

团簇 Co_3MoS 异构化转化理论分析

王智瑶, 方志刚, 秦 渝, 吴庭慧, 吕孟娜, 郑新喜
(辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 为了进一步完善团簇 Co_3MoS 的理论研究, 同时也为研究团簇 Co_3MoS 异构化转化机理, 依据密度泛函理论和过渡态理论, 采用量子化学软件运行及以 B3LYP/Lan2dz 水平为初始条件, 运用热力学和化学动力学方法对该团簇进行了分析, 并对相关异构化反应进行了预测。结果表明: 团簇 Co_3MoS 各异构化反应以正反应方向为主, $\text{TS}^{3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}}$ 异构化反应最易发生转化, $\text{TS}^{2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}}$ 转化难度最大, 构型 $1^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $2^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 均可稳定存在; 异构化反应 $3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}$ 转化得最为彻底, 反应限度比其他异构化过程大, $2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}$ 转化过程中消耗的活化能最多且转化最不彻底; 平衡常数与反应物、生成物热力学稳定性存在联系; 能量差与平衡常数的函数方程、范特荷夫方程的积分形式、吉布斯函数可以对团簇 Co_3MoS 异构化反应进行预测。

关键词: 团簇 Co_3MoS ; 过渡态; 活化能; 平衡常数; 异构化

DOI: 10.15938/j.jhust.2022.01.020

中图分类号: O641.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2022)01-0149-08

Analysis of Cluster Co_3MoS Isomerization Conversion

WANG Zhi-yao, FANG Zhi-gang, QIN Yu, WU Ting-hui, LÜ Meng-na, ZHENG Xin-xi
(School of Chemical Engineering, University of science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: In order to further develop the theoretical research of cluster Co_3MoS and to investigate the mechanism of isomerization transformation of cluster Co_3MoS . Optimization calculation of the clusters was based on density functional theory and transition state theory, using quantum chemistry software and B3LYP/Lan2dz levels as initial conditions. And the clusters was analyzed by applying thermodynamic and chemical kinetic methods. The results show that each isomerization reaction of cluster Co_3MoS is mainly in the forward reaction direction, and $\text{TS}^{3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}}$ isomerization reaction is the easiest to be transformed, $\text{TS}^{2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}}$ reaction is the most difficult to be transformed, and the configurations $1^{(4)}$, $1^{(2)}$, $2^{(4)}$, $2^{(2)}$, $3^{(4)}$, $3^{(2)}$ can be steadily existed; the $3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}$ isomerization reaction is the most radically transformed, which limit is the largest than the other isomerization processes, the $2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}$ reaction consumes the most activation energy in the process of transformation, which is the least radical transformation; we find a link between equilibrium constants and thermodynamic stability of reactants and products; the isomerization reaction of the cluster Co_3MoS can be predicted by the functional equation of energy difference and equilibrium constant, the integral form of the vant Hoff equation, and the Gibbs function.

Keywords: cluster Co_3MoS ; transition state; activation energy; equilibrium constant; isomerization

收稿日期: 2021-02-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51634004); 国家级大学生创新创业训练计划(202110146027, 202010146009, 202010146016).

作者简介: 王智瑶(1995—), 男, 硕士研究生;

秦 渝(1998—), 女, 本科生.

通信作者: 方志刚(1964—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, E-mail: Lnfzg@163.com.

0 引 言

贵金属催化剂性质优良,但是其高昂的成本和不丰富的产量制约着贵金属的广泛应用^[1-2]。近年来,性价比较高的非晶态合金在工业生产中表现出来的优异物理化学性质^[3-5]吸引了大量科研人员的关注。其中,Co-Mo-S 体系更是展现出了丰富且优异的性质。譬如 Co-Mo-S 体系在加氢脱硫反应中表现出了较好的活性^[6-8],其良好的表现对工业生产有着重要意义;Co-Mo-S 的析氢性能表现也十分优秀^[9-11],可以作为析氢反应的高效助推剂,成为实现绿色能源的重要一环;该体系在电化学方向也有应用,比如该体系可以用于制作钠离子的阳极和超级电容器^[12-14],Co-Mo-S 可以增强这些应用的循环稳定性和倍率性能;并且在 Co-Mo-S 作为催化剂的研究中,其显现出了较高的催化活性^[15],实验表明其催化活性主要源于 Mo 和 CoS₂ 之间的优化结构以及较低的能垒、大的比表面积提供了丰富的活性反应位点、导电通道上的快速电荷传输。

过渡态理论^[16-17]是研究化学反应的一套较为成熟的理论。过渡态理论主要归纳为 3 个方面:热力学处理、动力学理论处理、统计力学处理。该理论通过将视角集中在假定与反应物处于“准平衡”状态的活化络合物上,并给出了一种简单的方法来确定反应速率,还提供了关于反应过程如何发生的独特见解。该理论对研究团簇构型是否能稳定存在有着重要的指导意义。

宏观上的实验可以直接对物质本身进行表征和探究^[18-20],得出其相关的性质。Co-Mo-S 体系在宏观上应用研究较为丰富,但是微观理论的研究比较缺乏。因此为了使对 Co-Mo-S 的整体研究更加完善,同时也为其他科研人员提供理论上的依据和补充,于是以文[15]中确定的 Co₃MoS 为模型,以密度泛函理论和过渡态理论基础对其进行分析。

