

文章编号: 1000-5862(2021)01-0067-08

团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的动力学与热力学研究

秦 渝, 方志刚*, 赵璐璐, 廖 薇, 许 友

(辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 为确定团簇 Co_3NiB_2 最终能稳定存在的优化构型并探究不同异构化反应在不同温度下与平衡常数、指前因子之间的关系, 基于密度泛函理论与过渡态理论在 B3LYP/Lan12dz 水平下结合范特荷夫方程与阿伦尼乌斯方程, 分别从化学动力学与化学热力学角度对团簇 Co_3NiB_2 的异构化反应进行深入讨论. 研究表明: 构型 $1^{(4)} \sim 4^{(4)}$ 能大量稳定存在, 且连串反应 $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$ 最容易发生; 依据范特荷夫方程积分式可知平衡常数的对数 $\ln K$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 依据阿伦尼乌斯方程的衍生公式可知 $\ln A$ 与 $1/T$ 同样呈线性关系; 当 $T = 298.15 \text{ K}$ 时, $\ln K$ 与反应物和生成物的能量差 ΔE 呈正相关关系, 且同时满足线性方程 $\ln K(T) = 0.40431\Delta E + 0.38826$. 研究预测团簇各个优化构型所能发生异构化反应的平衡常数 K 的取值范围为 $0.9460 \sim 9.4319 \times 10^{19}$.

关键词: 团簇 Co_3NiB_2 ; 异构化反应; 密度泛函理论; 过渡态理论; 范特荷夫方程; 阿伦尼乌斯方程

中图分类号: O 641.12 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.01.10

0 引言

非晶态合金不同于传统金属材料内部长程有序的晶体点阵排布. 与普通晶态金属相比, 非晶态金属因长程无序、短程有序的微观结构特点而具有晶态金属所不具备的优异性能^[1-3], 因而受到材料科学界和物理、化学界的广泛关注. 自 1959 年 P. Duwez 等^[4-5]通过用液态 $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ 合金直接快速冷却而获得非晶态固体之后, 有关非晶态金属的研究便迅速开展起来. 近年来, 过渡金属硼化物因具有高抗性^[6]、强储氢性^[7]、强催化性^[8]、磁性^[9]和可活化甲烷^[10]等优异性能成为过渡金属化合物中的热门研究对象. 过渡金属钴、镍也因具备优异的催化性能^[11-12]、电化学性能^[13]、磁学性能^[14-15]等而吸引了各界科研工作者的探究目光.

20 世纪 30 年代, H. Eyring^[16] 基于碰撞理论提出了建立在量子力学和统计力学基础上的化学反应过渡态理论, 即化学反应并不是仅依靠反应物分子间的简单碰撞就能完成的, 而是反应物在生成产物的过程中必须要经过一个能量较高的状态, 即过渡态. 过渡态这一概念的提出, 对于理解化学反应机理具有十分重要的意义. 过渡态作为基元反应的反应

坐标中能量最高点所对应的分子构型, 因其具有旧键未完全断裂而新键未完全形成的特点致使过渡态分子处于极不稳定的状态, 因此过渡态分子又称为活化络合物或活化复合物. 在绝对不可逆反应中的过渡态时刻, 所有的过渡态分子都会转化为产物. 而根据量子力学理论可知, 任何扰动都会导致能量最高的过渡态发生改变, 故无法对其进行分离和观测. 本文依据文献[17]的研究成果计算并建立了有效的理论团簇 Co_3NiB_2 模型, 并分别从化学动力学和化学热力学 2 个微观角度对其异构转化过程展开讨论, 以期今后有关团簇 Co_3NiB_2 的宏观研究提供有价值的理论参考信息.

1 实验计算方法

1.1 构建理论模型

依托于启天 M4390 计算机上的 Gaussian09 程序在 B3LYP/Lan12dz 水平下, 结合拓扑学原理^[18]对团簇 Co_3NiB_2 所设计出的 35 种初始构型采用密度泛函理论^[19]方法在自旋多重度为 2、4 的情况下进行相关频率计算和全参数优化. 对过渡金属 Co、Ni 原子和类金属 B 原子分别运用 P. J. Hay 等^[20]的

收稿日期: 2020-03-16

基金项目: 国家自然科学基金重点课题(51634004), 国家级大学生创新创业训练计划(201910146032, 201910146034, 201910146037, 202010146009, 202010146016) 和辽宁省大学生创新创业训练计划(201910146039) 资助项目.

通信作者: 方志刚(1964-), 男, 辽宁鞍山人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事量子化学、物理化学及表面催化方面的研究. E-mail: lnfzg@163.com

18-eECP 双 ξ 基组 (3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d) 与 Dunning/Huzinaga 双 ξ 基组 (9s, 5p/3s, 2p) 进行分析.

1.2 理论计算方法

基于 QST2^[21] 方法对优化后稳定存在的构型进行相关计算以获得各构型间异构化反应的过渡态空间结构, 再根据传统过渡态理论 (TST)^[22] 方法计算出热化学动力学中各过渡态的正、逆反应速率常数. 具体计算公式及运算过程为

$$\kappa(T) = 1 + h |V^\ddagger| / (24k_B T).$$

依据魏格纳校正系数公式, 利用各过渡态中计算所得的虚频数 V^\ddagger (单位为 s^{-1}) 以求得 $\kappa(T)$. 其中 h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为开尔文温度, $\kappa(T)$ 为真实反应速率常数与理论反应速率常数之间的校正系数.

$$k^{TST} = (k_B T / h) (Q^{TS}(T) / Q^R(T)) \exp(-\Delta E / (RT)).$$

反应物配分函数 $Q^R(T)$ 和过渡态配分函数 $Q^{TS}(T)$ 的计算公式为

$$Q^j(T) = Q_{vib} Q_{rot} Q_{trans} Q_{elect} \quad j = R, TS,$$

$$k(T) = \kappa(T) k^{TST}, \quad (1)$$

其中 Q_{vib} 、 Q_{rot} 、 Q_{trans} 、 Q_{elect} 分别为各构型振动、转动、平动和电子配分函数的组成成分, ΔE 为转化过程中的活化能, k^{TST} 为由传统过渡态理论方法计算所得的反应速率常数. 将计算得到的 $\kappa(T)$ 和 k^{TST} 代入 (1) 式即可求出在异构化反应过程中实际的速率常数 $k(T)$.

