

CoH 生成热力学函数的量子力学计算*

罗德礼^{a,b,**}, 蒙大桥^{a,b}, 蒋刚^b, 朱正和^b, 薛卫东^b

(a. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900; b. 四川大学(西区)原子分子物理所, 成都 610065)

摘要: 用 B3LYP/SDD 密度泛函方法计算了 CoH 的微观性质、CoH(g)、CoD(g) 和 CoT(g) 的能量(E)和熵(S), 进而计算 Co 与 H₂、D₂、T₂ 反应的 ΔH^\ominus 、 ΔG^\ominus 、 ΔS^\ominus 。CoH 分子的基电子状态为三重态, R_e 、 D_0^\ominus 、 ω_e 分别为 1.52 nm、277.84 kJ/mol 和 1321 cm⁻¹, 与实验值基本一致。在固态分子的 E 和 S 的计算中, 以气态分子计算得到的总能量中的振动能 E_v 代替固态能量, 以总熵中的电子振动熵 $S_{e,v}$ 代替固态熵。导出了 Co 与氢同位素气体反应的 ΔH^\ominus 、 ΔG^\ominus 、 ΔS^\ominus 及平衡氢压力与温度的关系。CoH 的室温下平衡离解压力很低, 表明 CoH 是一种稳定的氢化物, 这与 CoH 分子的 D_0^\ominus 很大的实验事实一致。

关键词: CoH; 分子结构; ΔH^\ominus ; ΔS^\ominus

中图分类号: O413.3 **文献标识码:** A

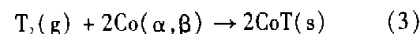
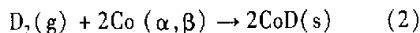
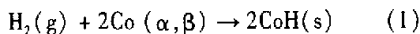
1 前言

材料的计算机设计是 90 年代初提出的新概念, 并已经进行了一些有益的探索^[1-3]。对于任何一种新的贮氢材料, 大多数具体应用所关心的是材料氢化反应的热力学函数、动力学特性参数随温度的变化, 这些内容正是量化计算所长。

在近年来发展起来的一系列金属或金属间化合物贮氢材料中, 锆钴合金是一种性能优良的氢贮存材料, 并且已经有比较完整的氢化反应热力学函数、动力学特性参数的实验数据。前期工作研究了 Zr 以及 ZrCo 合金与氢同位素反应的热力学函数与温度的变化关系^[2,3], 在电子运动对 ZrH 生成热力学函数的贡献 ΔH^\ominus 近似计算中, 本工作进一步考虑了温度对氢化反应的 ΔH^\ominus 的影响, 计算了不同温度下 Co 与氢同位素反应的热力学函数及氢化反应平衡压力, 以进一步完善现行的近似计算方法。

2 理论方法

氢同位素气体与锆的反应表示为



为了计算上述反应的热力学函数的变化, 即 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus , 需要先计算涉及上述反应的各个分子的能量和熵。密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)方法是计算气体分子结构、能量的有用方法之一^[2,3], 而对于固态分子的对应性质, 则需要引入近似方法。

根据 Born - Oppenheimer 近似, 分子的核运动部分和电子运动部分可分开处理。核运动对气体分子的焓 H 和熵 S 的贡献, 可用 DFT 从头计算直接给出。量子力学计算得到的是单个分子的能量 E 、热容 C_v 和熵 S , 可视作气体的性质。在固体中, 分子被固定于晶格中, 故以振动能 E_v 和电子振动熵 $S_{e,v}$ 分别代替 CoH(D, T) 分子处于固态的 E 和 S 。利用 C_v 与 H 的关系可以导出不同温度下的 E 和 S ^[5]。推导过程中需要先确定 298 K 下的 H_{298} 。对于固态分子, 可以认为 298 K 下的热焓与内能相等, 即 $H_{298} = E_{298}$ 。而 E 可以由 Debye^[4] 理论计算得到

$$E = 3N \frac{h\nu_m}{e^{h\nu_m/KT} - 1} + \frac{3}{2} N h \nu_m \quad (4)$$

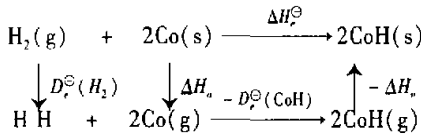
式中, 谐振子频率 ν 可以由 Debye 关系式得到, 也可由固体的熔点 T_m 得到, 即