1 模型和计算方法

由于自旋多重度定义为 $2S + 1$ (S 自旋角动量),因此理论上一个物质的自旋多重度不唯一。考虑到重度的改变在一定程度上会影响团簇的性质,所以本文先行选取了二、四重态对团簇 Co₃MoS 进行分析,为后续高重度研究提供对比。鉴于

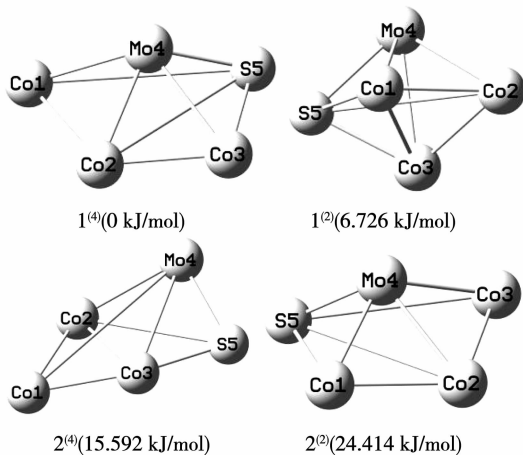
B3LYP 是量子化学领域中使用广泛、综合性能优异的泛函^[21-23],且其主要用于过渡金属和开壳层体系的计算,因此本文选用了该泛函进行运算,为后续研究建立基础。

于是本文依据拓扑学原理和密度泛函理论^[24-27],在 B3LYP 泛函和 Lanl2dz 基组条件下,由 Gaussian09 软件包对团簇 Co₃MoS 的 20 种初始构型分别在二、四重态下进行优化演算。得到优化构型后,再根据过渡态理论对团簇 Co₃MoS 的空间结构和相关性质进行分析。其中优化演算过程对 Co、Mo 和 S 原子采用 Hay^[28] 的 18-eECP 双 ξ 基组 (3s,3p,3d/2s,2p,2d)。S 加极化函数 $\xi_{s,d} = 0.55$ ^[29]。以上所有运行和计算均在计算机 HP-Z440 上完成。

2 结果和讨论

2.1 团簇 Co₃MoS 优化后构型和过渡态构型

设计出团簇 Co₃MoS 的初始构型主要有平面五边形、三角双锥型及四棱锥型 3 种空间形态。经过量子化学软件包优化分析后,再排除含虚频以及相同的构型,分别得到二、四重态各 4 种稳定构型。对校正能分析可得,在 8 种稳定存在构型中构型 1⁽⁴⁾ 的能量最低,因此该构型最为稳定。为方便分析,将构型 1⁽⁴⁾ 的能量设为 0 kJ/mol,其他构型能量以该构型为基准重新计算,并按照能量从低到高顺序编制图 1,图中括号内数字表示重态。从图 1 可知,优化后稳定存在构型的形态有三角双锥型 (1⁽²⁾、2⁽⁴⁾、3⁽⁴⁾、4⁽⁴⁾、4⁽²⁾)、四棱锥型 (1⁽⁴⁾、3⁽²⁾)、单帽三角锥构型 (2⁽²⁾) 3 类立体结构,说明立体构型要比平面构型更稳定。



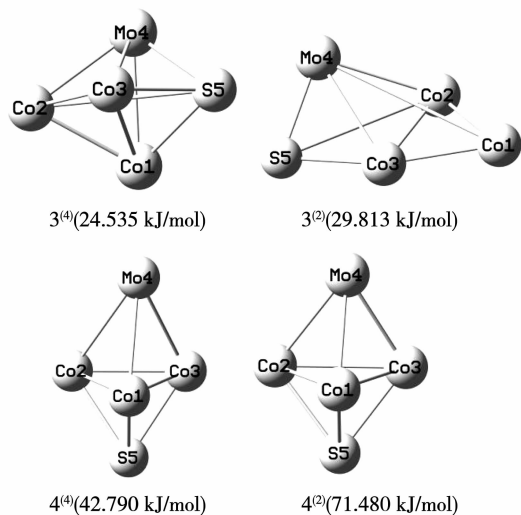
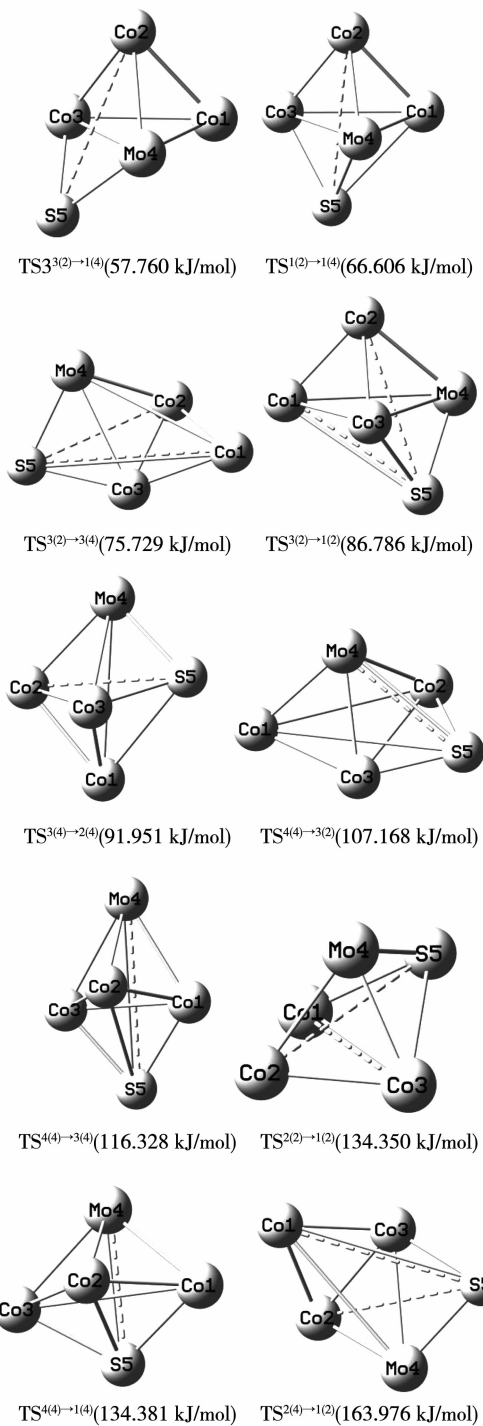
图 1 团簇 Co_3MoS 优化构型及能量图Fig. 1 The optimized configurations and energy diagram of cluster Co_3MoS