2 实验结果与数据分析

2.1 团簇 Co_3NiB_2 优化构型及过渡态构型

依据上述计算方法将团簇 Co_3NiB_2 的相同构型和不稳定构型排除之后, 最终得到以五棱锥、单帽四棱锥、单帽三角双锥、四角双锥 4 种空间结构存在的 12 种优化构型. 为方便进一步研究, 以能量最低、热力学稳定性最优的五棱锥构型 1⁽⁴⁾ 作为能量 0 点, 将其余优化构型的相对能量分别按由低到高的顺序列于图 1 中.

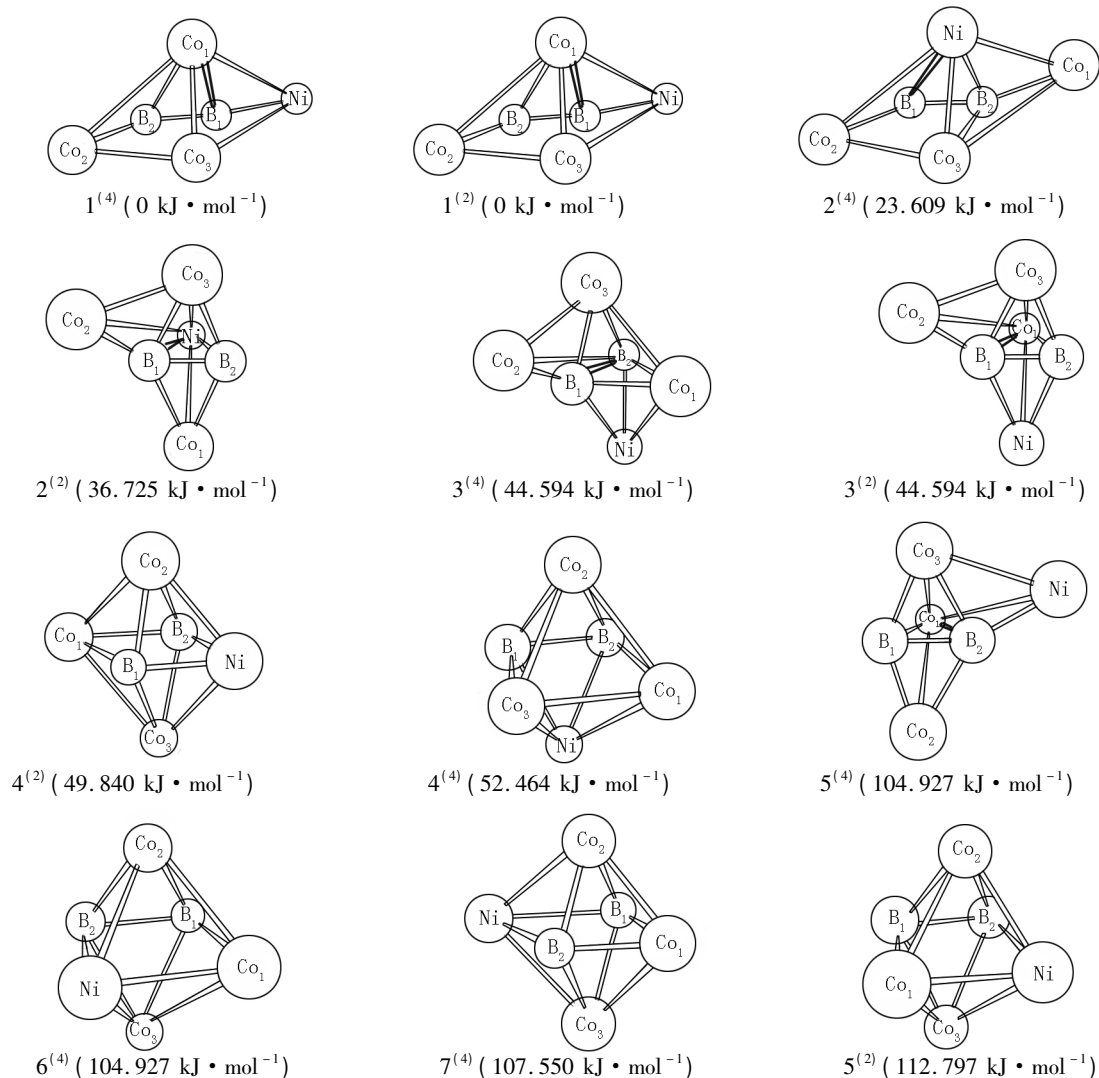


图 1 团簇 Co_3NiB_2 的优化构型图

同样以基础构型 $1^{(4)}$ 作为能量 0 点, 将各过渡态构型按相对能量由低到高进行排列. 图 2 即为团簇 Co_3NiB_2 各优化构型在发生异构化反应时的过渡态空间结构, 可用“TS(Transition State)”表示. 为验证图 2 中各过渡态构型的合理性, 采用内禀反应坐标(IRC) 验证及相应的频率计算对其进行分析发现, 所有过渡态构型均有且仅有 1 个频率为负数的虚频, 故图 2 中的所有过渡态构型均能合理存在. 观

察图 2 不难发现: 过渡态构型分别以单帽三角双锥($\text{TS}^{4(2)-3(4)}$ 、 $\text{TS}^{7(4)-5(4)}$ 及 $\text{TS}^{6(4)-5(4)}$)、四角双锥($\text{TS}^{4(2)-1(2)}$ 与 $\text{TS}^{5(4)-4(2)}$) 和单帽四棱锥($\text{TS}^{7(4)-4(4)}$) 3 种空间结构存在. 同时, 图 2 展示了各异构化反应前后反应物与生成物的空间结构与不同键型的变化情况, 其中深实线表示生成键, 浅虚线表示断裂键, 浅实线表示未发生变化的键.

