

• 研究论文 •

外偶极电场作用下 H_2O , D_2O 和 T_2O 的可逆分解电压

史顺平^a 罗文浪^{a,c} 朱正和^{*,a} 刘秀华^b 傅依备^b 蒋 刚^a
王 蓉^a 滑亚文^a

(^a 四川大学原子与分子物理研究所 成都 610065)

(^b 中国工程物理研究院 绵阳 621900)

(^c 井冈山大学信息科学学院 吉安 343009)

摘要 采用密度泛函 B3P86 方法和 6-311++G(3df, 3pf) 基组, 计算了在 $-0.05 \sim 0.05$ a.u. 外偶极电场作用下, H_2O , D_2O , T_2O , H_2 , D_2 , T_2 , O_2 的电子能量、核运动能量和熵值, 在此基础上通过计算 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{T}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{T}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的焓变 ΔH 、熵变 ΔS 、Gibbs 函数变化 ΔG , 最后得到了 H_2O , D_2O , T_2O 的可逆分解电压 E_r . 计算结果表明, 外偶极电场存在时, H_2O , D_2O , T_2O 的 Gibbs 自由能变 ΔG 和可逆分解电压 E_r 都有明显的变化, 当外偶极电场正方向增加时, 其 Gibbs 自由能变 ΔG 和可逆分解电压 E_r 均趋于线性增加; 当外偶极电场负方向增加时, 其 Gibbs 自由能变 ΔG 和可逆分解电压 E_r 均趋于线性减小; 在相同外偶极电场作用下, Gibbs 自由能变 ΔG 和可逆分解电压 E_r 随 H_2O , D_2O , T_2O 依次增加.

关键词 H_2O , D_2O , T_2O ; 可逆分解电压 E_r ; 外偶极电场; Gibbs 自由能变 ΔG

The Reversible Decomposition Voltages of H_2O , D_2O , T_2O under the Dipole Electric Field

Shi, Shunping^a Luo, Wenlang^{a,c} Zhu, Zhenghe^{*,a} Liu, Xiuhua^b Fu, Yibei^b
Jiang, Gang^a Wang, Rong^a Hua, Yawen^a

(^a Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

(^b China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

(^c College of Information Science, Jinggangshan University, Ji'an 343009)

Abstract The electric energy, nuclear energy and entropy of H_2O , D_2O , T_2O , H_2 , D_2 , T_2 , O_2 were calculated under the dipole electric field from -0.05 to 0.05 a.u., employing B3P86 method of the density functional theory with basis sets 6-311++G(3df, 3pf), by further calculating the enthalpy change ΔH , entropy change ΔS , Gibbs function change ΔG in the reaction of $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\text{D}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\text{T}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{T}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, the reversible decomposition voltage E_r of H_2O , D_2O , T_2O were obtained. The results show that the presence of dipole electric field will evidently influence the change of Gibbs free energy ΔG and the reversible decomposition voltage E_r of H_2O , D_2O , T_2O , for example, when the positive dipole electric field increases, the Gibbs free energy change ΔG and reversible decomposition voltage E_r tend to a linear increase; but when the negative dipole electric field increases, the Gibbs free energy change ΔG and reversible decomposition voltage E_r tend to a linear decrease, under the same dipole electric field, Gibbs free energy change ΔG and reversible decomposition voltage E_r increase with the order of H_2O , D_2O , T_2O .

Keywords H_2O , D_2O , T_2O ; reversible decomposition voltage; dipole electric field; Gibbs free energy

* E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

Received July 14, 2009; revised November 19, 2009; accepted December 23, 2009.

国家自然科学基金 (No. 10676022) 资助项目.