图 2 为团簇 Co_3MoS 各优化构型经过异构化转化后得到的过渡态空间结构。10 种过渡态构型 (TS) 同样以基础优化构型 1⁽⁴⁾ 的能量为基准重新计算, 并按照能量由低到高规则排列。从图中可以看出, 过渡态空间结构类型主要分为 3 类, 分别是: 三角双锥型 ($\text{TS}^{3(2) \rightarrow 1(4)}$ 、 $\text{TS}^{1(2) \rightarrow 1(4)}$ 、 $\text{TS}^{3(2) \rightarrow 1(2)}$ 、 $\text{TS}^{3(4) \rightarrow 2(4)}$ 、 $\text{TS}^{4(4) \rightarrow 3(4)}$ 、 $\text{TS}^{4(4) \rightarrow 1(4)}$)、四棱锥型 ($\text{TS}^{3(2) \rightarrow 3(4)}$)、单帽三角锥型 ($\text{TS}^{4(4) \rightarrow 3(2)}$ 、 $\text{TS}^{2(2) \rightarrow 1(2)}$ 、 $\text{TS}^{2(4) \rightarrow 1(2)}$)。从图中可进一步发现, 构型异构化转化之间存在一定的相似。TS^{3(2)→1(4)}、TS^{1(2)→1(4)}、TS^{3(2)→1(2)} 3 类过渡态构型原子空间相对位置较为相似; TS^{4(4)→3(4)}、TS^{4(4)→1(4)} 各原子位置相似; TS^{3(2)→3(4)}、TS^{4(4)→3(2)} 空间结构为手性 (镜面对称)。将过渡态构型和对应的反应物构型进行对比得出在反应过程中各过渡态构型的成键和断键, 已在图 2 中标出, 其中虚键表示反应过程中的断键, 一实一虚键表示成键。整体观察发现, 异构化转化的过渡态构型与各基础优化构型相比, 其产生主要伴随着 Co2-S 键断裂和 Mo-S、Co1-S、Co1-Co3 键生成。其中 7 种过渡态构型 Co2-S 键发生了断裂, 例如: TS^{3(2)→1(4)}、TS^{1(2)→1(4)}、TS^{3(2)→3(4)}、TS^{3(2)→1(2)}、TS^{3(4)→2(4)}、TS^{2(2)→1(2)}、TS^{2(4)→1(2)}; 3 类构型 Mo-S 键有生成, 含以下构型: TS^{4(4)→3(2)}、TS^{4(4)→3(4)}、TS^{4(4)→1(4)}; Co1-S 键生成包括 TS^{3(2)→3(4)}、TS^{3(2)→1(2)}、TS^{2(4)→1(2)} 以上 3 种构型; Co1-Co3 键生成仅有 TS^{2(2)→1(2)}。

图 2 团簇 Co_3MoS 异构化转化后过渡态构型图Fig. 2 Transition state configurations diagram of cluster Co_3MoS after isomerization conversion

2.2 团簇 Co_3MoS 的化学热力学研究

2.2.1 团簇 Co_3MoS 优化构型的热力学分析

团簇 Co_3MoS 基本优化构型热力学性质的变化与构型异构化转化之间存在一定的联系, 于是将团簇 Co_3MoS 基本优化构型的零点校正能 (E_0)、热力

学能(内能)变(ΔU)、焓变(ΔH)以及吉布斯自由能变(ΔG)4个热力学能量参数列于表1。表1结果根据下列公式计算得出:

$$\Delta X = X_{\text{Co}_3\text{MoS}} - 3X_{\text{Co}} - X_{\text{Mo}} - X_{\text{S}} \quad (1)$$

其中 $X = U、H、G$, $U_{\text{Co}} = -380\,405.49\text{ kJ/mol}$, $U_{\text{Mo}} = -176\,463.469\text{ kJ/mol}$, $U_{\text{S}} = -26\,329.145\text{ kJ/mol}$, $H_{\text{Co}} = -380\,403.017\text{ kJ/mol}$, $H_{\text{Mo}} = -176\,460.993\text{ kJ/mol}$, $H_{\text{S}} = -26\,326.669\text{ kJ/mol}$ 。

从表1可知,各优化构型零点校正能变化与构型稳定性之间并未有明显的关联,但是热力学能变、焓变、吉布斯自由能变3个热力学参数与之不同,这3类热力学参数与构型稳定性之间存在着紧密的联系。随着团簇 Co_3MoS 各构型热力学稳定性的逐步降低,各构型的3种热力学参数值也随之增加,说明形成各构型时所放出的热量是逐渐减少的,其中最稳定构型 $1^{(4)}$ 在形成过程中3种热力学能量均比其他构型释放的多。各优化构型热力学能变化值为 71.658 kJ/mol ,焓变的变化值同为 71.658 kJ/mol ,吉布自由能变的变化值为 74.265 kJ/mol ,3类热力学参数变化值相差不大,并且三者的热力学数值也比较接近。

