

引用格式:毛智龙,方志刚,秦渝,等.团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  异构化反应的热力学与动力学研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2021,48(5):24-32.

MAO ZhiLong, FANG ZhiGang, QIN Yu, et al. Thermodynamics and kinetics of the isomerization reactions of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021,48(5):24-32.

# 团簇 $\text{Co}_3\text{FeP}$ 异构化反应的热力学与动力学研究

毛智龙 方志刚\* 秦 渝 许 友 侯欠欠

(辽宁科技大学 化学工程学院,鞍山 114051)

**摘 要:** 为了寻找团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  的稳定性、结构和内部作用力等规律,利用密度泛函理论,在 B3LYP/Lanl2dz 的量化水平下对团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  进行理论计算,得到 5 种优化构型,并从化学反应热力学与动力学的角度对其异构化反应中的反应物、过渡态和生成物进行了讨论分析。结果表明,所有构型均为 C1 对称且构型的空间结构对其熵值有影响;构型的稳定性主要由金属原子与非金属原子所决定,并且在常温常压下构型  $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$  和  $3^{(3)}$  可以稳定存在,是大部分异构化反应的最终产物。因此,在实际材料的开发中,不仅需要注意金属原子与非金属原子之间的作用力以确保构型的稳定性,还应首先考虑对稳定构型  $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$  和  $3^{(3)}$  进行相关研究。

**关键词:** 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$ ; 密度泛函理论; 范特霍夫方程; 过渡态理论; 阿伦尼乌斯公式

**中图分类号:** O641.12 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.05.004

## 引 言

由于非晶态合金是内部质点在三维空间不成周期性重复排列的固体,并且具有短程有序、长程无序的特点,所以其物理性质表现为“各向同性”。据此研究人员发现,非晶态合金在软磁材料<sup>[1]</sup>、电极材料<sup>[2]</sup>、机械工程材料<sup>[3]</sup>和催化剂<sup>[4-5]</sup>等领域具有较好的应用前景。而非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  三元体系具有成本低、性能优异的特点,逐渐成为研究热点。

对于写磁头的磁芯材料而言,为了增加数据存储密度,必须开发具有高饱和磁化强度(最重要的因素)、低矫顽力和高电阻率的写头磁芯。 $\text{CoFe}$  合金在铁磁金属中具有最高的饱和磁化强度,但矫顽力和电阻率不太理想,而  $\text{Co-Fe-P}$  相较于  $\text{CoFe}$  有低矫顽力和高电阻率的特点<sup>[6]</sup>。在软磁材料的其

他研究中,人们发现非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  多孔中空的结构对施加的磁场很敏感<sup>[7]</sup>,并且在常温下具有超顺磁性<sup>[8]</sup>。

相关研究表明非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  在催化水解方面可与  $\text{RuO}_2 + \text{Pt/C}$  相媲美<sup>[9]</sup>,同时在进一步的研究中,Huang 等<sup>[10]</sup>认为非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  优异的催化活性是因为钴原子与铁原子的协同作用、金属原子与磷原子的良好相互作用,以及其独特的高表面粗糙度的雪花状异质结构所产生的大电化学活性表面积。而 Liu 等<sup>[11]</sup>进一步研究发现 Fe 的掺入可以扰乱甚至破坏  $\text{CoP}$  的周期结构,引起活性中心的电子结构和电子密度的重新分布。在金属有机框架(MOF)- $\text{CoFeP}$  催化剂研究中,Muthurasu 等<sup>[12]</sup>认为,在碱性介质中,非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  相互渗透的 MOF 网络的配体交换转化为丰富的多孔结构,对整个水裂解反应具有很强的协同效应。而在非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  中空微球结构催化剂的研究中,Du 等<sup>[13]</sup>认为其中空结构有助于增加暴露的活性物质以及增大与电解质的接触表面。

综上所述,非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  在软磁材料和催化剂等领域的应用效果优于传统材料。而材料的结构稳定性对于其能否发挥作用有着至关重要的影响,所以需要对材料的微观结构进行研究。而现有的研究大都是宏观的实验研究,缺少微观理论研

收稿日期:2021-05-14

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(202010146009/202010146016);辽宁省大学生创新创业训练计划(202010146059/202010146052/202010146015)

第一作者:男,2002年生,本科生

\*通信联系人

E-mail:lnfzg@163.com

究,因此本文以材料非晶态转化过程中结构的稳定性、异构化的反应限度及趋势作为目标,对非晶态合金  $\text{Co-Fe-P}$  异构化反应的热力学与动力学进行研究,以期为进一步实际研究工作提供结构参考和理论依据。

## 1 模型与计算方法

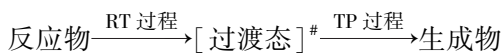
本文以 Wang 等<sup>[14]</sup>提出的  $\text{Co}_{0.63}\text{Fe}_{0.21}\text{P}_{0.16}$  作为基础化学计量比,同时为了计算方便将其改为  $\text{Co}_3\text{FeP}$ ,并利用拓扑学原理<sup>[15]</sup>得出团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  的初始构型。

采用密度泛函理论<sup>[16]</sup>中可以对开壳层和过渡金属进行准确计算的 B3LYP 杂化(式(1))<sup>[17]</sup>和 Lan12dz 赝势基组<sup>[18]</sup>对团簇所有的初始构型进行全参数优化和频率计算。

$$B_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1-a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_{xc}^{\lambda=0} + b\Delta E_x^{\text{B88}} + c\Delta E_c^{\text{LYP}} + (1-c)\Delta E_c^{\text{LSDA}} \quad (1)$$