人们普遍认为氢能是一种最理想的新世纪无污染绿色能源, 氢同位素氘和氚还是核聚变和军事核技术重要的核燃料, 因此, 从 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 中分离氘、氚和氚具有重大的环保、能源和军事战略多重意义. 分离氢同位素的基本原理是基于氢同位素水的物理和化学性质的差别, 目前常用的分离氢同位素的方法有, 根据化学性质微小差异的化学交换法^[1], 根据可逆分解电压以及浓度差、电阻和化学极化差别的电解法(包括联合电解-催化交换法(CECE)^[2], 基于疏水催化剂液相催化交换法(LPCE)^[3]和气相催化交换法(VPCE)^[4], 根据蒸汽压差别的蒸馏法^[5]、热循环吸附法^[6,7]、分离 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 、 $\text{H}_2\text{-T}_2$ 和 $\text{D}_2\text{-T}_2$ 的气相色谱法^[8-10]以及在催化剂作用下光解水^[11-18]等, 其中联合电解-催化交换法(CECE)被广泛研究.

然而, 上述传统的制氢方法, 需要消耗巨大的常规能源, 成本高, 大大限制了氢能的推广应用. 以方便而廉价的方法制备氢气, 则成为能源和环境科学工作者梦寐以求的愿望. 近些年来日本、欧美等国兴起了以光催化方法分解水制氢(简称“光解水”)的研究.

本文从理论上研究氢同位素水分子 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 的可逆分解电压与电场的关系, 这近似地代表了可逆分解电压与电磁场的关系, 因为激光强度和激光电场有如下关系^[19]

$$I_L = \frac{c}{2} \epsilon_0 E_0^2 \quad (1)$$

式中, I_L 为激光强度, c 为光速, ϵ_0 ($\epsilon_0 = 10^7/4\pi c^2$) 为真空介电常数, E_0 为激光电场. 当激光强度 $I_L = 1.27 \times 10^{16} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 激光电场 $E_0 = 3.099 \times 10^{11} \text{ (V/m)} \approx 1 \text{ au}$.

Zhu 等^[20]计算了无外加偶极电场作用下 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 电解的可逆分解电压, 结果表明, H_2O 、 D_2O 、 T_2O 的可逆分解电压值的理论计算与实验值相符, 并且 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 之间的可逆分解电压也有明显的差别. 文献[21~23]应用分子动力学模型研究了水分子在外场作用下的结构, 文献[24]研究了水分子的价键结构, 文献[25]研究了外电场下氯化铝分子结构和光谱性质, 文献[26]研究了液态水的水分子动力学模拟, 文献[27]研究了三元环水分子团簇在外场作用下的结构和特性, 但目前很少研究在外电场条件下 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 的可逆分解电压的变化.

计算电场作用下的可逆分解电压是在外参量电场下的热力学问题. 无电场时水分子是研究的系统, 而有电场时, 则水分子和电场是研究的系统. 不过仅电场对 H_2O 、 D_2O 和 T_2O 的热力学函数, 如 Gibbs 自由能变 ΔG 和可逆分解电压 E_r 的影响做了计算, 结果表明 H_2O 、

D_2O 、 T_2O 三者的 Gibbs 自由能变 ΔG 和可逆分解电压 E_r 有明显的差别, 这对电解 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 的选择性具有重要意义. 本文采用密度泛函 B3P86 方法在 6-311++G(3df, 3pf)基组水平上, 计算了 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 在外电场 $-0.05 \sim 0.05 \text{ a.u.}$ 作用下的 Gibbs 自由能变 ΔG 和可逆分解电压 E_r , 选偶极场的方向为沿着分子对称性主轴(即 z 轴)方向.

1 理论和计算

1.1 外加偶极电场对偶极 H_2O 分子的作用

H_2O 属 C_{2v} 群, 电偶极矩为 $\mu_0 = 1.84 \text{ Debye}$, 在外加偶极电场的作用下可用图 1 示意表述, 电偶极矩向量的方向由正电荷指向负电荷并与 z 轴平行, 偶极电场向量的方向也是由正电荷指向负电荷. 当 H_2O 分子的电偶极矩与外加偶极电场平行时, 这时为“头对尾”, 相互作用能为负值, 会使 H_2O 分子的能量和 Gibbs 自由能降低; 当 H_2O 分子的电偶极矩与外加偶极电场反平行时, 这时为“头对头”, 会使 H_2O 分子的能量和 Gibbs 自由能增高. 即当使用正偶极电场时, H_2O 分子的能量和 Gibbs 自由能降低; 而当用负偶极电场时, H_2O 分子的能量和 Gibbs 自由能增高.