表 1 团簇 Co_3MoS 优化构型热力学参数

Tab. 1 Thermodynamic parameters of optimized configurations of cluster Co_3MoS kJ/mol

构型	E_0	ΔU	ΔH	ΔG
$1^{(4)}$	9.200	-1 281.124	-1 291.029	-1 167.854
$1^{(2)}$	8.633	-1 274.170	-1 284.075	-1 158.725
$2^{(4)}$	9.412	-1 265.670	-1 275.576	-1 153.253
$2^{(2)}$	9.520	-1 256.825	-1 266.730	-1 141.680
$3^{(4)}$	8.798	-1 256.395	-1 266.300	-1 143.915
$3^{(2)}$	8.392	-1 250.671	-1 260.576	-1 140.347
$4^{(4)}$	8.567	-1 238.030	-1 247.935	-1 124.674
$4^{(2)}$	8.714	-1 209.466	-1 219.371	-1 093.589

2.2.2 团簇 Co_3MoS 过渡态构型的热力学分析

由 Gaussian09 运算后得到反应物、生成物、过渡态各构型的自洽场(SCF)能量和零点能,通过公式“总能量=SCF能量+零点能”计算出各反应状态物的总能量,反应物和生成物活化能分别由 $E_{\text{aF}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{反}}$ 、 $E_{\text{aB}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{生}}$ 计算得出,计算出的各项数据列于表2。

表 2 团簇 Co_3MoS 异构化过程的能量及活化能

Tab. 2 Energy and activation energy of cluster Co_3MoS isomerization process kJ/mol

异构化反应	过渡态物种	SCF 能量	零点能	总能量	活化能
$3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}$	反应物 $3^{(2)}$	-1 345 291.018	8.392	-1 345 282.626	$E_{\text{aF}} = 27.022$ $E_{\text{aB}} = 56.833$
	过渡态(TS)	-1 345 263.928	8.323	-1 345 255.604	
	生成物 $1^{(4)}$	-1 345 321.637	9.200	-1 345 312.437	
$1^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}$	反应物 $1^{(2)}$	-1 345 314.345	8.633	-1 345 305.712	$E_{\text{aF}} = 58.950$ $E_{\text{aB}} = 65.675$
	过渡态(TS)	-1 345 256.950	10.189	-1 345 246.762	
	生成物 $1^{(4)}$	-1 345 321.637	9.200	-1 345 312.437	
$3^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$	反应物 $3^{(2)}$	-1 345 291.018	8.392	-1 345 282.626	$E_{\text{aF}} = 44.989$ $E_{\text{aB}} = 50.265$
	过渡态(TS)	-1 345 246.110	8.473	-1 345 237.637	
	生成物 $3^{(4)}$	-1 345 296.700	8.798	-1 345 287.902	
$3^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$	反应物 $3^{(2)}$	-1 345 291.018	8.392	-1 345 282.626	$E_{\text{aF}} = 56.044$ $E_{\text{aB}} = 79.130$
	过渡态(TS)	-1 345 234.990	8.407	-1 345 226.582	
	生成物 $1^{(2)}$	-1 345 314.345	8.633	-1 345 305.712	
$3^{(4)} \rightarrow 2^{(4)}$	反应物 $3^{(4)}$	-1 345 296.700	8.798	-1 345 287.902	$E_{\text{aF}} = 66.486$ $E_{\text{aB}} = 75.430$
	过渡态(TS)	-1 345 229.373	7.956	-1 345 221.416	
	生成物 $2^{(4)}$	-1 345 306.259	9.412	-1 345 296.847	
$4^{(4)} \rightarrow 3^{(2)}$	反应物 $4^{(4)}$	-1 345 278.215	8.567	-1 345 269.647	$E_{\text{aF}} = 63.448$ $E_{\text{aB}} = 76.427$
	过渡态(TS)	-1 345 214.948	8.748	-1 345 206.200	
	生成物 $3^{(2)}$	-1 345 291.018	8.392	-1 345 282.626	

续表 2

异构化反应	过渡态物种	SCF 能量	零点能	总能量	活化能
4 ⁽⁴⁾ →3 ⁽⁴⁾	反应物 4 ⁽⁴⁾	-1 345 278. 215	8. 567	-1 345 269. 647	$E_{\text{aF}} = 72. 608$ $E_{\text{aB}} = 90. 863$
	过渡态 (TS)	-1 345 205. 365	8. 326	-1 345 197. 039	
	生成物 3 ⁽⁴⁾	-1 345 296. 700	8. 798	-1 345 287. 902	
2 ⁽²⁾ →1 ⁽²⁾	反应物 2 ⁽²⁾	-1 345 297. 544	9. 520	-1 345 288. 024	$E_{\text{aF}} = 109. 008$ $E_{\text{aB}} = 126. 696$
	过渡态 (TS)	-1 345 187. 130	8. 114	-1 345 179. 016	
	生成物 1 ⁽²⁾	-1 345 314. 345	8. 633	-1 345 305. 712	
4 ⁽⁴⁾ →1 ⁽⁴⁾	反应物 4 ⁽⁴⁾	-1 345 278. 215	8. 567	-1 345 269. 647	$E_{\text{aF}} = 90. 663$ $E_{\text{aB}} = 133. 453$
	过渡态 (TS)	-1 345 187. 030	8. 045	-1 345 178. 984	
	生成物 1 ⁽⁴⁾	-1 345 321. 637	9. 200	-1 345 312. 437	
2 ⁽⁴⁾ →1 ⁽²⁾	反应物 2 ⁽⁴⁾	-1 345 306. 259	9. 412	-1 345 296. 847	$E_{\text{aF}} = 147. 457$ $E_{\text{aB}} = 156. 323$
	过渡态 (TS)	-1 345 157. 805	8. 415	-1 345 149. 390	
	生成物 1 ⁽²⁾	-1 345 314. 345	8. 633	-1 345 305. 712	