式中,  $B_{xc}^{\text{B3LYP}}$  表示 B3LYP 杂化泛函;  $E_x^{\text{LSDA}}$  表示局域自旋密度近似的交换项;  $E_{xc}^{\lambda=0}$  表示  $\lambda=0$  时的精确交换量;  $\Delta E_x^{\text{B88}}$  表示 Becke88 交换泛函;  $\Delta E_c^{\text{LYP}}$  表示 LYP 相关泛函;  $\Delta E_c^{\text{LSDA}}$  表示局域自旋密度近似的相关项; 参数  $a=0.20$ ,  $b=0.72$ ,  $c=0.81$ 。在优化和计算中,对 Co、Fe 原子采用 18-eECP 的双  $\xi$  基组(3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d)<sup>[19]</sup>运算,对 P 原子采用 Dunning/Huzinaga 双  $\xi$  基组(9s, 5p/3s, 2p)<sup>[20]</sup>运算,并加上极化函数  $\xi_{\text{p,d}}=0.55$ <sup>[21]</sup>。优化收敛条件为最大作用力小于 0.00045,均方根作用力小于 0.0003,最大位移小于 0.0018,均方根位移小于 0.0012。

将经上述计算后得到的优化构型与过渡态理论相结合,计算并确定  $\text{Co}_3\text{FeP}$  异构转化过程中过渡态的空间结构,再对已有的异构转化过程进行研究,优化收敛条件同上。所有计算均在计算机 HP z440 上采用 Gaussian 09 软件完成。反应机理为



其中,RT 过程为反应物转化为过渡态的过程,TP 过程为过渡态转化为生成物的过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 团簇 $\text{Co}_3\text{FeP}$ 的优化构型及过渡态构型

为了便于观察构型的空间结构,以能量最低的构型 1<sup>(3)</sup> 作为能量基准点(设其能量为 0 kJ/mol),其他三重态优化构型和过渡态构型按照能量的相对

大小依次列出,结果如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知,三重态构型的几何形态有三角双锥(构型 1<sup>(3)</sup>、2<sup>(3)</sup> 和 4<sup>(3)</sup>)、戴帽三角锥(构型 3<sup>(3)</sup>) 和类平面五边形(构型 5<sup>(3)</sup>)。由图 2 可知,对于过渡态构型而言,所有构型均为三角双锥。

在异构转化过程中,结合已有的计算数据对过渡态构型中的虚线进行分析可得,在所有的异构化反应中,发生 Co1-P5 键生成的反应有 2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>(表示构型 2<sup>(3)</sup> 向 1<sup>(3)</sup> 的异构转化反应,反应命名规则下同)、4<sup>(3)</sup>→2<sup>(3)</sup> 和 5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup>,而发生 Co1-P5 键断裂的反应只有 4<sup>(3)</sup>→3<sup>(3)</sup>;对于 Co2-P5 键而言,发生键生成的反应有 2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>、4<sup>(3)</sup>→2<sup>(3)</sup> 和 5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup>,并且这些异构转化反应均未发生键断裂;对于 Fe4-P5 键而言,发生键生成的反应有 2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>、4<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup> 和 4<sup>(3)</sup>→3<sup>(3)</sup>,发生键断裂的反应有 5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup> 和 4<sup>(3)</sup>→2<sup>(3)</sup>;对于 Co3-P5 而言,发生键断裂的反应只有 2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup> 和 4<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>,而没有反应发生键生成。同时,从图 2 中可以看出,所有的键断裂和键生成只发生在金属原子和非金属原子之间,说明金属原子与非金属原子所成的键对构型的稳定性有着至关重要的影响。

### 2.2 团簇 $\text{Co}_3\text{FeP}$ 异构转化的热力学分析

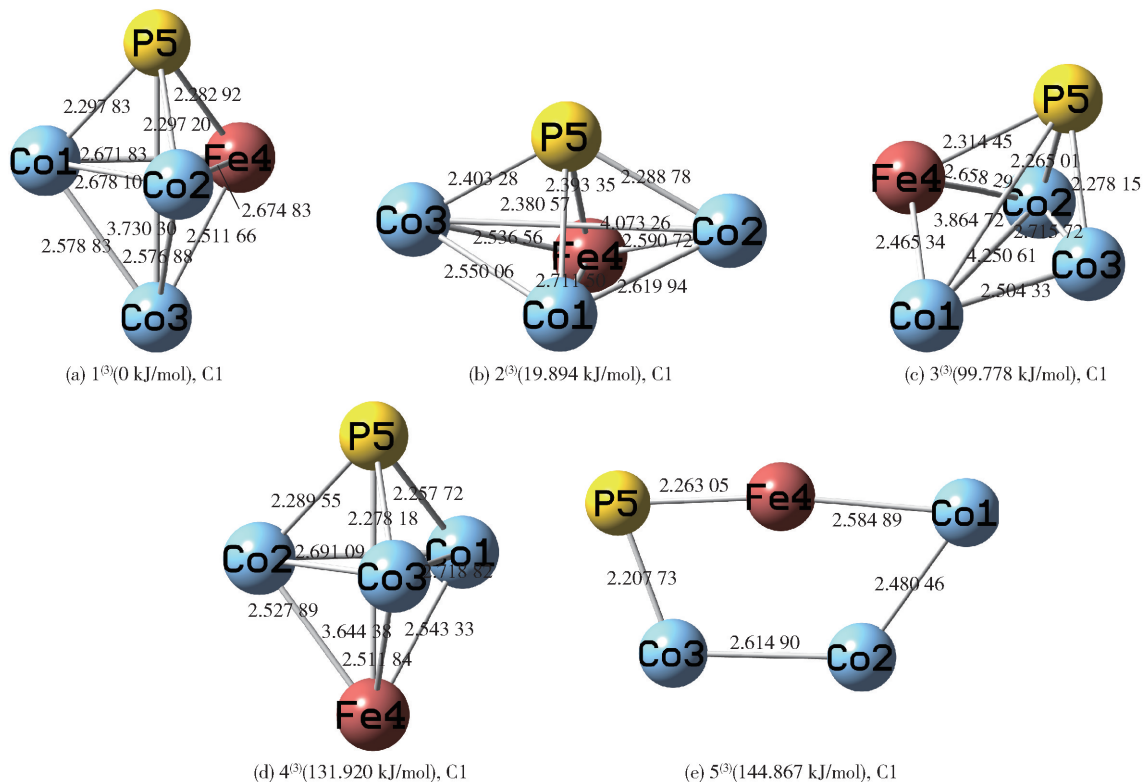
#### 2.2.1 团簇 $\text{Co}_3\text{FeP}$ 的热力学参数

