

宋嘉,方志刚,王智瑶,等.团簇 MMoS_4 电子性质密度泛函分析($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2023, 47(3):221-226.

SONG Jia, FANG Zhigang, WANG Zhiyao, et al. The density functional analysis of electronic properties of cluster MMoS_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2023, 47(3):221-226.

文章编号:1000-5862(2023)03-0221-06

团簇 MMoS_4 电子性质密度泛函分析($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$)

宋 嘉,方志刚*,王智瑶,刘立娥,宋静丽,吴庭慧

(辽宁科技大学化学工程学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要:为了研究团簇 MMoS_4 内部电子流动情况,该文通过 B3LYP 泛函和 def2-tzvp 基组对其进行分析($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$). 得到了 8 种稳定构型,其中三重态 3 种,一、二重态各 2 种,四重态 1 种,包括平面形和类平面形. 分析讨论了团簇 MMoS_4 的电荷量、布居数和原子间电子自旋密度. 研究表明:金属原子 $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mo}$ 通常为提供电子的供电体,是内部电子流动的主要提供者;而非金属原子 S 通常作为接受电子的受电体. 在团簇 MMoS_4 内从原子轨道角度进行研究,发现原子的 s 轨道以电子流出为主,为供电体,而 d 轨道及 p 轨道则以电子流入为主,为受电体.

关键词:电荷量;布居数;自旋密度;密度泛函理论

中图分类号:O 641.12 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.03.01

0 引言

随着全球能源危机和环境恶化日益严重,人类急需寻找一种清洁、绿色、丰富的能源. 近年来,非晶态合金受到人们广泛关注和应用,相比贵金属催化剂而言,非晶态合金具有价格低廉、容易获取、绿色环保等优点. 其中非晶态 Ni-Mo-S 、 Co-Mo-S 、 Fe-Mo-S 合金在催化性能、析氢反应^[1-3]上表现突出;此外,这些非晶态合金在电子性质(如超级电容器、太阳能电池^[4-5])等方面也有很好的体现. 这些优异的性能为能源短缺问题提供了新的解决思路. Zhang Ao 等^[6]通过将 2DMoS_2 纳米与 3DCoMoS_4 纳米叶合并到一起,制备出了双功能电极,并将其用于光电催化,该电极特有的 2D、3D 层次结构可以较好地实现太阳能的最大获取和光吸收,从而提高催化性能. Li Zixiang 等^[7]采用硫化法和静电纺丝法制备了 $\text{NiMoS}_3/\text{CNFs}$ 复合材料,这种材料比 Pt 具有更好的

催化活性和耐久性,并且可为下一代电极材料的研究与应用提供参考. Xu Xiaoyang 等^[8]通过简单的水热法将 NiMoS_4 纳米薄片固定在 RGO 包覆的泡沫镍上,这种结构镍表现出 $408 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,并且具有良好的循环稳定性,改善了 NiMoS_4 基材料的超级电容器性能. Liu Zhaohui 等^[9]通过模板法制备了不同厚度的 NiMoS_4 纳米球,这种材料具有优越的比容量、电化学活性和循环稳定性,电容保持率可达 97.95%. J. C. Cortes 等^[10]利用蛭石和膨润土作为载体合成了一系列催化剂,通过物理吸附、程序升温还原、红外光谱等进行表征,发现负载在蛭石上的催化剂具有较好的催化性能. Huang Chuqiang 等^[11]在 NiMoS 材料中掺杂 N,提高了其电导率,增加了活性位点,从而使催化剂具有优异的析氢反应催化活性. Wang Weiye 等^[12]利用 2 步水热法制备了 NiMoS_4/Ti 纳米片,其在物质的量浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中表现出极高的催化活性和较好的耐用性. R. Kumar 等^[13]将 TiO_2 负载在 NiMoS

收稿日期:2023-03-10

基金项目:国家自然科学基金(51634004)和国家级大学生创新创业训练计划(202210146008, 202210146011, 202210146009)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研究.

E-mail:Lnfgz@163.com

催化剂上进行加氢处理,通过改变反应条件发现此催化剂性能高于传统催化剂的性能.但截止目前,由于学者对 Co-Mo-S 体系、Ni-Mo-S 体系和 Fe-Mo-S 体系的研究大多停留在宏观实验角度上,在微观理论方面的研究较少,所以本文通过电荷量、布居数和原子间电子自旋密度对这 3 种团簇进行微观理论探究,所得数据可为相关研究提供理论参考.