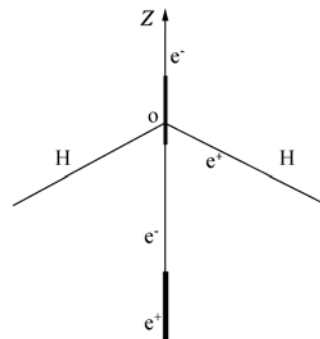
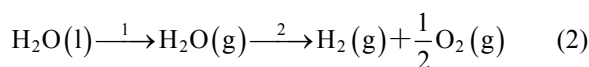


图 1 外加偶极电场对偶极 H_2O 分子的作用

Figure 1 The interaction of dipole electric field with dipole H_2O

1.2 外加偶极电场对 H_2O 分子的 Gibbs 自由能和可逆分解电压的影响

用量子力学的方法计算可逆分解电压. 以 H_2O 为例, 其电解分两步进行, 即



第一步是液态水的汽化热的计算, 由文献[20]可知液态氢同位素水 H_2O 、 HDO 、 D_2O 在 298.16 K 时的汽化 Gibbs 函数与氢同位素中氢的中子数满足线性关系,

由文献得 H₂O, HDO, D₂O 的汽化 Gibbs 函数分别为 8.59 kJ/mol^[28]、8.75 kJ/mol^[29]、8.90 kJ/mol^[29]，经拟合可得以下关系

$$G_v = 0.155n + 8.5917 \quad (3)$$

由此可计算得到液态 T₂O 的汽化的 Gibbs 函数变化

为 9.2117 kJ/mol.

第二步是气态水分解的 Gibbs 自由能变化的计算，现用密度泛函 B3P86 方法和 6-311++G(3df, 3pd) 基组，计算 H₂O, D₂O, T₂O, H₂, D₂, T₂, O₂ 在常温、常压、外偶极电场为 -0.05~0.05 a.u. 时的电子能量、核运动能量和熵值，计算结果见表 1.

表 1 在外电场作用下用密度泛函方法 B3P86/6-311++G(3df, 3pd) 计算氢同位素水分子(H₂O, D₂O, T₂O)及 H₂, D₂, T₂, O₂ 的电子能量、核能量和熵值

Table 1 The electrical energy, nuclear energy and entropy of hydrogen-isotope water (H₂O, D₂O, T₂O) and H₂, D₂, T₂, O₂ using density functional method B3P86/6-311++G(3df, 3pd) in the external electric field