从表 2 可知,团簇 Co₃MoS 的 10 种异构化反应生成物分别为:1⁽⁴⁾、1⁽²⁾、2⁽⁴⁾、3⁽⁴⁾、3⁽²⁾,其中生成构型 1⁽⁴⁾和 1⁽²⁾皆有 3 类异构化反应,分别是:3⁽²⁾→1⁽⁴⁾、1⁽²⁾→1⁽⁴⁾、4⁽⁴⁾→1⁽⁴⁾及 3⁽²⁾→1⁽²⁾、2⁽²⁾→1⁽²⁾、2⁽⁴⁾→1⁽²⁾;有 2 类异构化反应途径生成 3⁽⁴⁾,分别为 3⁽²⁾→3⁽⁴⁾和 4⁽⁴⁾→3⁽⁴⁾;生成 2⁽⁴⁾和 3⁽²⁾都只有一类反应路径,即 3⁽⁴⁾→2⁽⁴⁾和 4⁽⁴⁾→3⁽²⁾。对异构化反应路径进一步分析可知,还可能存在以下转化:2⁽⁴⁾→1⁽²⁾→1⁽⁴⁾、2⁽²⁾→1⁽²⁾→1⁽⁴⁾、3⁽⁴⁾→2⁽⁴⁾→1⁽²⁾→1⁽⁴⁾,说明其他构型都有可能转化成 1⁽⁴⁾,表明构型 1⁽⁴⁾相比其他构型而言稳定性更好且最易存在,因此也比其他构型易于形成。

活化能越小表示反应越容易进行。由表 2 各异构化反应的活化能可知,反应物的活化能均小于生成物的活化能,即正方向反应的活化能均小于逆方向的活化能,说明团簇 Co₃MoS 各异构化反应以正反应方向为主。观察表 2 发现,虽然活化能与热力学稳定性的变化没有严格的遵循反比关系的规律,但是随着各过渡态构型热力学稳定性的降低,其活化能有随之增加的趋势,说明热力学稳定性在一定程度上对活化能也产生影响。其中 3⁽²⁾→1⁽⁴⁾的正逆 2 个方向反应的活化能($E_{\text{aF}} = 27. 022 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_{\text{aB}} = 56. 833 \text{ kJ/mol}$)在所有异构化反应中均是最小的,说明该异构化反应比其他反应更易发生;对校正能最高且最不稳定的 TS^{2(4)→1(2)}而言,在该过渡态转化过程中,反应物和生成物的活化能分别达到了 $E_{\text{aF}} = 147. 457 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_{\text{aB}} = 156. 323 \text{ kJ/mol}$,显而易见该转化过程比其他异构化反应难度更大。最终可以得出,构型 1⁽⁴⁾、1⁽²⁾、2⁽⁴⁾、2⁽²⁾、3⁽⁴⁾、3⁽²⁾均可稳定

存在,只是稳定性不同;构型 4⁽⁴⁾虽参与了异构化反应,但可以在一定条件下转化为其他稳定构型,构型 4⁽²⁾在此次异构化转化过程中没有发现转化现象,但是其热力学稳定性最差,具体原因还需进一步研究;除 4⁽²⁾外其他构型在一定条件下皆可转化为构型 1⁽⁴⁾,但各反应的活化能存在差异,即其转化的效率不同。

2.3 团簇 Co₃MoS 的化学动力学研究

表 3 是团簇 Co₃MoS 各过渡态构型的化学动力学相关参数,包含正反应速率常数(k_+)、逆反应速率常数(k_-)、平衡常数(K)。从表 3 可知各类异构化反应正反应速率常数范围是 $5. 369 \times 10^{-15} \sim 2. 535 \times 10^7$ 、逆反应速率常数范围为 $1. 499 \times 10^{-16} \sim 3. 412 \times 10^3$ 、平衡常数的范围是 $8. 411 \times 10^0 \sim 3. 167 \times 10^7$,且在每类异构化反应中其正反应速率常数均大于逆反应速率常数、 $K > 1$ 始终成立。说明这 10 类异构化的转化过程均是以正反应方向为主的,这与 2. 2. 2 节分析团簇 Co₃MoS 异构化反应活化能的结论相一致。结合活化能的讨论来看,3⁽²⁾→1⁽⁴⁾转化过程中所需的活化能最少,并且在各类异构化转化中的正反应速率常数($2. 535 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)最大,平衡常数($K(1. 681 \times 10^5)$)仅比 4⁽⁴⁾→1⁽⁴⁾的平衡常数($3. 167 \times 10^7$)小,但是 4⁽⁴⁾→1⁽⁴⁾的正反应速率常数($2. 378 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)远小于 3⁽²⁾→1⁽⁴⁾,因此综合来看异构化反应 3⁽²⁾→1⁽⁴⁾较其他反应转化得最为彻底,反应限度比其他异构化过程大,向着更有利于生成物方向进行,使该反应的生成物最为容易形成;2⁽⁴⁾→1⁽²⁾转化过程中消耗的活化能最多,由表 3 进一步可知,该反应的正反应速率常数($5. 369 \times$