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \nu_m = \frac{h\omega_m}{k} \quad (5)$$

* 国家自然科学基金 - 中国工程物理研究院联合基金资助项目(10076009)。** 通讯联系人, E-mail: luodeli@eastday.com

收稿日期: 2001-05-28; 修回日期: 2002-02-25。

电子运动对固态 CoH 生成热的贡献 ΔH_f^\ominus 可通过下列近似计算方法计算得到,即



其中, $D_{298}^\ominus(\text{H}_2)$ 为 H_2 分子的离解能; $D_{298}^\ominus(\text{CoH})$ 为气态 CoH 分子的离解能,可通过量子力学从头计算得到; ΔH_a 为固态 CoH 氯化物的原子化能; ΔH_a 为汽化焓。由于缺乏 CoH 的生成热数据,设 $\Delta H_a \approx \Delta H_f^\ominus$, 则通过 H_2 、CoH 分子的离解能计算值,可近似得到 ΔH_f^\ominus , 即

$$\Delta H_f^\ominus = D_0^\ominus(\text{H}_2) - 2D_0^\ominus(\text{CoH}) \quad (6)$$

其中

$$D_0^\ominus = D_0^\ominus + \frac{3}{2} RT^{(5)} \quad (7)$$

根据(6)、(7)式,可以计算不同温度下反应的 ΔH_f^\ominus , 在 B-O 近似下,此值近似等于反应(1)~(3)式在对应温度下的 ΔH_f^\ominus 。这样,考虑了核运动后,总的焓变为

$$\Delta H^\ominus \approx \Delta H_f^\ominus + \Delta H_{\text{Nuclear}}^\ominus \quad (8)$$

其中

$$\Delta H_{\text{Nuclear}}^\ominus = 2H(\text{CoH}) - 2H(\text{Co}) - H(\text{H}_2)$$

$$\Delta S^\ominus = 2S_{\text{CoH}} - 2S_{\text{Co}} - S(\text{H}_2) \quad (9)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= -2.303RT \log k_p' \\ &= 2.303RT \log P_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (11)$$

表2 Co 氢化反应的 ΔH_f^\ominus

Table 2 ΔH_f^\ominus of hydrogenating for cobalt

T/K	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	723.15
ΔH_f^\ominus /(kJ/mol)	-127.178	-128.417	129.663	130.910	132.156	132.468

从头计算能给出气态 CoH、CoD 和 CoT 平动、转动和振动的 E 和 S 。在固体中,分子被固定于晶格中,可忽略固体中平动、转动对 E 和 S 的贡献,因此,近似用 CoH、CoD 和 CoT 在气态时的 E_a 代替它们处于固态的能量 E ,因固体的电子能量已经在反应电子焓变中考虑;同时,用 CoH 在气态时的 S_{CoH} 代替 CoH 分子处于固态时的 S ,没有进一步考虑反应

3 结果与讨论

3.1 CoH 分子的微观性质以及气态 CoH、CoD 和 CoT 分子的能量和焓

量子力学计算分子的微观结构时,首先要确定分子的可能电子状态、多重性以及离解极限,才能得到正确的分子结构参数及能量值。Co、H 原子的基电子状态分别为 $^4F_{9/2}$ 和 $^2S_{1/2}$, 根据原子分子反应静力学原理,CoH 的可能电子状态为 $^3,5\Sigma^+ + ^3,5\Pi + ^3,5\Delta + ^3,5\Phi$ 等。本文工作采用 Gaussian 98 程序,在有效原子实近似下,用 B3LYP/SDD 密度泛函方法,对 3、5 重态 CoH 的可能电子状态进行结构优化计算。结果表明,CoH 的基电子状态为三重态,平衡核间距为 0.152 nm, 振子频率为 1321.55 cm^{-1} , 这与实验值很接近,表明 DFT 方法有比较好的精度。结果及与文献实验值列于表 1。

表1 CoD、H₂ 分子结构参数及 D_0^\ominus (kJ/mol)

Table 1 Structure paramats and D_0^\ominus (kJ/mol) for CoH

	R_e/nm	D_0^\ominus	D_{298}^\ominus	ω_e/cm^{-1}
Exp. [5]	0.15178	308.75	312.47	1373.22
ab initio	0.152	277.87	281.59	1321.55