Z (field)/10 ⁻⁴ a.u.		0	100	200	300	400	500
H ₂ O	$E_e/\text{a.u.}$	-76.640391	-76.648321	-76.657227	-76.667119	-76.678016	-76.689945
	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	63.814	63.756	63.614	63.383	63.061	62.643
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	188.577	188.652	188.732	188.816	188.908	189.008
D ₂ O	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	48.501	48.459	48.350	48.175	47.940	47.480
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	198.083	198.158	198.225	198.301	198.380	198.472
T ₂ O	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	41.953	41.911	41.815	41.664	41.463	41.200
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	204.000	204.062	204.116	204.197	204.255	204.338
$E_e/\text{a.u.}$		-1.215580	-1.2159173	-1.2169359	-1.218651	-1.2210903	-1.2242965
H ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	32.577	32.531	32.388	32.100	31.723	31.213
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	130.281	130.294	130.323	130.390	130.474	130.587
D ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	24.970	24.828	24.723	24.522	24.255	23.895
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	144.662	144.687	144.716	144.783	144.867	144.980
T ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	21.443	21.422	21.338	21.171	20.953	20.661
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	153.055	153.080	153.102	153.176	153.260	153.373
$E_e/\text{a.u.}$		-150.648739	-150.654196	-150.656398	-150.660080	-150.665265	-150.671983
O ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	16.309	16.292	16.246	16.134	16.062	15.920
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	204.798	204.811	204.828	204.853	204.890	204.937
Z (field)/10 ⁻⁴ a.u.		0	-100	-200	-300	-400	-500
$E_e/\text{a.u.}$		-76.640391	-76.633435	-76.627460	-76.622480	-76.618518	-76.615611
H ₂ O	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	63.814	63.781	63.655	63.446	63.153	62.823
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	188.577	188.514	188.456	188.406	188.355	188.301
	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	48.501	48.488	48.405	48.262	48.049	47.823
D ₂ O	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	198.083	198.054	198.012	197.983	197.958	197.937
	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	41.953	41.949	41.882	41.769	41.602	41.417
T ₂ O	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	204.000	203.983	302.962	203.949	203.949	203.953
$E_e/\text{a.u.}$		-1.215580	-1.2159173	-1.216936	-1.218651	-1.2210903	-1.2242965
H ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	32.577	32.531	32.388	32.010	31.723	31.213
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	130.281	130.294	130.323	130.390	130.474	130.587
D ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	24.970	24.829	24.723	24.522	24.255	23.895
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	144.662	144.687	144.716	144.783	144.867	144.980
T ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	21.443	21.422	21.338	21.171	20.953	20.661
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	153.055	153.080	153.109	153.176	153.260	153.373
$E_e/\text{a.u.}$		-150.648739	-150.654196	-150.656398	-150.660080	-150.665265	-150.671983
O ₂	$E_n/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	16.309	16.292	16.264	16.134	16.062	15.920
	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	204.798	204.811	204.828	204.853	204.890	204.937

根据表 1, H_2O , D_2O , T_2O 在常温、常压、外电偶极电场为 $-0.05 \sim 0.05$ a.u. 时, 由 Eq. (2) 第二步我们得到了 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{T}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{T}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的电子能量的变化 ΔE_e 、热力学核运动(平动、转动和振动)能量的变化 ΔE_n 、总能量的变化 ΔE 及熵变 ΔS , 从而计算得到了 H_2O 、 D_2O 和 T_2O 的焓变 ΔH 和气相 Gibbs 函数的变化 ΔG_d .

总的 Gibbs 函数的变化 ΔG 是汽化 Gibbs 函数 ΔG_v 和气相 Gibbs 函数的变化 ΔG_d 的和, 即

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_d \quad (4)$$

因为分解过程 Gibbs 函数变化为正, 则氢与氧化合过程 Gibbs 函数为负, 所以用可逆过程热力学公式, 则可逆分解电压 E_r 为

$$E_r = -\frac{\Delta G}{z_i F} \quad (5)$$

式中 F (96484.56 C/mol) 为 Faraday 常数, $z_i=2$ 为完成 1 mol 电化学反应迁移的电子电量. 焓变 ΔH , 熵变 ΔS , 气相 Gibbs 函数的变化 ΔG , 总的 Gibbs 函数的变化 ΔG 及可逆分解电压 E_r 的计算结果见表 2.