在化学热力学中,物质的热力学能( $U$ )、吉布斯自由能( $G$ )、焓( $H$ )、熵( $S$ )是很多热力学研究的基本参数,因此为了深入研究团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  在热力学中异构化转化情况,将所有上述基本参数的数据列于表 1 中。由化学热力学中对  $G$ 、 $H$ 、 $S$  的定义式可得:  $G=H-TS$ ,  $U=H-pV$ , 所以,  $H-U=pV$ ,  $U-G=TS-pV$ , 式中,  $T$  表示热力学温度,  $p$  表示压强,  $V$  表示体积。由表 1 可得  $H-U$  和  $U-G$  均为正值,且  $H-U$  大于  $U-G$ , 说明构型的熵值对其能量的影响比其体积值对能量的影响更大。

根据表 1 中的数据,以不同构型作为研究对象,可以发现,所有构型的热力学能、吉布斯自由能和焓的大小顺序均满足: 1<sup>(3)</sup> < 2<sup>(3)</sup> < 3<sup>(3)</sup> < 4<sup>(3)</sup> < 5<sup>(3)</sup>; 对于熵而言,虽然所有构型均为 C1 对称,但构型 5<sup>(3)</sup> 作为类平面结构更容易自发变形,所以构型 5<sup>(3)</sup> 的熵最大,这说明构型的空间结构对其熵有影响。

#### 2.2.2 团簇 $\text{Co}_3\text{FeP}$ 异构化反应的限度和方向

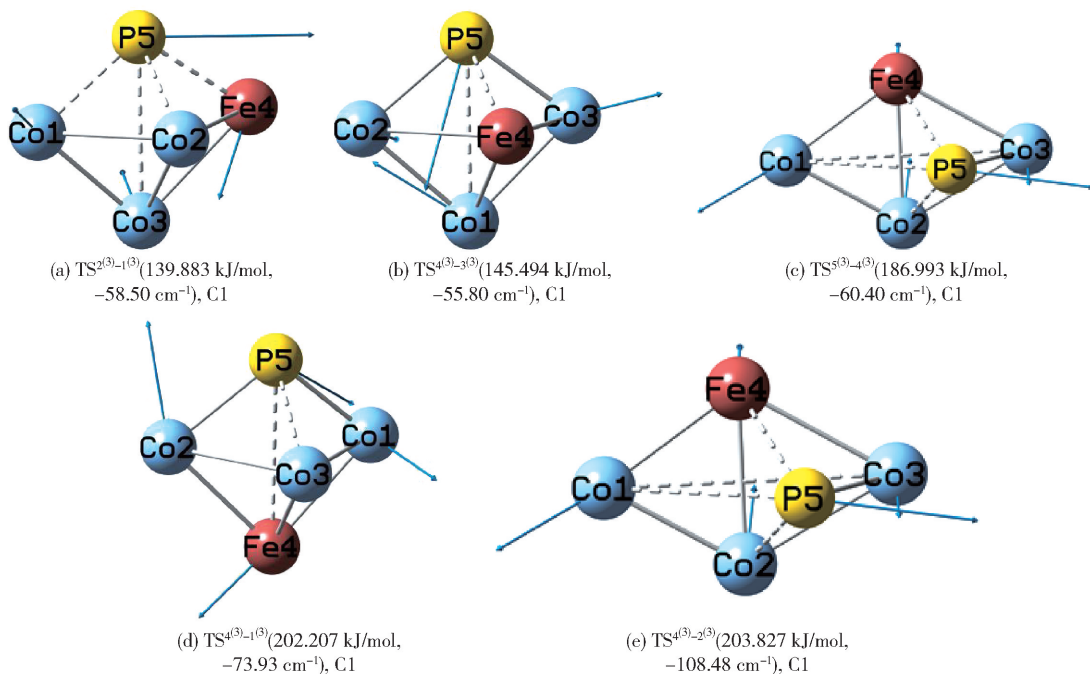
在进行异构化反应理论计算时,环境压强设置为 101325 Pa,温度设置为 298.15 K,由范特霍夫方程(Van't Hoff equation)(式(2))和表 1 中的数据,



上角标表示其自旋多重度, C1 表示其对称性, 下同; 实线键上的数字(如 2.297 83 等)表示键长, Å。

图 1 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  的优化构型图

Fig. 1 Optimized configurations diagrams of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster



虚线表示生成键或断裂键, 实线表示未改变键, 箭头方向表示原子位移的方向, 箭头长度表示原子位移的大小, 括号内的负值(如  $-58.50 \text{ cm}^{-1}$  等)表示其虚频值。

图 2 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  的过渡态(TS)构型图

Fig. 2 Transition state (TS) configuration diagrams of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster

表 1 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  优化构型的热力学参数  
Table 1 Thermodynamic parameters of the optimized configurations of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster

| 构型               | $U/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 1 <sup>(3)</sup> | -1 483 270. 299                     | -1 483 367. 983                     | -1 483 246. 101                     | 409. 129   |
| 2 <sup>(3)</sup> | -1 483 250. 405                     | -1 483 347. 034                     | -1 483 227. 643                     | 400. 770   |
| 3 <sup>(3)</sup> | -1 483 170. 521                     | -1 483 271. 173                     | -1 483 145. 840                     | 420. 711   |
| 4 <sup>(3)</sup> | -1 483 138. 378                     | -1 483 234. 897                     | -1 483 114. 648                     | 403. 650   |
| 5 <sup>(3)</sup> | -1 483 125. 432                     | -1 483 228. 986                     | -1 483 100. 263                     | 432. 097   |

可计算出异构化反应的平衡常数  $K$ ,进而可以对异构化反应的限度进行讨论, $K$  的计算结果列于表 2 中。

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

(2)