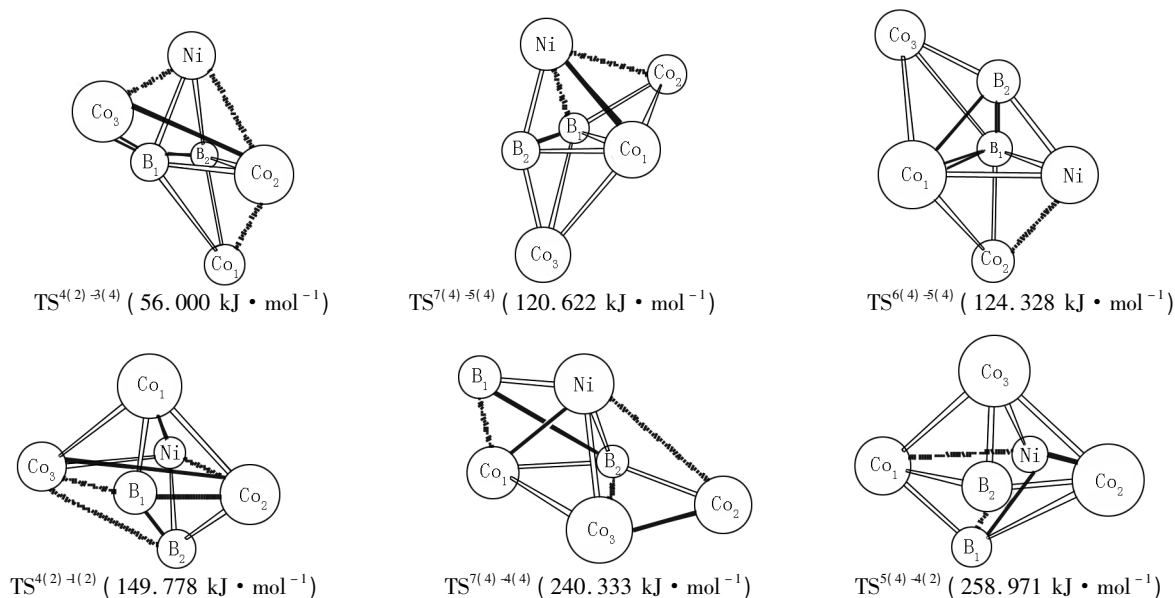


图 2 团簇 Co_3NiB_2 异构化的过渡态构型

除 $\text{TS}^{7(4)-4(4)}$ 外, 其余所有异构化反应的反应物与生成物的空间结构均不同. 对于过渡态构型为单帽三角双锥($\text{TS}^{4(2)-3(4)}$ 、 $\text{TS}^{7(4)-5(4)}$ 及 $\text{TS}^{6(4)-5(4)}$) 的异构化反应而言, 其过渡态构型能量最低且均由四角双锥构型转变为单帽三角双锥构型, 这说明 3 者相较于其他过渡态构型而言更能稳定存在. 对于异构化反应 $\text{TS}^{4(2)-3(4)}$, 其转化过程中发生了 $\text{Co}_2\text{—Ni}$ 键、 $\text{Co}_3\text{—Ni}$ 键、 $\text{Co}_1\text{—Co}_2$ 键的断裂和 $\text{Co}_2\text{—Co}_3$ 键、 $\text{B}_1\text{—B}_2$ 键的生成; 在 $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)}$ 异构化过程中发生了 Ni—Co_2 键、 Ni—B_1 键的断裂及 Ni—Co_1 键、 $\text{B}_1\text{—B}_2$ 键的生成; 对于 $6^{(4)} \rightarrow 5^{(4)}$ 的异构化反应, 在转化过程中则发生了 Ni—Co_2 键的断裂及 $\text{Co}_1\text{—B}_2$ 键的生成. 过渡态构型为四角双锥($\text{TS}^{4(2)-1(2)}$ 与 $\text{TS}^{5(4)-4(2)}$) 的异构化反应相较于过渡态构型为单帽三角双锥没有明显的变化规律. 对于异构化反应 $4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$, 在转化过程中发生了 Ni—Co_2 键、 $\text{B}_1\text{—Co}_2$ 键、 $\text{B}_1\text{—Co}_3$ 键和 $\text{B}_2\text{—Co}_3$ 键的断裂及 Ni—Co_1 键、 $\text{Co}_2\text{—Co}_3$ 键和 $\text{B}_1\text{—B}_2$ 键的生成; 在反应 $5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)}$ 转化过程中则发生了 Ni—Co_1 键、 $\text{B}_1\text{—B}_2$ 键的断裂及 Ni—B_1 键、 Ni—Co_2 键的生成. 而过渡态构型唯一为单帽四棱锥($\text{TS}^{7(4)-4(4)}$) 的异构化反应在转化过程中则发生

了 $\text{B}_1\text{—Co}_1$ 键、 $\text{B}_2\text{—Co}_3$ 键和 Ni—Co_2 键的断裂及 Ni—Co_1 键、 $\text{Co}_2\text{—Co}_3$ 键和 $\text{B}_1\text{—B}_2$ 键的生成.