表 2 在外电场作用下氢同位素水分解的热力学函数变化和可逆分解电压

Table 2 Thermodynamic function and reversible decomposition voltages of hydrogen-isotope water in the external electric field

Z (field)/(10 ⁻⁴ a.u.)		0	100	200	300	400	500
H_2O	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	241.905	254.676122	272.478354	289.018778	304.311962	318.233481
	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.044104	0.044047	0.044005	0.044001	0.044011	0.044047
	$\Delta G_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	228.762	241.543051	259.357757	275.899429	291.189494	305.100410
	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-237.352	-250.13305	-267.94776	-284.48943	-299.77949	-313.69041
	E/V	1.230	1.296	1.389	1.475	1.554	1.626
D_2O	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	249.494	262.274266	280.076498	296.650394	311.964498	325.927857
	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.048978	0.048934	0.048905	0.048909	0.048932	0.048976
	$\Delta G_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-234.899	-247.68411	-265.49508	-282.06773	-297.37497	-311.32523
	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	243.799	256.584113	274.395077	290.967726	306.274969	320.225229
	E/V	1.263	1.330	1.422	1.508	1.587	1.659
T_2O	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	252.632	265.415925	283.227050	299.810365	315.140679	329.123120
	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.051455	0.0514235	0.051407	0.051423	0.051451	0.051503
	$\Delta G_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-237.299	-250.08351	-267.89962	-284.47795	-299.80015	-313.76700
	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	246.511	259.295208	277.111323	293.689648	309.011854	322.978701
	E/V	1.277	1.344	1.436	1.522	1.601	1.674
Z (field)/(10 ⁻⁴ a.u.)		0	-100	-200	-300	-400	-500
H_2O	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	241.905	215.567403	194.272469	171.739098	147.986356	122.860880
	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.044104	0.044185	0.044281	0.044411	0.044564	0.044754
	$\Delta G_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	228.762	202.393164	181.069537	158.497494	134.699218	109.516981
	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-237.352	-210.98316	-189.65954	-167.08749	-143.28292	-118.10698
	E/V	1.230	1.093	0.983	0.866	0.743	0.612
D_2O	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	249.494	223.157179	201.858061	179.345610	155.617972	130.542704
	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.048978	0.049039	0.049118	0.049229	0.049354	0.049511
	$\Delta G_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	234.899	208.535838	187.213018	164.668132	140.902445	115.780396
	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-243.799	-217.43584	-196.11302	-173.56813	-149.80245	-124.68040
	E/V	1.263	1.127	1.016	0.899	0.776	0.646
T_2O	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	252.632	226.290995	204.996061	182.487794	158.768524	133.714176
	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.051455	0.051502	0.051562	0.051654	0.051756	0.051888
	$\Delta G_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	237.299	210.934876	189.622477	167.086765	143.36931	118.243287
	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-246.511	-220.14658	-198.83418	-176.29847	-152.54863	-127.45499
	E/V	1.277	1.141	1.030	0.914	0.791	0.660

2 结果与分析

2.1 外电场对 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 的 Gibbs 自由能变 ΔG 的影响

Gibbs 自由能变 ΔG 与可逆分解电压 E_r 有直接的联系, 外电场为 $-0.05 \sim 0.05$ a.u. 时, 电解水过程的 Gibbs 自由能变 ΔG 的计算结果见表 2, 即当施加正向偶极电场为 $0.01 \sim 0.05$ a.u., Gibbs 自由能变 ΔG 的值随着正向偶极电场的增加而趋于线性增加, 如图 2 所示; 当施加一负向偶极电场为 $-0.01 \sim -0.05$ a.u. 时, Gibbs 自由能变 ΔG 的值随着负向偶极电场的增加而趋于线性减小, 如图 3 所示. 从图 2, 3 可以得知当施加相同的外电场时, Gibbs 自由能变 ΔG 的值随着 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 依次增加, 与没有施加外电场的情况相同.