式中, $\Delta H$  表示反应的焓变, $R$  为摩尔气体常数, $T$  为

表 2 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  异构化反应的平衡常数  $K$   
Table 2 Equilibrium constant  $K$  of the isomerization reaction of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster

| 异构化反应                              | $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\ln K$ | $K$                     |
|------------------------------------|--|--|---|---------|-------------------------|
| 2 <sup>(3)</sup> →1 <sup>(3)</sup> | -20. 949                                   | -18. 458                                   | 8. 359  | 8. 456  | $4. 701 \times 10^3$    |
| 4 <sup>(3)</sup> →1 <sup>(3)</sup> | -133. 086                                  | -131. 453                                  | 5. 479  | 53. 716 | $2. 132 \times 10^{23}$ |
| 4 <sup>(3)</sup> →2 <sup>(3)</sup> | -112. 137                                  | -112. 995                                  | -2. 880   | 45. 261 | $4. 535 \times 10^{19}$ |
| 4 <sup>(3)</sup> →3 <sup>(3)</sup> | -36. 276                                   | -31. 192                                   | 17. 062   | 14. 642 | $2. 285 \times 10^6$    |
| 5 <sup>(3)</sup> →4 <sup>(3)</sup> | -5. 910                                    | -14. 385                                   | -28. 447  | 2. 384  | $1. 085 \times 10^1$    |

热力学温度, $\Delta S$  为反应的熵变。

对于一个反应而言,平衡常数  $K$  的大小反映了化学反应进行的程度(即反应限度)。 $K$  值越大,说明该反应正向进行得越完全,平衡体系中生成物所占的比例越大;反之,反应越不完全,生成物所占的比例越小。对于一般反应而言,当  $K > 10^5$  时,该反应正向进行的限度远大于逆向进行的限度;当  $10^{-5} < K < 10^5$  时,该反应正向进行的限度和逆向进行的限度相近;当  $K < 10^{-5}$  时,该反应正向进行的限度远小于逆向进行的限度。

根据表 2 中的数据不难发现,在已有的异构化反应中,只有反应 2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup> 和 5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup> 的平衡常

数小于  $10^5$ ,而其他反应均大于  $10^5$ ,说明反应 2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup> 和 5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup> 的反应程度不太彻底,反应物和生成物二者的转化率相差不大,而其他异构化反应的正反应限度远大于逆反应限度,反应程度较为彻底,反应正向进行的转化率接近 100%。

除了对上述已存在的异构化反应的讨论外,通过范特霍夫方程和表 1 中各优化构型的热力学参数,可以对任意一个异构化反应的限度进行预测,将部分异构化反应的预测结果列于表 3 中。由表 3 可得,所有异构化反应的  $K$  值均大于  $10^5$ ,说明这些异构化反应进行得较为完全。

表 3 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  异构化反应的平衡常数  $K$  的预测  
Table 3 Prediction of the equilibrium constant  $K$  of the isomerization reaction of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster

| 异构化反应                              | $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\ln K$ | $K$                     |
|------------------------------------|--|--|---|---------|-------------------------|
| 3 <sup>(3)</sup> →1 <sup>(3)</sup> | -96. 810                                   | -100. 261                                  | -11. 582  | 39. 074 | $9. 328 \times 10^{16}$ |
| 3 <sup>(3)</sup> →2 <sup>(3)</sup> | -75. 861                                   | -81. 803                                   | -19. 941  | 30. 619 | $1. 984 \times 10^{13}$ |
| 5 <sup>(3)</sup> →2 <sup>(3)</sup> | -118. 047                                  | -127. 380                                  | -31. 327  | 47. 645 | $4. 921 \times 10^{20}$ |
| 5 <sup>(3)</sup> →3 <sup>(3)</sup> | -42. 186                                   | -11. 386                                   | -45. 577  | 17. 026 | $2. 480 \times 10^7$    |

在一个反应中,吉布斯自由能变  $\Delta G$ 、焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$  对于一个反应能否自发进行和进行方向

有着至关重要的影响, $\Delta G < 0$  在理论上可视为该反应能自发进行, $\Delta H < 0$  表示反应为放热反应。因此



通过对表 2 和表 3 中的数据分析可得,所有已存在和预测的异构化反应在理论上均能自发进行并且为放热反应。同时,由吉布斯-亥姆霍兹方程(Gibbs-Helmholtz equation) ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) 可得,在已存在的异构化反应中,由于反应  $4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}$  和  $5^{(3)} \rightarrow 4^{(3)}$  的熵变小于 0,所以为了使反应的吉布斯自由能变小于 0,需要较低的温度来抵消熵变小于 0 的影响,进而说明这两个异构转化反应在低温下易于自发进行。对于表 2 中其他已存在的反应而言,由于  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ ,说明在理论上这些已存在的反应在任何温度下均能自发进行。同理,通过对表 3 中的

预测反应分析可得,这些反应需要在较低的温度下才能自发进行。

2.3 团簇 Co<sub>3</sub>FeP 异构转化的动力学分析

2.3.1 团簇 Co<sub>3</sub>FeP 异构转化过程的活化能

由于过渡态的能量对确定异构转化反应的活化能有重要作用,所以对过渡态构型使用二次收敛自洽场(SCF)流程的方法,近似求出其总能量。 $E_{af}$ 表示异构化反应正向进行的活化能, $E_{ab}$ 表示异构化反应逆向进行的活化能,结果如表 4 所示。为了更直观地展现构型异构转化反应过程中能量的变化,依据表 4 中的相关数据绘制出图 3。