1 模型和计算方法

根据密度泛函理论,运用 Gaussian 09 程序对团簇^[14-19] NiMoS₄、CoMoS₄、FeMoS₄ 的 36 种初始构型进行优化分析,在排除结构相同及含有虚频的构型后最终得到 8 种稳定构型,其中团簇 NiMoS₄ 有一、三重态 2 种稳定构型,分别为 1⁽³⁾、1⁽¹⁾;团簇 CoMoS₄ 有二、四重态 3 种稳定构型,分别为 2⁽²⁾、2⁽⁴⁾、3⁽²⁾;团簇 FeMoS₄ 有一、三重态 3 种稳定构型,分别为

3⁽³⁾、4⁽¹⁾、4⁽³⁾.从布居数、原子电荷量和原子及原子间电子自旋密度等角度出发,对优化构型进行对比分析.以上所有计算均在 HP-Z440 计算机上完成.

2 分析和结论

2.1 团簇 MMoS₄ 构型分析

设计团簇 NiMoS₄、CoMoS₄、FeMoS₄ 初始构型主要有平面型、四角双锥型、五棱锥型 3 种构型,通过改变不同原子的相对位置,最终得到了 36 种可能存在的构型.将同种团簇按照能量值从小到大的顺序进行排列,把在每种团簇中相对能量最低的构型作为基准构型,设其能量为 0 kJ·mol⁻¹,其余同种团簇构型的能量均用相对能量值来表示.其中右上角标括号里的数字代表重态,在其后括号内的数字表示构型的相对能量值(见图 1).

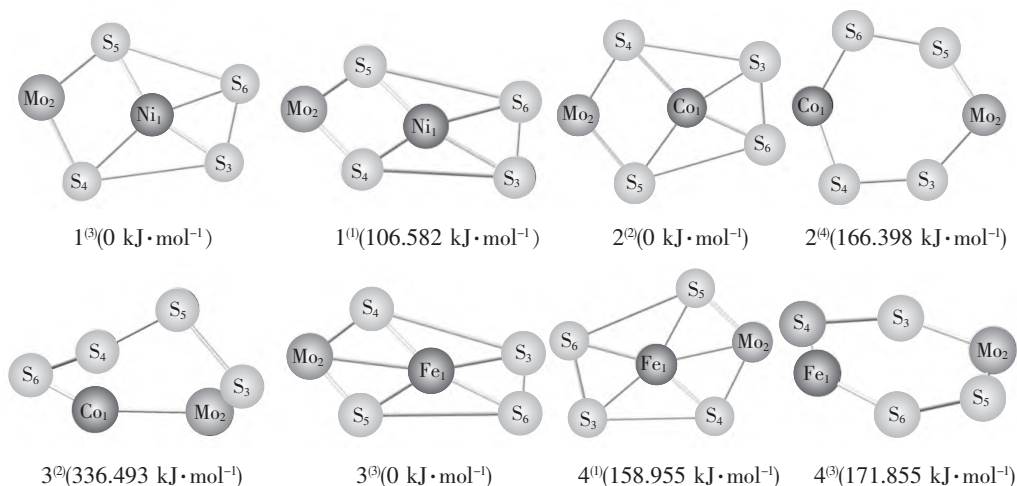


图 1 团簇 MMoS₄ 优化构型及能量图

由图 1 可以看出:团簇 MMoS₄ 稳定构型有平面形和类平面形 2 种,其中平面形较多.构型 1⁽³⁾、1⁽¹⁾、2⁽²⁾、3⁽³⁾、4⁽¹⁾ 为中心带 1 个原子的平面五边形;构型 2⁽⁴⁾、4⁽³⁾ 为平面六边形;只有构型 3⁽²⁾ 为类平面形.不难发现:由于大部分构型在优化后都以平面形存在,所以平面形比类平面形更加稳定.