2.2 异构化反应的化学动力学研究

2.2.1 异构化反应的各项能量参数 表 1 列出了团簇 Co_3NiB_2 各异构化反应的各项能量参数, 其中 E_{aF} 、 E_{aB} 、 E_{TS} 分别表示各异构化反应的正反应活化能、逆反应活化能及过渡态的能量. 活化能越大, 反应就越难进行. 由表 1 可知, 无论是正反应活化能还是逆反应活化能, 其均随过渡态构型能量的升高而逐渐增加, 且 2 者之间呈同增长趋势. 除过渡态 $\text{TS}^{6(4)-5(4)}$ 外, 无论是相同重态之间的转化还是不同重态之间的转化, 所有过渡态的逆反应活化能均大于正反应活化能, 这说明团簇 Co_3NiB_2 基础构型间的异构转化主要向正向进行, 即在团簇 Co_3NiB_2 中, 能量较高的优化构型更容易向能量较低的优化构型转化. 其中异构化反应 $\text{TS}^{4(2)-3(4)}$ 的正、逆反应活化能均最小, 这说明异构化反应 $4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ 最易进行; 而 $\text{TS}^{5(4)-4(2)}$ 的正、逆反应活化能均最大, 这说明该异构化反应最难进行. 值得注意的是, $\text{TS}^{6(4)-5(4)}$ 虽作为唯一一个逆反应活化能小于正反应活化能的异构

化反应,但因其正、逆反应活化能相差不大($\Delta E_a = 0.131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),且其基础构型 $5^{(4)}$ 与 $6^{(4)}$ 能量相

同,因此可将该异构化反应(即反应 $6^{(4)} \rightarrow 5^{(4)}$)近似认为呈动态平衡状态.

表 1 团簇 Co_3NiB_2 各异构化反应活化能和过渡态构型能量 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

TS	E_{aF}	E_{aB}	E_{TS}
$\text{TS}^{4(2)-3(4)}$	5.837	12.392	-1 715 849.289
$\text{TS}^{7(4)-5(4)}$	12.135	16.634	-1 715 784.667
$\text{TS}^{6(4)-5(4)}$	20.471	20.340	-1 715 780.961
$\text{TS}^{4(2)-1(2)}$	99.615	149.503	-1 715 755.511
$\text{TS}^{7(4)-4(4)}$	131.846	188.452	-1 715 664.956
$\text{TS}^{5(4)-4(2)}$	154.983	208.808	-1 715 646.318

注:正、逆反应活化能的计算公式分别为 $E_{aF} = E_{TS} - E_{(\text{反应物})}$ 、 $E_{aB} = E_{TS} - E_{(\text{生成物})}$.

为更加直观地展现团簇 Co_3NiB_2 各过渡态构型与其基础构型之间的能量关系,以能量最低的五棱锥构型 $1^{(4)}$ 为能量 0 点,按相对能量的高低绘制出如图 3 所示的能垒图.由图 3 可知:各优化构型在发生异构化反应过程中,所有基础构型的势能面均低于其相对应的过渡态势能面.在所有过渡态构型中, $\text{TS}^{4(2)-3(4)}$ 能垒值最小,且其与基础构型 $4^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 之间的能量差最小,这说明无论是在正向转化过程还是逆向转化过程中 $4^{(2)}$ 与 $3^{(4)}$ 之间的转化都是最容易进行的.而 $\text{TS}^{5(4)-4(2)}$ 则完全相反,其过渡态构型能垒值最高且与基础构型 $5^{(4)}$ 、 $4^{(2)}$ 之间的能量差最大,这也就意味着 $5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)}$ 的转化过程最难发生,只有当外界提供足够大的能量时, $5^{(4)}$ 与 $4^{(2)}$ 之间才有可能发生转化.对图 3 进行整体观察发现,参与反应的 7 种基础构型可以通过 5 条不同的途径转化为 3 种优化构型: (i) $7^{(4)} \rightarrow 4^{(4)}$; (ii) $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$; (iii) $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$; (iv) $6^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$; (v) $6^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$. 其中基元反应中的 $4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ 最容易发生,反应 $5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)}$ 最难发生.由于连串反应受多重因素影响,故仅从能垒图角度观察得到的反应 $4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ 虽容易发生,但反应 $4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$ 的产物能量最低,稳定性最好,因此相较于 $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ 而言,连串反应 $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$ 更容易发生.同理可知反应 $6^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ 最难发生.此外,除 $\text{TS}^{6(4)-5(4)}$ 外,所有构型在转化过程中的正反应活化能均小于逆反应活化能,由于 $\text{TS}^{6(4)-5(4)}$ 可视为呈动态平衡状态,因此在外界提供足够大能量的前提下,上述 5 条途经均能向正反应方向进行,且最终以 $1^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $4^{(4)}$ 这 3 种构型存在.

从能量角度可知,能量越低,构型越稳定.对表 1 和图 3 进行分析后发现,能量较高的优化构型更容易向能量较低的优化构型转化,且参与异构化反应的 7 种基础构型最终以 $1^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $4^{(4)}$ 这 3 种构型存在,这说明团簇 Co_3NiB_2 的 12 种优化构型极有

可能以构型 $4^{(4)}$ 的能量 ($E = 52.464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为临界点分为 2 大类.第 1 类:能量低于 $52.464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且可以大量稳定存在的 8 种优化构型 $1^{(4)} \sim 4^{(4)}$;第 2 类:能量高于 $52.464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、不能大量稳定存在但可以通过某种方式转化为 $1^{(4)} \sim 4^{(4)}$ 的优化构型 $5^{(4)} \sim 5^{(2)}$.观察图 2 不难发现,所有过渡态构型的能量均高于 $52.464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这说明 6 种过渡态构型均不能稳定存在,这为 H. Eyring^[16] 提出的过渡态理论的衍生结论“过渡态结构不稳定”提供了有效的理论支撑.