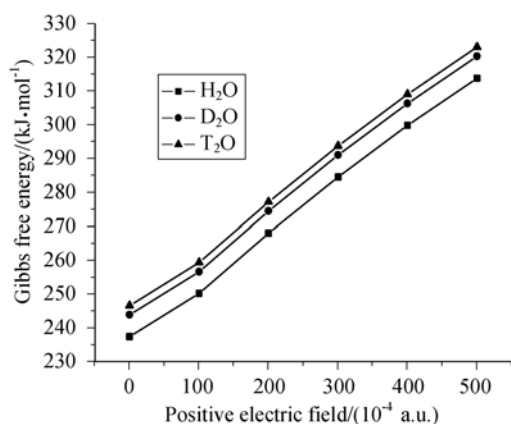


图 2 H_2O , D_2O , T_2O 的 Gibbs 自由能变化与正向外电场的关系

Figure 2 The relationship between positive electric field and the changes of Gibbs free energy of H_2O , D_2O , T_2O

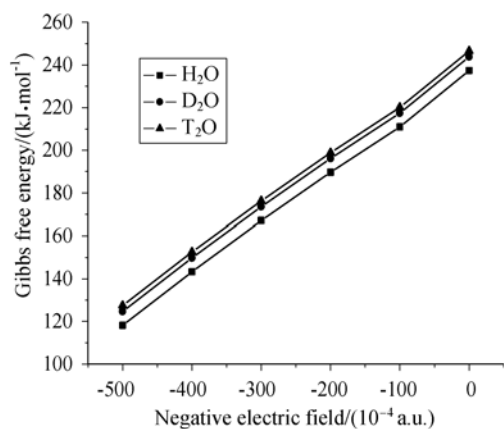


图 3 H_2O , D_2O , T_2O 的 Gibbs 自由能变化与负向外电场的关系

Figure 3 The relationship between negative electric field and the changes of Gibbs free energy of H_2O , D_2O , T_2O

2.2 外偶极电场对 H_2O 、 D_2O 、 T_2O 可逆分解电压的影响

在没有施加偶极电场作用时, 文献[20]计算得出了 H_2O , D_2O , T_2O 的可逆分解电压分别为 1.23, 1.263, 1.277 V, 本文计算了加一平均外电场大小为 $-0.05 \sim 0.05$ a.u. 时 H_2O , D_2O , T_2O 可逆分解电压的变化, 计算结果见表 2. 当施加正向偶极电场大小为 $0.01 \sim 0.05$ a.u. 时, H_2O , D_2O , T_2O 的可逆分解电压的值随偶极电场的增加趋于线性增加, 如图 4 所示. 当施加负向外偶极电场大小为 $-0.01 \sim -0.05$ a.u. 时, H_2O , D_2O , T_2O 的可逆分解电压的值随偶极电场的增加趋于线性减小.

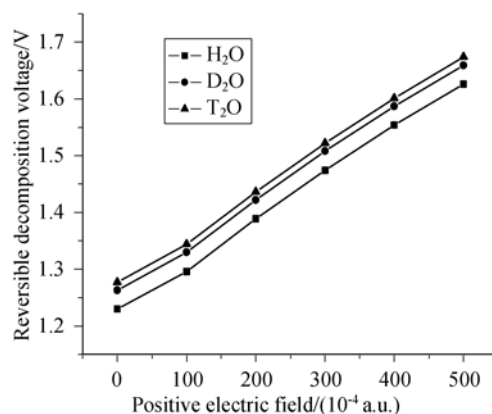


图 4 H_2O , D_2O , T_2O 的可逆分解电压与正向外电场的关系
Figure 4 The relationship between positive electric field and reversible decomposition voltage of H_2O , D_2O , T_2O

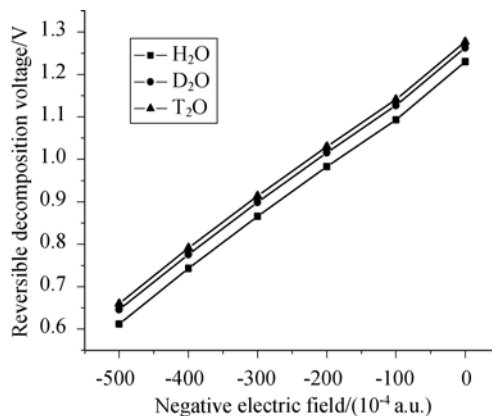


图 5 H_2O , D_2O , T_2O 的可逆分解电压与负向外电场的关系
Figure 5 The relationship between negative electric field and reversible decomposition voltage of H_2O , D_2O , T_2O

从图 4, 5 同样可以看到, 当施加一偶极电场, 无论施加正向偶极电场还是负向偶极电场, 可逆分解电压随 H_2O , D_2O , T_2O 依次增加. 基于它们三者之间可逆分解电压的差别, 我们可以根据实际的需求, 来控制其可逆分解电压, 从而分离所需要的氢同位素.