H_2 的 D_0^\ominus 为 432.289 kJ/mol^[7], 由(6)、(7)式,可以导出不同温度下 Co 氢化反应的 ΔH_f^\ominus , 在 B-O 近似下,近似等于(1)~(3)式对应温度下的 ΔH_f^\ominus , 结果如表 2 所示。

的电子焓变。不同温度下,气态 CoH、CoD 和 CoT 的 E_a 和 S_{CoH} 的计算结果列于表 3。

3.2 固态 Co(α) 的焓 H 和熵 S

固态 Co(α, β) 有比较完整的热力学实验数据可借用。根据热力学原理,可以方便地推导出 H, S 与 T 的关系

$$H_T - H_{298} = aT + \frac{1}{2}(b \times 10^{-3})T^2 + \frac{1}{3}(c \times 10^{-6})T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A \quad (12)$$

$$S_T = 2.303a \log T + (b \times 10^{-3}) T^2 + \frac{1}{2}(c \times 10^{-6}) T^2 - \frac{d \times 10^5}{2T^2} - B \quad (13)$$

表3 气态 CoH、CoD 和 CoT 分子的 E_v (kJ/mol) 和 S_{Ev} (J/K mol)
Table 3 The E_v (kJ/mol) and S_{Ev} (J/K mol) for CoH, CoD and CoT molecules

T/K		298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	723
CoT	E_v	6.581	6.770	7.096	7.535	8.059	8.196
	S_{Ev}	9.406	9.950	10.678	11.477	12.267	12.477
CoD	E_v	7.933	8.037	8.259	8.590	8.937	9.134
	S_{Ev}	9.238	9.542	10.033	10.636	11.355	11.456
CoH	E_v	11.088	11.113	11.188	11.343	11.581	11.652
	S_{Ev}	9.146	9.213	9.385	9.665	10.029	10.134
$H_2^{(2)}$	E	29.85	32.93	34.00	36.08	38.17	40.31
	S	129.98	138.39	144.91	150.23	154.74	158.67
	H	32.32	36.96	38.14	41.06	43.97	46.95
$D_2^{(2)}$	E	22.93	25.00	27.09	29.20	31.34	33.53
	S	144.37	152.78	159.32	164.69	169.29	173.33
	H	25.41	28.32	31.24	34.17	37.15	37.91
$T_2^{(2)}$	E	19.88	21.95	24.06	26.21	28.42	30.70
	S	152.78	161.21	167.80	173.25	177.96	182.12
	H	22.35	25.26	28.20	31.18	34.23	37.34

推导过程中需要先确定 H_{298} . Co 的 Debye 温度 $\Theta = 445$ K, 根据 (5) 式, 谐振子频率 $\nu = 9.272 \text{ s}^{-1}$, 根据 (4) 式, 确定 298 K 时的 E_{298} 为 8.78 kJ/mol. 对于 Co(α), (12) 式、(13) 式中的相关常数为: $a = 19.75 \text{ J/K mol}$, $b = 17.99 \text{ J/K}^2 \text{ mol}$, $c = 0$, $d = 0$, $A = 6.648 \text{ kJ/mol}$, $B = 89.538 \text{ J/K mol}^{[6]}$. 从而可以计算出不同温度下 Co(α) 的 H 和 S 值. 计算结果列于表 4.

表4 α 钴的 S 和 H

Table 4 Entropy and enthalpy for α phase metallic cobalt

T/K	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	723
S /(J/K mol)	28.363	35.874	42.104	47.355	52.371	53.505
H /(kJ/mol)	8.774	11.414	14.196	17.158	20.300	21.108

3.3 CoH(s)、CoD(s) 和 CoT(s) 分子的生成热力学函数与氢化反应的平衡压力

计算固态 Co(α) 与 H_2 生成 CoH(s)、CoD(s) 和 CoT(s) 的焓和熵的变化, 须要先计算 (1) ~ (3) 反应的 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 和 Gibbs 函数 ΔG^\ominus . 现以 (1) 式为例, 计算 298.15 K 下 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 、 ΔG^\ominus 和 P_{H_2} . 其中

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= 2H(\text{CoH}) - 2H(\text{Co}) - H(\text{H}_2) + \Delta H_f^\ominus \\ &= 2 \times 11.088 - 2 \times 8.774 - 32.320 - 127.178 \\ &= -154.87 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\ominus &= 2S_{Ev}(\text{CoH}) - 2S(\text{Co}) - S(\text{H}_2) \\ &= 2 \times 9.146 - 2 \times 28.363 - 130.101 \\ &= -168.55 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \\ &= -154.86 - 298.15 \times (-0.1685) \\ &= -104.62 \text{ kJ} \end{aligned}$$