10^{-15})是所有异构化反应中最小的,其平衡常数(3.582×10^1)也仅比 $3^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ (8.411×10^0)较大些,然而 $3^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$ 过程的正反应速率常数(2.870×10^4)远大于 $2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}$,因此 $2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}$ 比其他异构化反应的反应限度小,转化最不彻底。

表 3 团簇 Co_3MoS 过渡态的正、逆反应
速率常数与平衡常数

Tab. 3 The forward and reverse reaction rates and equilibrium constants of the transition state of cluster Co_3MoS			
过渡态	k_+/s^{-1}	k_-/s^{-1}	K
$3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}$	2.535×10^7	1.508×10^2	1.681×10^5
$1^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}$	2.694×10^2	1.785×10^1	1.509×10^1
$3^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}$	2.870×10^4	3.412×10^3	8.411×10^0
$3^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$	6.890×10^1	6.187×10^{-3}	1.114×10^4
$3^{(4)} \rightarrow 2^{(4)}$	7.968×10^0	2.156×10^{-1}	3.697×10^1
$4^{(4)} \rightarrow 3^{(2)}$	5.902×10^0	3.133×10^{-2}	1.884×10^2
$4^{(4)} \rightarrow 3^{(4)}$	4.211×10^{-1}	2.657×10^{-4}	1.585×10^3
$2^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}$	2.516×10^{-7}	1.996×10^{-10}	1.260×10^3
$4^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$	2.378×10^{-4}	7.507×10^{-12}	3.167×10^7
$2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}$	5.369×10^{-15}	1.499×10^{-16}	3.582×10^1

从表 3 可得,对于相同反应物的异构化过程,其转化的生成物越稳定异构化过程的平衡常数越大,即表明反应向生成物方向进行的趋势比较大,比如: $K_{3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}} (1.681 \times 10^5) > K_{3^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}} (1.114 \times 10^4) > K_{3^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}} (8.411 \times 10^0)$, $K_{4^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}} (3.167 \times 10^7) > K_{4^{(4)} \rightarrow 3^{(4)}} (1.585 \times 10^3) > K_{4^{(4)} \rightarrow 3^{(2)}} (1.884 \times 10^2)$;对于生成物相同反应物不同的异构化过程,反应物稳定性越差平衡常数反而越大,说明反应向正向的趋势比较大,例如: $K_{4^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}} (3.167 \times 10^7) > K_{3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}} (1.681 \times 10^5) > K_{1^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}} (1.509 \times 10^1)$, $K_{4^{(4)} \rightarrow 3^{(4)}} (1.585 \times 10^3) > K_{3^{(2)} \rightarrow 3^{(4)}} (8.411 \times 10^0)$, $K_{3^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}} (1.114 \times 10^4) > K_{2^{(2)} \rightarrow 1^{(2)}} (1.260 \times 10^3) > K_{2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}} (3.582 \times 10^1)$ 。

2.4 异构化反应预测

为了进一步研究团簇 Co_3MoS 构型之间的异构化转化,以能量差值(ΔE)为横坐标、过渡态反应的平衡常数对数($\ln K$)为纵坐标绘画出其变化的趋势图 3。从图中可知, ΔE 与 $\ln K$ 呈正相关,其关系函数为 $\ln K = 0.404\Delta E - 4.954 \times 10^{-5}$,其含义为反应物和生成物之间的能量差值越大,其异构化过程的平衡常数越大,反应越有利于向生成物方向进行。

由 ΔE 与 $\ln K$ 的函数方程可知,若转化构型间的能量差值已知,则可以推出该异构化反应的平衡常数,对构型间的转化过程进行预测。对很可能存在的 $2^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$ 、 $3^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$ 2 类异构化反应进行预测分析,将 2 类反应的能量差值代入函数方程,得到的 $\ln K$ 值分别是 6.299 和 9.912,进而可求出 2 类反应的平衡常数,2 类异构化反应的 $\ln K$ 已在图 3 中标出。

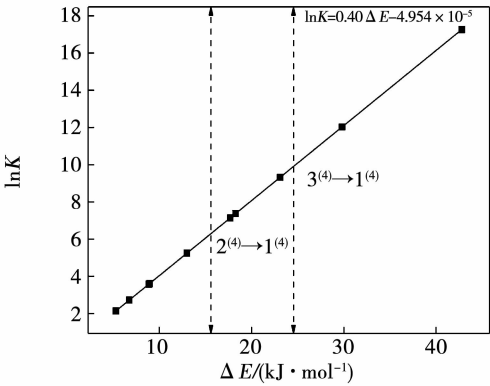


图 3 团簇 Co_3MoS 异构化过程 ΔE 和 $\ln K$ 关系图

Fig. 3 The relationship between ΔE and $\ln K$ of the cluster Co_3MoS isomerization process