3 总结

由表 2, 图 4, 5 可以看出, 当外加正偶极电场时, 可逆分解电压 E_r 会增加; 而当外加负偶极电场时, 可逆分解电压 E_r 会降低. 这时设 H_2O 分子的电偶极子始终与 z 轴平行. 实际上, 由于热运动, H_2O 分子的电偶极子与 z 轴平行和与 z 轴反平行的几率等同, 所以应对两种情况

进行加权平均, 见表 3.

由表 3 可以看出, 平均可逆分解电压 E_r 随外加偶极电场而降低. 由式(1)可知在光催化方法分解水制氢时, 如激光电场达到 0.05 a.u. 时, 对 H_2O , D_2O 和 T_2O 可逆分解电压分别从 1.230, 1.263, 1.277 V 降到 1.119, 1.1525, 1.167 V, 即降 0.111, 0.1105, 0.11 V.

表 3 在外电场作用下氢同位素水分解的加权平均可逆分解电压

Table 3 The weighted average reversible decomposition voltages of hydrogen-isotope water in the external electric field

Z (field)/(10^{-4} a.u.)		0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
E_r/V	H_2O	1.230	1.296	1.389	1.475	1.554	1.626
	D_2O	1.263	1.330	1.422	1.508	1.587	1.659
	T_2O	1.277	1.344	1.436	1.522	1.601	1.674
Z (field)/(10^{-4} a.u.)		0	-0.01	-0.02	-0.03	-0.04	-0.05
E_r/V	H_2O	1.230	1.093	0.983	0.866	0.743	0.612
	D_2O	1.263	1.127	1.016	0.899	0.776	0.646
	T_2O	1.277	1.141	1.030	0.914	0.791	0.660
E_r^{av}/V	H_2O	1.230	1.1945	1.186	1.1705	1.1485	1.119
	D_2O	1.263	1.2285	1.219	1.2035	1.1815	1.1525
	T_2O	1.277	1.2425	1.233	1.218	1.196	1.167