表 4 团簇 Co<sub>3</sub>FeP 异构化反应的总能量及活化能

| Table 4 Total energy and activation energy of the isomerization reaction of the Co <sub>3</sub> FeP cluster |                            |                             |  |  |
|---|----------------------------|-----------------------------|--|--|
| 异构化反应   | 反应物种                       | 总能量/(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | 正反应活化能 $E_{af}^a$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | 逆反应活化能 $E_{ab}^b$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> ) |
| $2^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$   | 反应物 $2^{(3)}$              | -1483250.405                |  |  |
|   | 过渡态 $TS^{2^{(3)}-1^{(3)}}$ | -1483130.416                | 119.989                                    | 139.883                                    |
|   | 生成物 $1^{(3)}$              | -1483270.299                |  |  |
| $4^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$   | 反应物 $4^{(3)}$              | -1483138.378                |  |  |
|   | 过渡态 $TS^{4^{(3)}-1^{(3)}}$ | -1483068.092                | 70.286                                     | 202.207                                    |
|   | 生成物 $1^{(3)}$              | -1483270.299                |  |  |
| $4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}$   | 反应物 $4^{(3)}$              | -1483138.378                |  |  |
|   | 过渡态 $TS^{4^{(3)}-2^{(3)}}$ | -1483066.472                | 71.906                                     | 183.932                                    |
|   | 生成物 $2^{(3)}$              | -1483250.405                |  |  |
| $4^{(3)} \rightarrow 3^{(3)}$   | 反应物 $4^{(3)}$              | -1483138.378                |  |  |
|   | 过渡态 $TS^{4^{(3)}-3^{(3)}}$ | -1483124.804                | 13.573                                     | 45.716                                     |
|   | 生成物 $3^{(3)}$              | -1483170.521                |  |  |
| $5^{(3)} \rightarrow 4^{(3)}$   | 反应物 $5^{(3)}$              | -1483125.432                |  |  |
|   | 过渡态 $TS^{5^{(3)}-4^{(3)}}$ | -1483083.306                | 42.125                                     | 55.072                                     |
|   | 生成物 $4^{(3)}$              | -1483138.378                |  |  |

a—反应物与过渡态的能量之差,b—生成物与过渡态的能量之差。

因为反应的活化能越大,反应越不容易进行,所以由表 4 中的相关数据可发现,所有异构转化反应的  $E_{af}$ 均小于  $E_{ab}$ ,说明在所有异构化反应中正向反应比逆向反应更容易进行,即能量高的构型更容易转化为能量低的构型。同时,由图 3 可以发现,构型  $4^{(3)}$  存在的异构转化反应最多,并且在  $4^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$  和  $4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}$  的异构转化中,构型  $4^{(3)}$  生成过渡态的活化能相近(二者的差值仅为 1.620 kJ/mol),说明构型  $4^{(3)}$  生成过渡态构型  $TS^{4^{(3)}-1^{(3)}}$  和  $TS^{4^{(3)}-2^{(3)}}$  的难易程度相差不大,且二者的过渡态构型的能量相近。结合图 2 进一步发现,构型  $TS^{4^{(3)}-1^{(3)}}$  和  $TS^{4^{(3)}-2^{(3)}}$  的空间结构与原子相对位置十分相似,但由于构型

$1^{(3)}$  的能量低于构型  $2^{(3)}$ ,所以在整体异构转换过程中,构型  $4^{(3)}$  更容易转化为能量更低、更稳定的构型  $1^{(3)}$ 。值得一提的是,构型  $4^{(3)}$  转化为构型  $3^{(3)}$  时,  $E_{af}$ 小于构型  $4^{(3)}$  其他异构化反应的  $E_{af}$ ,表明构型  $TS^{4^{(3)}-3^{(3)}}$  在构型  $4^{(3)}$  所有异构转化的过渡态中是最稳定的。

根据单分子反应完成 97% 时需要的反应时间  $t = -(\ln 0.03)/k$  (其中  $k = 2.1 \times 10^{10} \times T \times e^{-1000\Delta E/(1.9859 \times T)}$ ,  $k$  表示反应速率常数,  $\Delta E$  表示反应活化能)可得,在常温常压下,当单分子过渡态反应的活化能为 21 kcal/mol (约为 88 kJ/mol) 时反应需要进行 22.3 min,而当活化能为 22 kcal/mol (约为

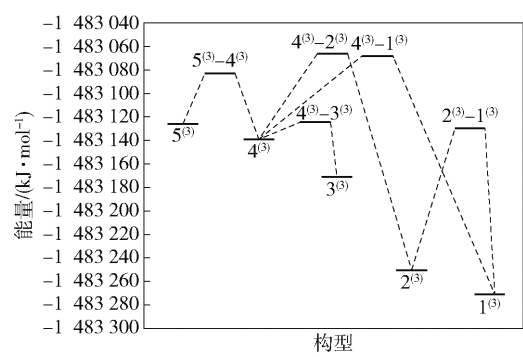


图 3 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  异构化反应的势能面图

Fig. 3 Potential energy surface diagram of the isomerization reaction of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster

92 kJ/mol 时反应需要 2 h。因此当单分子异构化反应的活化能小于 88 kJ/mol 时反应可以在常温下进行,而大于 88 kJ/mol 时,反应在常温下较难进行。据此结合上述反应限度的分析对相关异构化反应进行讨论:对于反应  $2^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$  而言,由于其正、逆反应的活化能 ( $E_{\text{af}} = 119.989$  kJ/mol,  $E_{\text{ab}} = 139.883$  kJ/mol) 均大于 88 kJ/mol,所以反应  $2^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$  在常温下难以发生,说明构型  $2^{(3)}$  和  $1^{(3)}$  均可以稳定存在。对于反应  $4^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$ 、 $4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}$  而言,其平衡常数  $K$  分别为  $2.132 \times 10^{23}$ 、 $4.535 \times 10^{19}$ ,反应限度较大,并且其正反应的活化能分别为 70.286 kJ/mol、71.906 kJ/mol,均小于 88 kJ/mol,所以正反应在常温下较容易进行;而其逆反应的活化能分别为 202.207 kJ/mol、183.932 kJ/mol,远大于 88 kJ/mol,导致逆反应在常温下很难发生,因此这两个反应几乎只有正反应进行,说明构型  $4^{(3)}$  不能稳定存在,会迅速转化为构型  $1^{(3)}$  和  $2^{(3)}$ 。对于反应  $4^{(3)} \rightarrow 3^{(3)}$  而言,虽然正、逆反应的活化能均低于上述阈值,但是由于正反应的活化能 ( $E_{\text{af}} = 13.573$  kJ/mol) 远低于逆反应的活化能 ( $E_{\text{ab}} = 45.716$  kJ/mol),并且反应进行的程度较为彻底(平衡常数  $K = 2.285 \times 10^6$ ),说明在此反应中构型  $4^{(3)}$  也不能稳定存在,只会迅速转化为构型  $3^{(3)}$ 。而对于反应  $5^{(3)} \rightarrow 4^{(3)}$  而言,正、逆反应的活化能 ( $E_{\text{af}} = 42.125$  kJ/mol,  $E_{\text{ab}} = 55.072$  kJ/mol) 均小于 88 kJ/mol 且二者相近,同时正、逆反应限度相近(平衡常数  $K = 1.085 \times 10^1$ ),说明构型  $5^{(3)}$  和构型  $4^{(3)}$  在此反应中难以彻底转化,可以稳定共存。