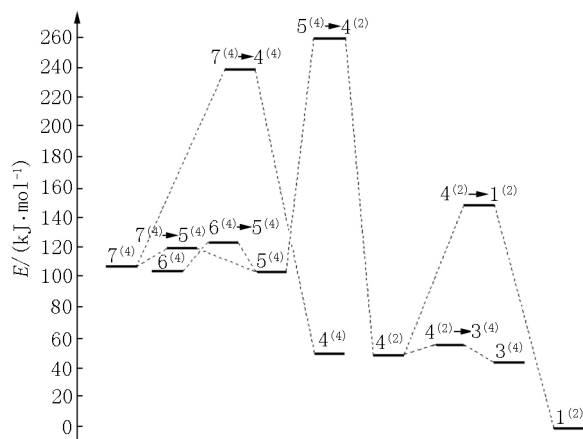


图 3 团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的能垒图

2.2.2 异构化反应的化学反应速率与反应限度

反应速率可以反映出化学反应进行的快慢程度,平衡常数则可反映出化学反应的反应程度与限度.因此,为进一步从化学动力学角度探究出团簇 Co_3NiB_2 各异构化反应的反应限度及难易程度,对各异构化反应的反应速率及平衡常数进行深入分析是十分必要的.表 2 列出了团簇 Co_3NiB_2 各异构化反应在室温 ($T = 298.15 \text{ K}$) 条件下的正反应速率 (k^+)、逆反应速率 (k^-) 以及平衡常数 ($K = k^+ / k^-$).其中

$$K_{\text{TS}^{7(4)-5(4)-4(2)-3(4)}} = K_{\text{TS}^{7(4)-5(4)}} K_{\text{TS}^{5(4)-4(2)}} K_{\text{TS}^{4(2)-3(4)}},$$

$$K_{\text{TS}^{7(4)-5(4)-4(2)-1(2)}} = K_{\text{TS}^{7(4)-5(4)}} K_{\text{TS}^{5(4)-4(2)}} K_{\text{TS}^{4(2)-1(2)}}.$$

表 2 常温 ($T = 298.15 \text{ K}$) 下各异构化反应的正、逆反应速率 k^+ 、 k^- 及平衡常数 K

TS	k^+ / s^{-1}	k^- / s^{-1}	K
$\text{TS}^{4(2) \rightarrow 3(4)}$	$3.060 0 \times 10^{11}$	$2.170 0 \times 10^{10}$	14.101 4
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4)}$	$3.649 0 \times 10^9$	$5.930 0 \times 10^8$	6.153 5
$\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$	$1.069 0 \times 10^8$	$1.130 0 \times 10^8$	0.946 0
$\text{TS}^{4(2) \rightarrow 1(2)}$	$7.195 0 \times 10^{-7}$	$1.280 0 \times 10^{-15}$	$5.621 1 \times 10^8$
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 4(4)}$	$4.212 0 \times 10^{-11}$	$4.990 0 \times 10^{-21}$	$8.440 9 \times 10^9$
$\text{TS}^{5(4) \rightarrow 4(2)}$	$1.131 0 \times 10^{-15}$	$4.120 0 \times 10^{-25}$	$2.745 1 \times 10^9$
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 3(4)}$			$2.382 0 \times 10^{11}$
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 1(2)}$			$9.495 2 \times 10^{18}$

由表 2 可知: 除 $\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$ 外, 所有异构化反应的正反应速率均大于逆反应速率且平衡常数全部满足 $K > 1$, 这说明所有异构化反应(除 $\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$ 外)均更趋向于往正反应方向转化. 随着过渡态构型能量的增加, 所有异构化反应的正、逆反应速率均逐渐减小且二者呈相同递减趋势, 这说明在同温同压的条件下, 过渡态能量会在一定程度上影响相应异构化反应的反应速率. 过渡态构型的能量越高, 异构化反应速率就越慢. 对较为特殊的 $\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$ 进行分析, 其正、逆反应速率数量级均为 10^8 且其平衡常数 $K \approx 1$, 这说明该反应的正逆反应速率均较快且正逆反应的反应限度几乎相同, 因此可将其近似认为反应呈动态平衡, 这与本文 2.2.1 节中的结论相符. 再对除 $\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$ 外的其余异构化反应的平衡常数 K 进行分析发现, 基元反应 $\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4)}$ 的平衡常数最小($K_{\min} = 6.153 5$), 这说明异构化反应 $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)}$ 反应程度最小, 构型转化的彻底性最小, 而连串反应 $\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 1(2)}$ 的平衡常数最大($K_{\max} = 9.495 2 \times 10^{18}$), 这说明反应 $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$ 的反应程度最大, 构型转化得最彻底. 综上所述, 无论是从活化

能还是从平衡常数角度分析, (iii) $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$ 都是最容易发生且转化最为彻底的反应途径.

2.3 异构化反应的化学热力学研究

2.3.1 范特荷夫方程(Van't Hoff 规则) 仅从化学动力学角度对团簇 Co_3NiB_2 各异构化反应进行分析存在一定的局限性. 因此, 为了更全面地从理论角度理解团簇 Co_3NiB_2 的过渡态, 下面主要从化学热力学角度对其进行深入分析. 其中焓变与熵变是制约化学反应能否发生的重要因素. 结合已有焓变与吉布斯自由能变值并依据吉布斯自由能变定义式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可以计算出在一定温度条件下不同异构化反应的熵变. 表 3 即为团簇 Co_3NiB_2 各异构化反应的各项热力学函数变化量, 其中 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 分别表示焓变、熵变与吉布斯自由能变. 若 $\Delta H > 0$, 则反应为吸热反应; 若 $\Delta H < 0$, 则反应为放热反应. 若 $\Delta S > 0$, 则过渡态结构的有序性减少; 若 $\Delta S < 0$, 则其有序性有所增加. 若 $\Delta G > 0$, 则反应非自发进行; 若 $\Delta G < 0$, 则反应自发进行, 其中 ΔG 值越小, 反应的自发程度就越大.