由范特荷夫方程的积分形式: $\ln K(T) = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R$ 和吉布斯函数: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可以对团簇 Co_3MoS 异构化反应的平衡常数和自发程度分析和预测。 R 为常数 $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。根据已知数据和公式,团簇 Co_3MoS 10 类异构化反应的 ΔH 、 ΔG 、 ΔS 平均值均列于表 4 中。将已知量代入方程式可进一步得出: $\ln K = 2.115/T - 0.295$,从而可以计算不同温度下的平衡常数,进一步对异构化反应程度进行预测。由上述公式对 $2^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$ 、 $3^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$ 异构化反应进行了相关计算,将预测的 2 类异构化反应的 ΔS 和 $\ln K$ 等数据和列于表 4。 $2^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$ 和 $3^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$ 的 ΔG 均小于 0,表示反应可以自发进行。

表 4 团簇 Co_3MoS 异构化反应热力学函数
平均变化量及预测

Tab. 4 The average change and prediction
of the thermodynamic function of cluster
 Co_3MoS isomerization reaction

异构化 反应	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln K$
平均值	-17.585	-16.853	-2.455	$\ln K = 2.115/T - 0.295$
$2^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$	-15.453	-14.601	-2.858	5.890
$3^{(4)} \rightarrow 1^{(4)}$	-24.729	-23.939	-2.650	9.658

3 结 论

对团簇 Co_3MoS 10 类异构化反应进行了分析,并对可能存在的转换进行了预测,尽管预测的结果可能会出现一些偏差,但整体上并不影响为其他研究异构化的科研人员提供对比资料。

对过渡态的空间结构分析可知:过渡态构型主要有三角双锥型、四棱锥型、单帽三角锥型;过渡态构型主要有 $\text{Co}_2\text{-S}$ 键断裂和 Mo-S 、 Co1-S 、 Co1-Co3 键生成。

从热力学角度分析可知:反应物的活化能均小于生成物的活化能,团簇 Co_3MoS 各异构化反应以正反应方向为主;热力学稳定性对活化能产生了一定程度的影响, $\text{TS}^{3(2) \rightarrow 1(4)}$ 异构化反应最易发生, $\text{TS}^{2(4) \rightarrow 1(2)}$ 异构化转化难度最大;构型 $1^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $2^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 均可稳定存在,只是稳定性不同,构型 $4^{(4)}$ 和 $4^{(2)}$ 需进一步对其进行探究;除 $4^{(2)}$ 外其他构型在一定条件下皆可转化为构型 $1^{(4)}$,但其转化的效率不尽相同。

从化学动力学角度分析可知:团簇 Co_3MoS 10 类异构化的转化过程均以正反应方向为主,异构化反应 $3^{(2)} \rightarrow 1^{(4)}$ 比其他反应转化的最为彻底,反应限度比其他异构化过程大, $2^{(4)} \rightarrow 1^{(2)}$ 转化过程中消耗的活化能最多反应限度最小,转化最不彻底;对于相同反应物的异构化反应,转化的生成物越稳定该过程的平衡常数越大,对于生成物相同反应物不同的异构化过程,反应物稳定性越差平衡常数反而越大。

对团簇 Co_3MoS 异构化反应预测:能量差与平衡常数的函数方程、范特荷夫方程的积分形式、吉布斯函数可以预测团簇 Co_3MoS 转化过程的反应限度、不同温度下平衡常数的关系及异构化反应的自发性。

参 考 文 献:

[1] 秦渝,方志刚,赵璐璐,等.团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的动力学与热力学研究[J].江西师范大学学报(自然科学版),2021,45(1):67.
QIN Yu, FANG Zhigang, ZHAO Lulu, et al. The Study On The Dynamics and Thermodynamics of Isomeric Transformation of Cluster Co_3NiB_2 [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2021, 45(1): 67.

[2] 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.
QIN Yu, FANG Zhigang, ZHANG Wei, et al. The Study on the

Catalytic Properties of Cluster Co_3NiB in the Hydrogen Evolution Reaction[J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2020, 44(1): 56.

[3] 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.
LI Lihong, FANG Zhigang, ZHAO Zhenning, et al. The Study on the Electronic and Magnetic Properties of Cluster Ni_3CoP [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2019, 43(2): 160.

[4] 徐诗浩,方志刚,韩建铭,等.团簇 V_3B_2 成键及磁学性质研究[J].广西师范大学学报(自然科学版),2017,35(3):89.
XU Shihao, FANG Zhigang, HAN Jianming, et al. Bonding and Magnetic Properties of Cluster V_3B_2 [J]. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), 2017, 35(3): 89.

[5] 李雯博,方志刚,赵振宁,等.团簇 Co_5B_2 反应活性的 DFT 研究[J].广西师范大学学报(自然科学版),2017,35(4):76.
LI Wenbo, FANG Zhigang, ZHAO Zhenning, et al. DFT Study on the Reactivity of Cluster Co_5B_2 [J]. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), 2017, 35(4): 76.

[6] HAANDEL L V, SMOLENTSEV G, VAN BOKHOVEN J A, et al. Evidence of Octahedral Co-Mo-S Sites in Hydrodesulfurization Catalysts as Determined by Resonant Inelastic x-Ray Scattering and x-Ray Absorption Spectroscopy [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 10978.

[7] PALENCIA-RUIZ S, DOROTHEE LAURENTI, UZIO D, et al. Facile Ambient Pressure Propylene Carbonate Solution Synthesis of Highly Divided CoMoS Solids [J]. Materials Letters, 2020, 277: 128296.

[8] HAANDEL L V, LONGO A, BRAS W, et al. Activation of Co-Mo-S Hydrodesulfurization Catalysts Under Refinery Conditions a Combined SxS/Xas Study [J]. ChemCatChem, 2019, 11(20): 5013.