由图 3 不难发现,理论上构型  $1^{(3)}$  所拥有的能量最低且为所有异构化反应的最终产物。但在常温常压下,对于构型  $2^{(3)}$  而言,由上述分析结论可得反应  $2^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$  很难发生,且构型  $2^{(3)}$  转化为构型  $4^{(3)}$

的活化能 (183.932 kJ/mol) 远大于 88 kJ/mol,所以构型  $2^{(3)}$  可以稳定存在。对于构型  $3^{(3)}$  而言,由上述关于反应  $4^{(3)} \rightarrow 3^{(3)}$  的分析可得构型  $3^{(3)}$  可以稳定存在。而对于构型  $4^{(3)}$  而言,虽然在反应  $5^{(3)} \rightarrow 4^{(3)}$  中可以稳定存在,但在反应  $4^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$ 、 $4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}$  和  $4^{(3)} \rightarrow 3^{(3)}$  中构型  $4^{(3)}$  不能稳定存在,会迅速转化为对应的生成物,使构型  $4^{(3)}$  迅速减少,导致反应  $5^{(3)} \rightarrow 4^{(3)}$  向正反应方向移动,进而促使构型  $5^{(3)}$  转化为构型  $4^{(3)}$ 。同时,由于构型  $5^{(3)}$  与构型  $4^{(3)}$  的异构化反应中能量最高的过渡态构型  $\text{TS}^{4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}}$  的能垒 (58.96 kJ/mol) 小于 88 kJ/mol,因此构型  $5^{(3)}$  可将构型  $4^{(3)}$  作为中间产物,通过反应  $4^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$ 、 $4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}$  和  $4^{(3)} \rightarrow 3^{(3)}$  而异构化为构型  $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$  和  $3^{(3)}$ 。

综上所述,在常温常压下,构型  $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$  和  $3^{(3)}$  可以稳定存在,而构型  $4^{(3)}$  和构型  $5^{(3)}$  则会通过相关异构化反应转化为构型  $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$  和  $3^{(3)}$ 。

### 2.3.2 团簇 $\text{Co}_3\text{FeP}$ 异构化反应的反应速率及平衡常数

过渡态理论认为生成物需要经历一个高能量的过渡状态(活化络合物),才能生成产物。同时,假设活化络合物可以生成产物,也可以返回为反应物,且返回到反应物的速率大于生成产物的速率,所以当反应物与活化络合物之间达到平衡时,反应的速率由活化络合物生成产物的速率来决定。

根据过渡态理论中实际速率常数  $k(T) = \kappa(T) \cdot k^{\text{TST}}$  (其中  $\kappa(T)$  为魏格纳校正系数,  $k^{\text{TST}}$  为理论速率常数) 和相关数据,可以得出正反应速率常数  $k_{\text{af}}$  和逆反应速率常数  $k_{\text{ab}}$ ,进而根据  $K = k_{\text{af}}/k_{\text{ab}}$  得出反应的平衡常数。相关计算结果列于表 5。

表 5 团簇  $\text{Co}_3\text{FeP}$  异构化反应的反应速率常数和平衡常数  
Table 5 Reaction rate constant and equilibrium constant of the isomerization reaction of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster

| 异构化反应                         | $k_{\text{af}}/\text{s}^{-1}$ | $k_{\text{ab}}/\text{s}^{-1}$ | $K$                   |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| $2^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$ | $3.07 \times 10^{-9}$         | $9.99 \times 10^{-13}$        | $3.07 \times 10^3$    |
| $4^{(3)} \rightarrow 1^{(3)}$ | $3.68 \times 10^0$            | $2.76 \times 10^{-23}$        | $1.33 \times 10^{23}$ |
| $4^{(3)} \rightarrow 2^{(3)}$ | $1.88 \times 10^0$            | $4.34 \times 10^{-20}$        | $4.34 \times 10^{19}$ |
| $4^{(3)} \rightarrow 3^{(3)}$ | $1.66 \times 10^{10}$         | $3.85 \times 10^4$            | $4.31 \times 10^5$    |
| $5^{(3)} \rightarrow 4^{(3)}$ | $8.68 \times 10^3$            | $4.68 \times 10^1$            | $1.85 \times 10^2$    |

对于同一反应而言,反应速率越大,反应进行得越快。观察表 5 中的数据,可以发现所有异构化反应的正反应速率常数均大于逆反应速率常数,说明所有异构化反应均为正向进行的反应。并且除构型

3<sup>(3)</sup>外,其他所有构型均可通过进行若干个异构化反应转变为构型1<sup>(3)</sup>,即构型1<sup>(3)</sup>是大部分异构化反应的最终产物,说明构型1<sup>(3)</sup>最为稳定。根据2.2.2节中对反应限度的判断定义,结合表5中的数据可以发现,反应2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>和5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup>的 $K$ 值依然小于10<sup>5</sup>,而其他反应的 $K$ 值仍大于10<sup>5</sup>,这验证了上述结论:反应2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>和5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup>不太彻底,其他异构化反应较为彻底。