2.2 团簇 MMoS₄ 的电子性质

2.2.1 团簇 CoMoS₄ 各原子电荷量 原子的电荷量是反映团簇 NiMoS₄、CoMoS₄、FeMoS₄ 构型电子性质的一个基本参数.表 1 为团簇 MMoS₄ 各稳定构型的原子电荷量.其中 $\sum_{i=1}^4 q_{S_i}$ 代表团簇 MMoS₄ 中 4 个 S 原子的电荷量之和,且由于每种构型的 3 种原

子电荷量代数和为 0,所以 8 种稳定构型都显示电中性,团簇 NiMoS₄、CoMoS₄、FeMoS₄ 为中性分子.原子的电荷量为正表明有电子从该原子内流出;原子的电荷量为负表明有电子流进该原子.由表 1 可以看出:在团簇 MMoS₄ 中,Ni、Co、Fe、Mo 的原子电荷量都为正值,这说明 Ni、Co、Fe、Mo 原子为供电体,为其他原子提供电子;S 原子的电荷量都是负值,S 原子是接受电子的受电体.在团簇 NiMoS₄ 中,1⁽³⁾、1⁽¹⁾ 的电子流动方向为 Ni、Mo→S;在团簇 CoMoS₄ 中,构型 2⁽²⁾、2⁽⁴⁾、3⁽²⁾ 的电子流动方向为 Co、Mo→S;在团簇 FeMoS₄ 中,构型 3⁽³⁾、4⁽¹⁾、4⁽³⁾ 的电子流动方向为 Fe、Mo→S.根据上述分析可知:在团簇 MMoS₄ 中,金属原子一般作为供电体,非金属原子

作为受电体. 并且在团簇 FeMoS_4 内部的电子转移数量相对较多, 这说明团簇 FeMoS_4 的电子流动性最强.

表 1 团簇 MMoS_4 各原子电荷量

构型	电荷量		
	M	Mo	$\sum_{i=1}^4 q_{S_i}$
$1^{(3)}$	0.234	0.714	-0.948
$1^{(1)}$	0.185	0.769	-0.954
$2^{(2)}$	0.356	0.691	-1.047
$2^{(4)}$	0.292	0.528	-0.820
$3^{(2)}$	0.272	0.265	-0.537
$3^{(3)}$	0.425	0.743	-1.168
$4^{(1)}$	0.336	0.709	-1.045
$4^{(3)}$	0.572	0.524	-1.096

2.2.2 团簇 Co_3MoS 各原子轨道布居数变化分析

为了更清晰地看出团簇 MMoS_4 每个构型的电子的流动情况, 画出了如图 2 所示的折线图. 构型 $1^{(3)}$ 、 $1^{(1)}$ 的 M 代表 Ni, 构型 $2^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 的 M 代表 Co, 构型 $3^{(3)}$ 、 $4^{(1)}$ 、 $4^{(3)}$ 的 M 代表 Fe. 电子流动的大小是依据每个构型原子之间电荷量的差值来体现的.

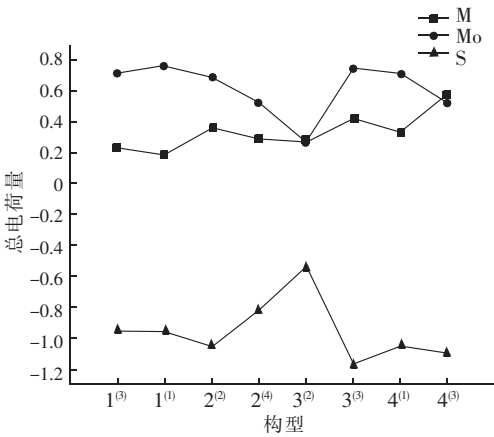


图 2 在团簇 MMoS_4 中每个原子变化趋势图

通过图 2 可以清晰地看出: 在团簇 NiMoS_4 中, 构型 $1^{(3)}$ 、 $1^{(1)}$ 的 S 原子与 Ni 原子电荷量都呈现出减小的趋势; Mo 原子电荷量呈现增长趋势, 与 S、Ni 原子变化趋势相反. 根据在构型内原子流动方向可以推断: 在构型 $1^{(3)}$ 、 $1^{(1)}$ 中 Mo 原子为电子流动的首要提供者, Ni 原子为次要提供者. 在团簇 CoMoS_4 中, 构型 $2^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 的 Co 原子与 Mo 原子的电荷量都呈现出减小的趋势; S 原子的电荷量呈现增长