因为 $\Delta G^\ominus = -2.303RT \log k_p = 2.303RT \log P_{H_2}$, 得到 $P_{H_2} = 4.62 \times 10^{-20} \text{ MPa}$

可见室温下, CoH 很稳定, 这种结论与 CoH 离解能

很高是一致的。

图 1 所示为氢同位素与金属钴反应的 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 随温度的变化, 图 2 所示为氢同位素分子平衡压力与温度的关系。

将 P 、 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 分别表示为温度的函数关系。对于反应 $H_2(g) + 2Co(\alpha) \rightarrow 2CoH(s)$

$$\begin{aligned} \log P_{H_2} &= 8.92426 - 8.498 \times 10^3/T \\ \Delta H^\ominus &= -126.8556 - 0.09545T \quad (14) \\ \Delta S^\ominus &= -82.25299 - 0.33873T \\ &\quad + 1.63806 \times 10^{-4}T^2 \end{aligned}$$

对于反应 $D_2(g) + 2Co(\alpha) \rightarrow 2CoD(s)$

$$\begin{aligned} \log P_{D_2} &= 9.92807 - 8.5305 \times 10^3/T \\ \Delta H^\ominus &= -125.911 - 0.09448T \quad (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\ominus &= -105.42981 - 0.29833T \\ &\quad + 1.25011 \times 10^{-4}T^2 \end{aligned}$$

对于反应 $T_2(g) + 2Co(\alpha) \rightarrow 2CoT(s)$

$$\begin{aligned} \log P_{T_2} &= 9.81326 - 8.20427 \times 10^3/T \\ \Delta H^\ominus &= -122.2299 - 0.09841T \quad (16) \\ \Delta S^\ominus &= -116.74893 - 0.28549T \\ &\quad + 1.15902 \times 10^{-4}T^2 \end{aligned}$$

图 2 所示结果表明, 金属钴的氢化反应为吸热反应, 低温有利于氢化钴的形成, 氢化反应过程中存在比较明显的同位素效应, 并且氢化反应平衡压力随温度增加而快速增加, 室温平衡离解压很低, 表明 CoH 是一种非稳定氢化物, 与 CoH 的离解能很高的实验事实一致。

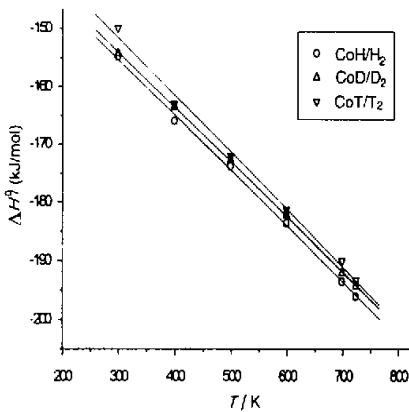


图 1 Co 氢化反应 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 与温度的关系

Fig. 1 Relationship of ΔH^\ominus and ΔS^\ominus on temperature for the hydrogenating of cobalt

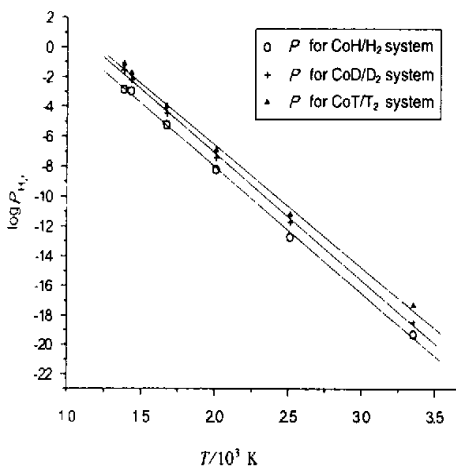
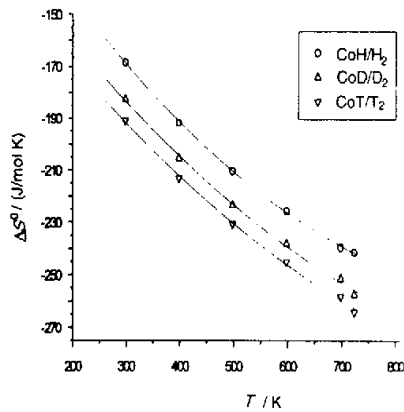