将表5中平衡常数 $K$ 的数据和表2中的数据相比对,可以发现不论是从化学热力学的角度,还是从化学动力学的角度对 $K$ 值进行计算,二者所得出的值在数量级上基本一致,说明二者所得到的关于反应限度的结论是基本一致的。

### 2.3.3 团簇Co<sub>3</sub>FeP构型的结构复杂度

由过渡态理论和阿伦尼乌斯公式( $k = Ae^{-\Delta E/RT}$ )<sup>[22]</sup>可以推出指前因子 $A$ 的公式为

$$A = (k_B T/h) \times (e^{\Delta S/R})$$

式中, $k_B$ 为玻耳兹曼常数, $h$ 为普朗克常数。由此可以发现指前因子 $A$ 与反应活化过程的熵变有着密切联系。同时,因为活化络合物比反应物分子的熵值小,所以反应物结构越复杂,活化过程中的熵变、指前因子与反应速率常数也越小。因此以过渡态构型作为每个反应的结构复杂度的基准,以正、逆反应指前因子的大小作为每个反应中构型复杂度的比较值。将过渡态构型的熵值和指前因子 $A$ 的相关计算结果列于表6中。

表6 过渡态构型的熵及异构化反应的指前因子

Table 6 Entropy of transition state configurations and pre-exponential factor of the isomerization reactions

| 异构化反应                              | $S_{TS}^a)/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ | $A_{af}^{b)}$          | $A_{ab}^{c)}$          |
|------------------------------------|---|------------------------|------------------------|
| 2 <sup>(3)</sup> →1 <sup>(3)</sup> | 393.533                                     | $2.601 \times 10^{12}$ | $9.516 \times 10^{11}$ |
| 4 <sup>(3)</sup> →1 <sup>(3)</sup> | 401.122                                     | $4.582 \times 10^{12}$ | $2.371 \times 10^{12}$ |
| 4 <sup>(3)</sup> →2 <sup>(3)</sup> | 400.833                                     | $4.426 \times 10^{12}$ | $6.258 \times 10^{12}$ |
| 4 <sup>(3)</sup> →3 <sup>(3)</sup> | 394.198                                     | $1.993 \times 10^{12}$ | $2.560 \times 10^{11}$ |
| 5 <sup>(3)</sup> →4 <sup>(3)</sup> | 395.576                                     | $7.681 \times 10^{10}$ | $2.352 \times 10^{12}$ |

a—过渡态构型的熵值,b—正反应的指前因子,c—逆反应的指前因子。

从表6中指前因子的相关数据可以发现,在反应2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>中,正反应的指前因子大于逆反应的指前因子,表明构型1<sup>(3)</sup>的结构复杂度比构型2<sup>(3)</sup>高;同理,对反应4<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>、4<sup>(3)</sup>→2<sup>(3)</sup>、4<sup>(3)</sup>→3<sup>(3)</sup>和

5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup>的正、逆反应指前因子进行分析可得,4<sup>(3)</sup>的结构复杂度比构型1<sup>(3)</sup>、3<sup>(3)</sup>和5<sup>(3)</sup>低,比构型2<sup>(3)</sup>高。综上所述,优化构型的结构复杂度的大小关系应满足:1<sup>(3)</sup>>4<sup>(3)</sup>>2<sup>(3)</sup>,3<sup>(3)</sup>>4<sup>(3)</sup>,5<sup>(3)</sup>>4<sup>(3)</sup>。同时,因为构型的熵值与结构复杂度的大小关系相同,所以结合表1中各构型的熵值不难发现,其熵值大小也满足上述关系,并且根据表1可将大小关系进一步简化为:5<sup>(3)</sup>>3<sup>(3)</sup>>1<sup>(3)</sup>>4<sup>(3)</sup>>2<sup>(3)</sup>,这不仅说明构型5<sup>(3)</sup>的结构复杂度最高,也再次说明化学反应的动力学与热力学分析结论的一致性和可相互验证性。

## 3 结论

本文利用密度泛函理论对团簇Co<sub>3</sub>FeP及异构化反应进行计算,从化学反应热力学和动力学的角度出发,以范特霍夫方程、吉布斯-亥姆霍兹方程、活化能、过渡态理论和阿伦尼乌斯公式作为切入点进行讨论,得出以下结论:

(1)根据对过渡态构型中成断键的分析可得,构型的稳定性主要由金属原子与非金属原子所成的键决定,所以在实际开发中应注意金属原子与非金属原子之间的作用力。

(2)虽然所有构型均为C1对称,但构型5<sup>(3)</sup>的熵值最大、结构复杂度最高,表明构型的空间结构对其熵值有影响。

(3)所有异构化反应的正反应速率常数均大于逆反应速率常数,说明所有异构化反应正向进行的速率更大。

(4)反应2<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>在常温下较难发生;反应5<sup>(3)</sup>→4<sup>(3)</sup>在常温下的正、逆反应限度相近且二者均可发生;反应4<sup>(3)</sup>→1<sup>(3)</sup>和4<sup>(3)</sup>→2<sup>(3)</sup>的正反应在常温下进行得较为完全且更容易发生,逆反应几乎不进行且很难发生;反应4<sup>(3)</sup>→3<sup>(3)</sup>的正、逆反应在常温下均能进行,但正反应更容易发生且进行得更彻底。

(5)构型1<sup>(3)</sup>、2<sup>(3)</sup>和3<sup>(3)</sup>较为稳定,是异构化反应的最终产物,因此在相关材料的开发中,应首先考虑这3种构型。

## 参考文献:

- [1] SHARKO S A, SEROKUROVA A I, ZUBAR T I, et al. Multilayer spin-valve CoFeP/Cu nanowires with giant magnetoresistance[J]. Journal of Alloys and Compounds,