表 3 团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的热力学函数变化量

TS	ΔH	ΔS	ΔG
$\text{TS}^{4(2) \rightarrow 3(4)}$	-6.369 1	0.012 4	-10.070 4
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4)}$	-3.454 7	0.028 8	-12.032 5
$\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$	1.269 6	0.023 4	-5.692 3
$\text{TS}^{4(2) \rightarrow 1(2)}$	-49.606 9	0.015 3	-54.173 9
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 4(4)}$	-56.282 9	0.008 8	-58.895 6
$\text{TS}^{5(4) \rightarrow 4(2)}$	-54.213 2	-0.022 1	-47.636 9
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 3(4)}$	-64.037 0	0.019 1	-69.739 8
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 1(2)}$	-107.274 9	0.022 0	-113.843 3

从表 3 可发现, 所有异构化反应的吉布斯自由能变均为负值, 这说明所有异构化反应均能按照给定反应方向自发进行(即反应向正向进行), 其中 $\text{TS}^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 1(2)}$ 最容易自发进行, $\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$ 最不易自发进行. 值得注意的是, 在所有异构化反应中, 仅有 $\text{TS}^{6(4) \rightarrow 5(4)}$ 为吸热反应($\Delta H = 1.269 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 且

其过渡态结构的有序性减小($\Delta S = 0.023 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 这说明该反应在低温条件下为非自发反应, 在高温条件下为自发反应; 而异构化反应 $\text{TS}^{5(4) \rightarrow 4(2)}$ 则与之相反, 其焓变($\Delta H = -54.213 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和熵变($\Delta S = -0.022 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 均小于 0, 这表明该反应为过渡态结构有序性增加的放热反应, 且

说明该反应在低温条件下为自发反应,在高温条件下为非自发反应.除此之外,其余所有异构化反应的焓变均为负值,熵变均为正值,这说明除 $TS^{6(4) \rightarrow 5(4)}$ 与 $TS^{5(4) \rightarrow 4(2)}$ 外的所有异构化反应在任何温度下都能自发进行.

依据范特荷夫方程^[23]的积分形式 $\ln K(T) = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R$ (R 为比例常数,其取值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 可以得到平衡常数与温度之间的关系,即 $\ln K$ 与 $1/T$ 呈线性关系.根据上述方程可以

表4 团簇 Co_3NiB_2 各异构化反应的预测方程及在 $T=323.15 \text{ K}$ 条件下的平衡常数

TS	预测方程	$\ln K$	K
$TS^{4(2) \rightarrow 3(4)}$	$\ln K(T) = 766.0693/T + 1.4915$	3.862 1	47.564 7
$TS^{7(4) \rightarrow 5(4)}$	$\ln K(T) = 415.5280/T + 3.4640$	4.749 9	115.573 2
$TS^{6(4) \rightarrow 5(4)}$	$\ln K(T) = -152.7063/T + 2.8145$	2.342 0	10.401 8
$TS^{4(2) \rightarrow 1(2)}$	$\ln K(T) = 5966.6707/T + 1.8403$	20.304 4	6.5777×10^8
$TS^{7(4) \rightarrow 4(4)}$	$\ln K(T) = 6769.6536/T + 1.0585$	22.007 4	3.6116×10^9
$TS^{5(4) \rightarrow 4(2)}$	$\ln K(T) = 6520.7121/T - 2.6582$	17.520 4	4.0647×10^7
$TS^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 3(4)}$	$\ln K(T) = 7702.3094/T + 2.2973$	26.132 4	2.2344×10^{11}
$TS^{7(4) \rightarrow 5(4) \rightarrow 4(2) \rightarrow 1(2)}$	$\ln K(T) = 12902.9228/T + 2.6461$	42.574 7	3.0901×10^{18}

2.3.2 阿伦尼乌斯方程(Arrhenius equation) 依据阿伦尼乌斯方程积分形式 $\ln K = \Delta E/(RT) + \ln A$ 衍生公式 $\ln A = \Delta E/(RT) - \ln K$ (比例常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 可知 $\ln A$ 与 $1/T$ 也呈线性关系.根据本文 2.3.1 节中的范特荷夫方程积分式可以预测出各异构化反应在不同温度下的平衡常数,在此基础上依据 $\ln A = \Delta E/(RT) - \ln K$ 可以预测出各异构化反应在不同温度下的指前因子,从而为有关团簇 Co_3NiB_2 的宏观实验提供有价值的理论参考.各异构化反应的指前因子计算结果如表5所示.

表5 团簇 Co_3NiB_2 在 $T=323.15 \text{ K}$ 条件下各异构化反应的预测方程及指前因子

TS	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	A
$TS^{4(2) \rightarrow 3(4)}$	5.246 0	-1.909 5	0.148 2
$TS^{7(4) \rightarrow 5(4)}$	2.623 0	-3.773 7	0.023 0
$TS^{6(4) \rightarrow 5(4)}$	0.000 0	-2.342 0	0.096 1
$TS^{4(2) \rightarrow 1(2)}$	49.840 0	-1.753 6	0.173 2
$TS^{7(4) \rightarrow 4(4)}$	55.086 0	-1.504 0	0.222 3
$TS^{5(4) \rightarrow 4(2)}$	52.463 0	17.520 4	7.438 9

为更加清晰地观察出平衡常数与反应物和生成物能量差之间的关系,绘制出如图4所示的 $\ln K$ 与 ΔE 之间的关系图.由图4可知,平衡常数的 $\ln K$ 值与参与反应基础构型间的能量差 ΔE 呈正相关关系,且同时满足线性方程 $\ln K(T) = 0.40431\Delta E + 0.38826$.若2个基础构型之间能量差值越大,则 $\ln K$ 越大,平衡常数 K 也就越大,这表明在该温度下

计算出相应温度下的 $\ln K$ 值,从而得到不同异构化反应在不同温度下与平衡常数 K 之间的线性关系.以异构化反应 $TS^{4(2) \rightarrow 3(4)}$ 为例:将已计算出的焓变与熵变值代入方程式中即可得到 $\ln K(T) = 766.0693/T + 1.4915$,通过该方程式可以得到不同温度下的平衡常数,从而预测出异构化反应 $TS^{4(2) \rightarrow 3(4)}$ 在不同温度下的反应程度与限度.在不同温度下异构化反应的预测方程及在 $T=323.15 \text{ K}$ (50°C) 下的平衡常数计算结果如表4所示.