[9] ZHOU L, HAN Z, LI W, et al. Hierarchical Co-Mo-S Nanoflowers as Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Neutral Media [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 844: 156108.

[10] XU J, MAO M, YU H. Functionalization of Sheet Structure Co-Mo-S with $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. Research on Chemical Intermediates, 2020, 46(3): 1823.

[11] FAN J, EKSPONG J, ASHOK A, et al. Solid-state Synthesis of Few-Layer Cobaltdoped MoS_2 with CoMoS Phase on Nitrogen-Doped Graphene Driven by Microwave Irradiation for Hydrogen Electrocatalysis [J]. RSC Advances, 2020, 10(56): 34323.

[12] YANG S H, PARK S K, KIM J K, et al. A MOF-mediated Strategy for Constructing Human Backbone-Like CoMoS_3 @N-doped Carbon Nanostructures with Multiple Voids as a Superior Anode for Sodium-ion Batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(22): 13751.

[13] YANG J, XUAN H, YANG G, et al. Formation of a Flower-like Co-Mo-S on Reduced Graphene Oxide Composite On Nickel Foam With Enhanced Electrochemical Capacitive Properties [J]. Chem-

- ElectroChem, 2018, 5(23): 3748.
- [14] PATIL S J, LEE D W. Scalable and Ascendant Synthesis of Carbon Cloth Coated Hierarchical Coreshell $\text{CoMoS}@\text{Co}(\text{OH})_2$ for Flexible and High-Performance Supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(20): 9592.
- [15] LI P, ZHUANG Z, DU C, et al. Insights into the Mo-doping Effect on the Electrocatalytic Performance of Hierarchical $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{S}$ Nanosheet Arrays for Hydrogen Generation and Urea Oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(36): 40194.
- [16] LAIDLER K J, KING M C. Development of Transition-State Theory[J]. The Journal of physical chemistry, 1983, 87(15): 2657.
- [17] HELE T J H, Althorpe S C. Derivation of a True ($t \rightarrow 0+$) Quantum Transition-State Theory. I. Uniqueness and Equivalence to Ring-Polymer Molecular Dynamics Transition-State-Theory [J]. The Journal of chemical physics, 2013, 138(8): 084108.
- [18] 郭佳奇, 郭二军, 冯义成, 等. Na_2WO_4 浓度对 ZM6 镁合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2021, 26(3): 115.
- GUO Jiaqi, GUO Erjun, FENG Yicheng, et al. Effect of Na_2WO_4 Concentration on the Properties of Micro-arc Oxidation Coating of ZM6 Magnesium Alloy[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2021, 26(3): 115.
- [19] 刘洪旭, 李彩霞, 张洋, 等. 纳米 SiC 对 AZ91D 镁合金组织和性能的影响[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2021, 26(3): 121.
- LIU Hongxu, LI Caixia, ZHANG Yang, et al. Effect of Nano SiC on Microstructure and Properties of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2021, 26(3): 121.
- [20] 李友婧, 李芬, 杨莹, 等. 固相活化法制备秸秆生物炭及脱臭性能研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2021, 26(3): 134.
- LI Youjing, LI Fen, YANG Ying, et al. Preparation of Straw Biochar by Solid Phase Activation and Its Deodorization Performance research[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2021, 26(3): 134.
- [21] ZHU B C, ZHANG S, ZENG L. The effect of Silicon Doping on the Geometrical Structures, Stability, and Electronic and Spectral Properties of Magnesium Clusters: DFT Study of SiMg_n ($n = 1 - 12$) Clusters [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2020, 120(10): e26143.
- [22] MAHDAVIFAR Z, AFSHARI M, BAGHERI A, et al. Systematic Investigation of Structure and Optoelectronic Properties of $\text{Ge}(n = 3 - 20)$, MGe_9 ($M = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{As}$) and $\text{Ga}_x\text{Ge}_{(10-x)}$ ($x = 1 - 10$) Clusters: Computational Approach [J]. Polyhedron, 2021, 193: 114874.
- [23] CHEN G J, WU S Y, ZHANG Q, et al. First Principles Study of $\text{AuSn}(2 \leq n \leq 7)$ Clusters: Structural, Electronic, Magnetic, Spectral Properties, and Adsorption Properties with O_2 and H_2O [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2020, 22(2): 38.
- [24] CAR R, PARRINELLO M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory[J]. Physical Review Letters, 1985, 55(22): 2471.
- [25] 楚晓晨, 俞泽民. 用第一性原理研究 Nb_5Si_3 金属间化合物的力学性能[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2015, 20(6): 14.
- CHU Xiaochen, YU Zemin. The Property of Nb_5Si_3 Intermetallic Compounds by First Principles Study[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2015, 20(6): 14.
- [26] 高农, 顾大明, 刘辉. 对 Li_xMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) 体系的密度泛函理论研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2010, 15(6): 9.
- GAO Nong, GU Daming, LIU Hui. Research of Density Functional Theory on the System Li_xMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2010, 15(6): 9.
- [27] 韩浚生, 杨文龙, 孟帅, 等. 钼铌酸钾锂晶体结构与光学性能的第一性原理研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2016, 21(2): 99.
- HAN Junsheng, YANG Wenlong, MENG Shuai. Structure and Optical Properties of Potassium Lithium Tantalite Niobate Crystal: a First-principle Study[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2016, 21(2): 99.
- [28] 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.
- [29] FANG Z G, HU H Z, GUO J X. Quantum Chemical Study on Geometry and Property of Cluster Ni_4P [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2006, 25(1): 7.

(编辑:温泽宇)