下, 钯的氢同位素化合物的平衡压力为  $P_{H_2} > P_{D_2} > P_{T_2}$ , 例如, 500 K 时,  $P_{H_2}$ 、 $P_{D_2}$  和  $P_{T_2}$  的平衡压力分别为 1.45、9.05 和 25.8 MPa, 因而, 氢可

以置换氘,而氘可以置换氚,而相反的过程是不利的.这可称为正的热力学同位素效应.通常 La、Ce 和 Pd 氢化物等<sup>[9]</sup>以及 NiH<sup>[2]</sup>均具有正的热力学同位素效应,本研究与此结论符合.

### 5.2 钯氢同位素化合物的平衡压力

钯氢同位素化合物是多组分多相化学反应系统.在原子比  $n(\text{H}/\text{Pd}) = 0.65$  之内,存在三个相,即氢在钯中的固溶相,称为  $\alpha$  相,钯氢化合物固溶相即  $\beta$  相以及氢气相;三个组分(即 Pd、H<sub>2</sub> 和 PdH)存在一个氢化反应,故有两个独立组分,所以,自由度  $f = c - \varphi + 2 = c - 3 + 1 = 1$ .因而,温度一定时, $\alpha$  相和  $\beta$  相组成以及氢平衡压力都一定.随温度升高, $\alpha$  相和  $\beta$  相的组成趋于相同,即达到相互溶解的临界点.钯-氢系统的临界点<sup>[10]</sup>为  $T_c = (565 \pm 2)\text{K}$ ,  $P_c = (1.97 \pm 0.02)\text{MPa}$ ,  $n_c = 0.250 + 0.005$ .

在  $\alpha - \beta$  相平衡之外只存在两相,即氢气相和固溶相,这时  $f = c - \varphi + 2 = c - 2 + 2 = 2$ ,即在温度、压力和原子比  $n$  三个变数中,有两个可以独立变化.若沿临界等温线  $T_c = 565\text{K}$ ,当  $n$  从 0.25 增加到最大可能值 0.65 时,  $P_{\text{H}_2}$  会增加到约 40 MPa,这与本工作所计算的  $T = 565\text{K}$  时的平衡压力  $P_{\text{H}_2} = 29\text{MPa}$  大致相符合.

钯氢同位素化合物的平衡压力比镍氢同位素化合物的平衡压力一般大 8 个数量级,实测正是如此.

### 5.3 PdH 分解温度

PdH 的分解温度是指平衡压力  $P = 0.1\text{MPa}$  时的平衡温度. PdH<sup>[11]</sup> 的分解温度为 423.2 K,而 PdH<sub>0.6</sub> 的分解温度为 523 K.这实质上是  $\beta$  相与氢气相平衡时,氢化物固溶相中原子比  $n(\text{H}/\text{Pd}) = 0.6$ ,压力为 0.1 MPa 下的平衡温度.随  $n$  的降低,分解温度会升高.本工作所计算的 PdH 的分解温度为 450.5 K.

本工作计算出氢同位素分子(H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>、T<sub>2</sub>)以及 PdH、PdD 和 PdT 的分子结构性质,并导出(5)~(7)式反应热力学性质  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta S_f^\circ$ 、 $\Delta G_f^\circ$  和平衡压力与温度的函数关系.

文献[2]的镍-氢同位素分子系统,文献[12]的

钨-氢同位素分子系统以及本工作计算都表明,电子与振动近似法是可行的.

### 参 考 文 献

- [1] Wang H Y (王和义), Fu Y B (傅依备). *Membrane Sci. Tech.* (膜科学与技术), 2002, **226**: 41
- [2] Zhu Z H (朱正和), Liu Y C (刘幼成), Wang H Y (王红艳), Jiang G (蒋刚), Tan M L (谭明亮), Wu S (武胜), Jiang G Q (蒋国强), Luo D L (罗德礼). *J. Atom and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1998, **10**: 435
- [3] Wang H Y (王红艳), Gao T (高涛), Yi Y G (易有根), Tan M L (谭明亮), Zhu Z H (朱正和), Fu Y B (傅依备), Wang X L (汪小琳), Sun Y (孙颖). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1999, **48**: 2215
- [4] Luo D L (罗德礼), Meng D Q (蒙大桥), Jiang G (蒋刚), Zhu Z H (朱正和), Xue W D (薛卫东). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **15**: 88
- [5] Li Q (李权), Lu H (卢红). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 363
- [6] Zhang L (张莉), Zhong Z K (钟正坤), Zhu Z Y (朱志艳), Sun Y (孙颖), Zhu Z H (朱正和). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 455
- [7] Zhu Z H (朱正和). *Atomic and Molecular Reaction Statics* (原子分子反应静力学), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1996. 63
- [8] Zhu Z H (朱正和), Yu H G (俞华根). *Molecular Structures and Molecular Potential Energy Functions* (分子结构与分子势能函数), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1997. 92
- [9] Wiswall R H, Reily J. *J. Inorganic Chemistry*, 1972, **11**: 1691
- [10] Veziroglu T N. *Metal Hydrogen Systems*, Pergamon Press, 1981. 393
- [11] Hu Z L (胡子龙). *Hydrogen Storage Materials* (贮氢材料), Beijing (北京): Chemistry Industry Press (化学工业出版社), 2002. 52
- [12] Luo D L (罗德礼), Jiang G (蒋刚), Zhu Z H (朱正和), Meng D Q (蒙大桥), Xue W D (薛卫东). *Acta Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报), 2001, **17**: 913