图 2 氢同位素分子平衡压力与温度的关系

Fig. 2 Hydrogen isotope pressures on temperature for the hydrogenating of cobalt

4 结论

用 B3LYP/SDD(6d, 10f) 基集合计算了 CoH 分子的微观性质, CoH 分子的基电子状态为三重态, R_e 、 D_0^\ominus 、 ω_e 分别约为 1.52 nm, 277.84 kJ/mol 和 1321 cm^{-1} , 这些值与实验值基本一致。

计算了 CoH(g)、CoD(g) 和 CoT(g) 分子的能量 E 和熵 S 及 Co 与 H_2 、 D_2 、 T_2 反应的 ΔH^\ominus 、 ΔG^\ominus 、 ΔS^\ominus 。导出了 Co 与氢同位素气体反应的平衡氢压力与温度的关系。在 CoH(s)、CoD(s) 和 CoT(s) 的 E 和 S 的计算中, 以总能量中的振动能 E_v 代替固态能量, 以总熵中的振动熵 S_{vib} 代替固态熵。在这种近似下, 计算得到了 Co 与 H_2 、 D_2 、 T_2 反应的 ΔH^\ominus 、 ΔG^\ominus 、 ΔS^\ominus , 观察到了 Co 与氢同位素气体反应的同位素效应。结果表明, CoH - H_2 体系在室温

下有很低的平衡离解压力,表明 CoH 是一种非常稳定的氢化物,这与 CoH 分子的 D_0^\ominus 很大的实验事实一致. 表明这种近似处理方法用于计算金属-氢体系的热力学函数是合理的.

参 考 文 献

- [1] Zhu Zhenghe (朱正和), Liu Youcheng (刘幼成), Wu Sheng (武胜), *et al.* *Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子分子物理学报), 1998, (15): 435
- [2] Luo Deli (罗德礼), Zhu Zhenghe (朱正和), Jiang Gang (蒋刚), *et al.* *Acta Physics Sinica* (物理学报), 2001, 50: 1896
- [3] Luo Deli (罗德礼), Jiang Gang (蒋刚), Zhu Zhenghe (朱正和). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, 17: 626
- [4] Luo Deli (罗德礼), Jiang Gang (蒋刚), Meng Daqiao (蒙大桥), *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, 17: 913
- [5] Andreas Nicklass, Michael Dolg, Hermann Stoll. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102: 8
- [6] Fang Junxing (方俊鑫), Chen Dong (陈栋). *Solid Physics* (固体物理), Shanghai (上海): Shanghai Science and Technology Press (上海科技出版社), 1980.
- [7] HuBar K P, Herzberg G. *Molecular Structure and Molecular Structure IV*, 1979.
- [8] Robert C. Weast, Melvin J. Astle. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1982.

Quantum Mechanical Calculation of the Adsorption of Hydrogen Isotopes on Metallic Cobalt*

Luo Deli^{a,b**}, Meng Daqiao^{a,b}, Jiang Gang^b, Zhu Zhenghe^b, Xue Weidong^b

(a. *China Academy of Engineering Physics, Mianyang* 612900;

b. *Atomic and Molecular Physical Institute, Sichuan University, Chengdu* 610065)

Abstract The thermodynamic functions for the hydrogenating of metal or alloy are very important for hydrogen storage material design. Density functional (B3LYP/SDD) method with Relativistic Effective Core Potential (RECP) have been used to optimize the structure, and to calculate energy E , entropy S and enthalpy H of CoH(D, T). The multiply of the ground state CoH is three, and R_e , D_0^\ominus , ω_e are 0.152 nm, 277.84 kJ/mol and 1321 cm^{-1} respectively, these parameters are agreement with the experimental ones. Considering the characteristics of different motion types, the electronic and vibration energy or entropy of the molecules are assumed to be the corresponding values of their solid states. ΔH^\ominus , ΔS^\ominus , ΔG^\ominus and hydrogen equilibrium pressure of the hydrogenating reaction have been calculated based on this approximation and very obvious isotope effects have been observed. The results show that the present method is reasonable to theoretical study on the thermodynamic functions of hydrogen-storage materials.

Key words Co, CoH, Molecule structure, Thermodynamic functions

* Project supported by the National Natural Science Foundation and China Academy of Engineering Physics Science Foundation of China (10076009).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: luodeli@eastday.com