反应进行的程度越大.通过图4中的线性方程式可以预测任意2个基础构型在 $T=298.15 \text{ K}$ 条件下异构化反应的平衡常数.以反应 $TS^{5(2) \rightarrow 1(4)}$ 为例, $\Delta E = \Delta E_{5(2)} - \Delta E_{1(4)} = 112.797 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,将计算所得的能量差值 ΔE 代入线性方程中即可求得 $\ln K = 0.40431 \times 112.79700 + 0.38826 = 45.9932$,从而求得该异构化反应在 $T=298.15 \text{ K}$ 下的平衡常数 $K = \exp(45.9932) = 9.4319 \times 10^{19}$.结合图1与本文 2.2 节可知,基础构型 $5^{(4)}$ 与 $6^{(4)}$ 能量差最小 ($\Delta E_{\min} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),其 K 值最小为 0.9460;基础构型 $5^{(2)}$ 与 $1^{(4)}$ 能量差最大 ($\Delta E_{\max} = 112.797 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),其 K 值最大为 9.4319×10^{19} .综上所述,团簇 Co_3NiB_2 各优化构型所能发生异构化反应的平衡常数 K 值的取值范围为 $0.9460 \sim 9.4319 \times 10^{19}$.计算结果如表6所示.

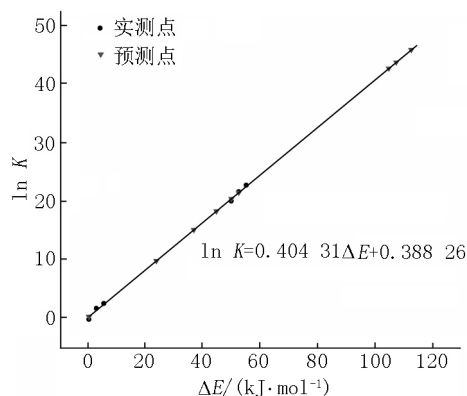


图4 团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的 $\ln K$ 与 ΔE 关系图

表 6 团簇 Co_3NiB_2 预测异构化反应的各项参数

TS	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln K$	K
$\text{TS}^{5(2) \rightarrow (4)}$	112.797	45.993 2	$9.431 9 \times 10^{19}$
$\text{TS}^{7(4) \rightarrow (4)}$	107.550	43.871 8	$1.130 5 \times 10^{19}$
$\text{TS}^{6(4) \rightarrow (4)}$	104.927	42.811 3	$3.914 8 \times 10^{18}$
$\text{TS}^{5(4) \rightarrow (4)}$	104.927	42.811 3	$3.914 8 \times 10^{18}$
$\text{TS}^{4(4) \rightarrow (4)}$	52.464	21.600 0	$2.403 0 \times 10^9$
$\text{TS}^{4(2) \rightarrow (4)}$	49.840	20.539 1	$8.317 7 \times 10^8$
$\text{TS}^{3(2) \rightarrow (4)}$	44.594	18.418 1	$9.973 8 \times 10^7$
$\text{TS}^{3(4) \rightarrow (4)}$	44.594	18.418 1	$9.973 8 \times 10^7$
$\text{TS}^{2(2) \rightarrow (4)}$	36.725	15.236 5	$4.141 4 \times 10^6$
$\text{TS}^{2(4) \rightarrow (4)}$	23.609	9.933 6	$2.061 2 \times 10^4$
$\text{TS}^{1(2) \rightarrow (4)}$	0.000	0.388 3	1.474 4

3 结论

本文基于过渡态理论并结合范特荷夫方程与阿伦尼乌斯方程分别从化学动力学与化学热力学角度对团簇 Co_3NiB_2 的异构化反应进行了研究,最终得到如下结论:

1) 在化学动力学方面,在团簇 Co_3NiB_2 中,能量较高的构型更容易向能量较低的构型转化,其中较为特殊的 $\text{TS}^{6(4) \rightarrow (4)}$ 基础构型间的能量及正、逆反应活化能相差不大($\Delta E = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta E_a = 0.131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),且其平衡常数 $K \approx 1$,因此可将 $\text{TS}^{6(4) \rightarrow (4)}$ 认为反应近似呈动态平衡;参与异构化反应的 7 种基础构型可通过 5 条不同的途径转化为 3 种优化构型,其中基元反应中的 $4^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ 最容易发生,连串反应中的 $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$ 最容易发生;团簇 Co_3NiB_2 的 12 种优化构型以能量 $E = 52.464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为临界点可分为 2 类,即可以大量稳定存在的 $1^{(4)} \sim 4^{(4)}$ 与不能大量稳定存在但可以通过某种方式转化为 $1^{(4)} \sim 4^{(4)}$ 的优化构型 $5^{(4)} \sim 5^{(2)}$ 。所有过渡态构型的能量均高于临界能量值,这说明它们均不能稳定存在,这为过渡态理论的衍生结论“过渡态结构不稳定”提供了有效的理论支撑。

2) 在化学热力学方面,所有异构化反应的 ΔG 均为负值,这说明所有异构化反应均能按照给定反应方向自发进行,其中 $\text{TS}^{7(4) \rightarrow (4)}$ 最易自发形成。依据范特荷夫方程积分式与阿伦尼乌斯方程的衍生公式可知平衡常数的 $\ln K$ 值与 $1/T$ 、指前因子的 $\ln A$ 值与 $1/T$ 均呈线性相关关系,但 2 者的线性方程式不同,同时根据相应温度下的 $\ln K$ 值与 $\ln A$ 值可以分别预测出不同异构化反应在不同温度下的平衡常数 K 和指前因子 A 。在 $T = 298.15 \text{ K}$ 下,平衡常数的 $\ln K$ 值与反应物和生成物能量差 ΔE

呈正相关关系且同时满足线性方程 $\ln K(T) = 0.404 31 \Delta E + 0.388 26$,从而可以预测出任意 2 个基础构型在 $T = 298.15 \text{ K}$ 条件下的平衡常数,根据计算结果可知团簇 Co_3NiB_2 各优化构型所能发生异构化反应的平衡常数 K 的取值范围为 $0.946 0 \sim 9.431 9 \times 10^{19}$ 。