- 2020, 846: 156474.
- [2] XIAO J H, ZHOU H, WANG S, et al. A collaborative strategy for boosting lithium storage performance of iron phosphide by fabricating hollow structure and doping cobalt species[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(36): 11378 – 11382.
- [3] SHEN Y, ZHENG X C, ZHENG G P. Mechanical properties and crystallization behaviors of microstructured Co–Fe–P amorphous alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42(1): 211 – 218.
- [4] PENG Z, QIU X Y, CAI G Y, et al. Simultaneous tuning of the cation content and pore structure of cobalt-iron bimetal phosphide to enhance the electrochemical oxygen evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 842: 155784.
- [5] YAO R, WU Y, WANG M H, et al. Amorphous CoFeP/NC hybrids as highly efficient electrocatalysts for water oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(57): 30196 – 30207.
- [6] TASLIMI H, SOHI M H, MEHRIZI S, et al. Studies of the effects of addition of P and Cr on microstructure and electrical resistivity of nanocrystalline CoFe thin films[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(5): 2962 – 2968.
- [7] ZHENG G P, LU X, HAN Z. Synthesis and electro-magneto-mechanical properties of graphene aerogels functionalized with Co–Fe–P amorphous alloys[J]. *Micromachines*, 2016, 7(7): 117.
- [8] LI D, ARACHCHIGE M P, KULIKOWSKI B, et al. Control of composition and size in discrete  $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{P}$  nanoparticles: consequences for magnetic properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(11): 3920 – 3927.
- [9] ZHAO C H, WEI F, LV H L, et al. Fe (III) ions-assisted aniline polymerization strategy to nitrogen-doped carbon-supported bimetallic CoFeP nanospheres as efficient bifunctional electrocatalysts toward overall water splitting[J]. *Materials*, 2021, 14(6): 1473.
- [10] HUANG X K, GONG L, XU H, et al. Hierarchical iron-doped CoP heterostructures self-assembled on copper foam as a bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 140 – 149.
- [11] LIU S L, MU X Q, JI P X, et al. Constructing a rod-like CoFeP@Ru heterostructure with additive active sites for water splitting[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(20): 5149 – 5155.
- [12] MUTHURASU A, OJHA G P, LEE M, et al. Integration of cobalt metal-organic frameworks into an interpenetrated Prussian blue analogue to derive dual metal-organic framework-assisted cobalt iron derivatives for enhancing electrochemical total water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(27): 14465 – 14476.
- [13] DU Y M, QU H Q, LIU Y R, et al. Bimetallic CoFeP hollow microspheres as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting in alkaline media[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 816 – 823.
- [14] WANG T Y, WANG C, JIN Y, et al. Amorphous Co–Fe–P nanospheres for efficient water oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(48): 25378 – 25384.
- [15] 徐诗浩, 方志刚, 韩建铭, 等. 团簇  $\text{V}_3\text{B}_2$  成键及磁性性质研究[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(3): 89 – 96.
- XU S H, FANG Z G, HAN J M, et al. Bonding and magnetic properties of cluster  $\text{V}_3\text{B}_2$ [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science)*, 2017, 35(3): 89 – 96. (in Chinese)
- [16] 王美玲, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇  $\text{NiMo}_3\text{P}$  极化率与催化性质的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2020, 47(5): 38 – 45.
- WANG M L, FANG Z G, QIN Y, et al. Polarizability and catalytic properties of  $\text{NiMo}_3\text{P}$  clusters[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2020, 47(5): 38 – 45. (in Chinese)
- [17] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  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.
- QIN Y, FANG Z G, ZHANG W, et al. The study on the catalytic properties of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}$  in the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2020, 44(1): 56 – 62. (in Chinese)
- [18] 李雯博, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇  $\text{Co}_5\text{B}_2$  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 – 83.
- LI W B, FANG Z G, ZHAO Z N, et al. DFT study on the reactive activity of cluster  $\text{Co}_5\text{B}_2$ [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science)*, 2017, 35(4): 76 – 83. (in Chinese)
- [19] 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.



- [20] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇  $\text{Ni}_3\text{CoP}$  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.
- LI L H, FANG Z G, ZHAO Z N, et al. The study on the electronic and magnetic properties of cluster  $\text{Ni}_3\text{CoP}$ [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science), 2019, 43(2): 160–166. (in Chinese)
- [21] FANG Z G, HU H Z, GUO J X. Quantum chemical study on geometry and property of cluster  $\text{Ni}_4\text{P}$ [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2006, 25(1): 7–16.
- [22] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$  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): 67–74.
- QIN Y, FANG Z G, ZHAO L L, et al. The study on the dynamics and thermodynamics of isomeric transformation of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$ [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science), 2021, 45(1): 67–74. (in Chinese)

## Thermodynamics and kinetics of the isomerization reactions of the $\text{Co}_3\text{FeP}$ cluster

MAO ZhiLong FANG ZhiGang\* QIN Yu XU You HOU QianQian

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

**Abstract:** In order to find the stability, structure and internal forces of the  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster, density functional theory has been used to calculate the cluster at the B3LYP/Lan2dz level. Five optimized configurations were obtained and the reactants, transition states and products of the isomerization reactions are discussed and analyzed from the perspective of both thermodynamics and kinetics. The results showed that all configurations are  $C_1$  symmetric and the spatial structure of the configuration has an effect on its entropy. The stability of the configuration is determined by both metal and non-metal atoms. The configurations  $1^{(3)}$ ,  $2^{(3)}$  and  $3^{(3)}$  are stable under normal temperature and pressure and are the final products of most isomerization reactions. Therefore, in terms of actual material development, it is not only necessary to pay attention to the forces between metal and non-metal atoms to ensure the stability of the configuration, but we should also consider the relevant research on the stable configurations  $1^{(3)}$ ,  $2^{(3)}$  and  $3^{(3)}$ .

**Key words:**  $\text{Co}_3\text{FeP}$  cluster; density functional theory; Van't Hoff equation; transition state theory; Arrhenius formula

(责任编辑: 于少云)