References

- Levins, D. M. *Aust. Atom. Ener. Commun.* **1970**, 562, 1.
- Sugiyama, T.; Asakura, Y.; Uda, T.; Shiozaki, T.; Enokida, Y.; Yamamoto, I. *Fusion Eng. Des.* **2006**, 81, 833.
- Steven, W. H. *OSTIID 4265337*, **1972** [*Atom. Ener. Comm. Limi.* **1972**, 74, 907292].
- Davidson, R. B.; VonHatten, P.; Schaub, M. *Fusion Technol.* **1988**, 14, 472.
- Trenin, V. D.; Alekseev, I. A.; Baranov, I. A.; Bondarenko, S. D.; Chernoby, S. N.; Sukhorukova, G. A.; Fedorchenko, O. A.; Uborski, W. *Fusion Technol.* **1995**, 28, 1579.
- Ducet, D.; Ballanger, A.; Steimetz, J.; Laquerbe, C.; Baudouin, O.; Peyrigain, P. S. *Fusion Eng. Des.* **2001**, 58, 417.
- Ducet, D.; Laquerbe, C.; Ballanger, A.; Steimetz, J.; Porri, V.; Verdin, J. P.; Pelletier, T. *Fusion Technol.* **2002**, 41, 1092.
- Pred, A.; Pearsica, C.; Vasut, F.; Barbu, C.; Popescu, A. *Asian J. Chem.* **2009**, 21, 2711.
- Preda, A.; Bidica, N.; Barbu, C.; Sbirna, S.; Popescu, A.; Pearsica, C.; Vasut, F. *Asian J. Chem.* **2008**, 20, 4883.
- Preda, A.; Pearsica, C.; Bornea, A.; Vasut, F.; Zamfirache, M. *Asian J. Chem.* **2008**, 20, 6263.
- Yang, H.-H.; Guo, L.-J.; Yan, W.; Liu, H.-T. *J. Power Sources* **2006**, 159, 1305.
- Meng, N.; Michael, K. H. L.; Dennis, Y. C. L.; Sumathy, K. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2007**, 11, 401.
- Toshihiro, M.; Yuichi, W.; Michiaki, T.; Shuichi, N. *Catal. Commun.* **2005**, 6, 113.
- Heondo, J.; Taehwan, K.; Dongsik, K.; Kweonill, K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1142.
- Sathish, M.; Viswanathan, B.; Viswanath, R. P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 891.
- Tetsuya, K.; Guan, G.-Q.; Akira, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 371, 563.
- Li, X.-B.; Jiang, X.-Y.; Huang, J.-H.; Wang, X.-J. *Chin. J. Chem.* **2008**, 26, 1261.
- Nan, H.-Y.; Zheng, X.-W.; Li, G.-X. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 2383 (in Chinese).
(南红燕, 郑行望, 李桂新, 化学学报, **2008**, 66, 2383.)
- Chang, T.-Q. *Testbook of Laser-Plasma Interaction and Laser Fusion*, Hunan Science Technology Press, Hunan, **1988** (in Chinese).
(常铁强, 激光等离子体相互作用与激光聚变, 湖南科学技术出版社, **1988**.)
- Zhu, Z.-H.; Fu, Y.-B.; Sun, Y.; Wang, X.-L.; Luo, Y.-M.; Luo, W.-L.; Hu, S.; Ruan, W. *Chin. Eng. Sci.* **2008**, 10, 19 (in Chinese).
(朱正和, 傅依备, 孙颖, 汪小琳, 罗阳明, 罗文浪, 胡胜, 阮文, 中国科学工程, **2008**, 10, 19.)
- Dong, H. J.; Jung, H. Y.; Mu, S. J. *Chem. Phys.* **1999**, 244, 331.
- Sun, W.; Chen, Z.; Huang, S.-Y. *J. Shanghai Univ.* **2006**, 3, 268.
- Zhu, S.-B.; Zhu, J.-B.; Robinson, G. W. *Phys. Rev. A* **1991**, 44, 2062.
- Mo, Y.-R.; Wu, W.; Zhang, Q.-E. *Acta Chim. Sinica* **1995**, 53, 116 (in Chinese).
(莫亦荣, 吴玮, 张乾二, 化学学报, **1995**, 53, 116.)
- Huang, D.-H.; Wang, F.-H.; Zhu, Z.-H. *Acta Chim. Sinica*

- 2008**, 66, 1599 (in Chinese).
(黄多辉, 王藩侯, 朱正和, 化学学报, **2008**, 66, 1599.)
- 26 Gu, J.-D.; Tian, A.-M.; Yan, G.-S. *Acta Chim. Sinica* **1996**, 54, 331 (in Chinese).
(顾健德, 田安民, 鄢国森, 化学学报, **1996**, 54, 331.)
- 27 Li, G.-X.; Ma, M.-Z.; Gao, T.; Zhu, Z.-H. *Chin. J. Chem. Phys.* **2005**, 18, 954 (in Chinese).
(李桂霞, 马美仲, 高涛, 朱正和, 化学物理学报, **2005**, 18, 954.)
- 28 Job, G.; Herrmann, F. *Eur. J. Phys.* **2006**, 27, 353.
- 29 Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 2, 11.

(A0907148 Sun, H.)