4 参考文献

- [1] Yin Xueli, Wang Quan, Duan Donghong, et al. Amorphous NiB alloy decorated by Cu as the anode catalyst for a direct borohydride fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2019 44(21): 10971-10981.
- [2] Yu Wanqiu, Zhou Qinglei, Liu Zuoshan, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and magnetic properties of amorphous alloy $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{19}\text{Zr}_9\text{B}_{12}$ [J]. Metal Science and Heat Treatment 2019 61(1/2): 27-31.
- [3] Yousaf A B, Imran M, Farooq M, et al. Synergistic effect of Co-Ni co-bridging with MoS_2 nanosheets for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reactions [J]. Rsc Advances 2018 8(7): 3374-3380.
- [4] Duwez P, Willens R H, Klement W, et al. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys [J]. Journal of Applied Physics, 1960, 31(6): 1136-1137.
- [5] Klement W, Willens R H, Duwez P, et al. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. Nature, 1960, 187(4740): 869-870.
- [6] Novikov V V, Zhemoedov N A, Mitroshenkov N V, et al. Anomalies in thermal expansion and heat capacity of TmB_{50} at low temperatures: magnetic phase transition and crystal electric field effect [J]. Dalton Transactions, 2016 45(43): 17447-17452.
- [7] Sun Hongming, Meng Jing, Jiao Lifang, et al. A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides [J]. Inorganic Chemistry Frontiers 2018 5(4): 760-772.
- [8] Yang Yisu, Zhuang Linzhou, Rufford T E, et al. Efficient water oxidation with amorphous transition metal boride catalysts synthesized by chemical reduction of metal nitrate salts at room temperature [J]. RSC Advances, 2017, 7(52): 32923-32930.
- [9] Bourourou Y, Beldi L, Bentría B, et al. Structure and magnetic properties of the 3d transition-metal mono-borides TM-B (TM = Mn, Fe, Co) under pressures [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2014 365(1): 23-30.
- [10] Chen Qiang, Zhao Yanxia, Jiang Lixue, et al. Thermal acti-

- vation of methane by vanadium boride cluster cations VB_n^+ ($n = 3-6$) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(7): 4641-4645.
- [11] Zhu Qiaohong, Qiu Bocheng, Du Mengmeng, et al. Nickel boride co-catalyst boosting efficient photocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(24): 8125-8130.
- [12] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co_3NiB 催化析氢活性研究 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2020, 44(1): 56-62.
- [13] Sun Hongming, Xu Xiaobin, Yan Zhenhua, et al. Superhydrophilic amorphous Co-B-P nanosheet electrocatalysts with Pt-like activity and durability for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2018, 6(44): 22062-22069.
- [14] Drisko G L, Gatel C, Fazzini P F, et al. Air-stable anisotropic monocrystalline nickel nanowires characterized using electron holography [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(3): 1733-1738.
- [15] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni_3CoP 电子性质与磁性研究 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2019, 43(2): 160-166.
- [16] Eyring H. The quantum theory of activation and absolute reaction rates of photochemical processes [C]// Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1935, 3: 10-18.
- [17] Fernandes R, Patel N, Miotell O A, et al. Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH_4 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 298(1/2): 1-6.
- [18] Yu Xuegang. Hyperbolic multi-topology and the basic principle in quantum mechanics [J]. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 1999, 9(1): 109-118.
- [19] Hay P J. Gaussian basis sets for molecular calculations: the representation of 3d orbitals in transition-metal atoms [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 66(10): 4377-4384.
- [20] Hay P J, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations: potentials for the transition metal atoms Sc to Hg [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 270-283.
- [21] Peng Chunyang, Schlegel H B. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states [J]. *Isr J Chem*, 1993, 33(4): 449-454.
- [22] Cohen N, Westberg K R. The use of transition-state theory to extrapolate rate coefficients for reactions of O atoms with alkanes [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1986, 18(1): 99-140.
- [23] Zanoelo E F, Beninca C. Chemical kinetics of 5-*o*-cafeoylquinic acid in superheated steam: effect of isomerization on mate (*Ilex paraguariensis*) manufacturing [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(24): 11564-11569.

The Study on the Dynamics and Thermodynamics of Isomeric Transformation of Cluster Co_3NiB_2

QIN Yu, FANG Zhigang*, ZHAO Lulu, LIAO Wei, XU You

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Liaoning, Anshan Liaoning 114051, China)

Abstract: In order to determine the optimized configurations of cluster Co_3NiB_2 and explore the relationship between different isomerization reactions and equilibrium constants, pre-exponential factors at different temperatures, the isomerization of cluster Co_3NiB_2 is thoroughly discussed from the view of chemical dynamics and thermodynamics, based on the density functional theory and transition state theory and combined with Van't Hoff equation and Arrhenius equation at the B3LYP/Lanl2dz level. The results show that configuration $1^{(4)}-4^{(4)}$ can exist in a large amount, and the reaction $7^{(4)} \rightarrow 5^{(4)} \rightarrow 4^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$ is most easily to occur. According to the integral formula of Van't Hoff equation, the $\ln K$ and $1/T$ of the equilibrium constant show a linear relationship. According to the derivative formula of Arrhenius equation, $\ln A$ and $1/T$ also show a linear relationship. When $T = 298.15 \text{ K}$, the $\ln K$ of the equilibrium constant is positively correlated with the energy difference (ΔE) of reactants and products, and meets the linear equation that is $\ln K(T) = 0.40431\Delta E + 0.38826$. At the same time, the range of the equilibrium constant K of the isomerization reaction of the optimized configurations is from 0.946 0 to 9.4319×10^{19} .

Key words: cluster Co_3NiB_2 ; isomerization reaction; density functional theory; transition state theory; Van't Hoff equation; Arrhenius equation

(责任编辑: 刘显亮)