趋势, 与 Co、Mo 原子的变化趋势相反. 根据在构型内原子流动方向可以推断: 在构型 $2^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 中 Mo 原子为电子流动的首要提供者, Co 原子为次要提供者. 构型 $3^{(2)}$ 较为特殊, Co 原子和 Mo 原子几乎重合, 进一步结合表 1 数据可知: Co 原子为电子流动的首要提供者, Mo 原子为次要提供者. 在团簇 FeMoS_4 中, 构型 $3^{(3)}$ 、 $4^{(1)}$ 、 $4^{(3)}$ 的 Fe 原子与 S 原子的电荷量变化趋势相反, Mo 原子呈现下降趋势. 根据在构型内原子流动方向可以推断: 构型 $3^{(3)}$ 、 $4^{(1)}$ 的 Mo 原子为电子流动的首要提供者, Fe 原子为次要提供者. 构型 $4^{(3)}$ 较为特殊, Fe 原子为电子流动的首要提供者, Mo 原子为次要提供者, 但二者相差不大. 将这 8 种稳定构型进行总体比较, 可以得出电子流动性大小, 其依次排列为 $3^{(3)} > 4^{(3)} > 2^{(2)} > 4^{(1)} > 1^{(1)} > 1^{(3)} > 2^{(4)} > 3^{(2)}$.

将分子的电子密度转化为由分子中各原子不同轨道的电子组成, 用布居数表示. 探讨这些稳定构型的布居数, 以发现电荷在其原子轨道上的差异性, 从而得出在轨道上电子分布的状态和电子转移情况. 表 2 为团簇 MMoS_4 的布居数, 当布居数为正值时, 有电子向该轨道流入; 当布居数为负值时, 有电子从该轨道流出. 通过表 2 可以发现: 在团簇 NiMoS_4 的构型 $1^{(3)}$ 、 $1^{(1)}$ 中除了构型 $1^{(3)}$ 的 S_1 、 S_4 原子外, 其余 Ni 原子和 S 原子的 p 轨道和 d 轨道的布居数都为正值, 这表示有电子流入, 有较强的吸引电子能力; Mo 原子的 s、p、d 轨道以及其他原子的 s 轨道布居数都为负值, 这表示有电子从轨道内流出. 在团簇 CoMoS_4 的构型 $2^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 中, 除了构型 $3^{(2)}$ 的 S_2 、 S_3 原子外, 其余 Co 原子和 S 原子 p 轨道、d 轨道的布居数均为正值, 这表示有电子流入, 有较强的吸引电子能力; 这些原子的 s 轨道都为负值, 这表示有电子流出. 在团簇 FeMoS_4 的构型 $3^{(3)}$ 、 $4^{(1)}$ 、 $4^{(3)}$ 中 Fe 原子和 S 原子的 p 轨道和 d 轨道布居数都为正值, 这表示有电子流入, 有较强的吸引电子能力; s 轨道都为负值, 这表示有电子流出. 从整体来看, 在团簇 MMoS_4 内, 主要由原子的 d 轨道和 p 轨道接受电子, s 轨道则是提供电子. 这些原子的 s 轨道都处于外层的轨道, 于是就会有电子不断地向 d 轨道以及 p 轨道运动并转移, 这就可以看出: 在原子内, 电子流向了 d 轨道和 p 轨道. 这反映出电子流动的不确定性.

p 轨道的电子流向较为复杂,既有得到电子的构型,也有失去电子的构型,这说明了微观电子运动情况的复杂性和不确定性.

为了进一步探究在团簇 MMoS_4 内的电子流动情况,依据在团簇中每个原子 3 类轨道的布居数极值差,把每个原子的布居数总变化量整理于表 2 中. 在团簇 NiMoS_4 、 CoMoS_4 、 FeMoS_4 中,S 原子的总布居数变化量均为正值,这说明有电子向其流入;Ni、Co、

Fe、Mo 原子的布居数总变化量均为负值,这表示有电子流出,为其他原子提供电子. 因此,易得出结论:在团簇 MMoS_4 中,团簇内部的电子主要是由 Ni、Co、Fe、Mo 原子流向非金属原子 S,这说明金属原子 Ni、Co、Fe、Mo 是主要提供电子的供电体,电子流动性比较强. 这种拥有较好电子流动性的材料可以用于光电催化、太阳能电池、超级电容器等,具有较好的应用价值.

表 2 团簇 MMoS_4 各构型布居数

构型	S_1			S_2			S_3			S_4			$\sum_{i=1}^4 q_{S_i}$
	s	p	d	s	p	d	s	p	d	s	p	d	
$1^{(3)}$	-0.119	-0.013	0.142	-0.093	0.444	0.090	-0.093	0.444	0.090	-0.119	-0.013	0.142	0.902
$1^{(1)}$	-0.125	0.136	0.127	-0.078	0.275	0.118	-0.078	0.275	0.118	-0.125	0.136	0.127	0.906
$2^{(2)}$	-0.115	0.067	0.130	-0.086	0.413	0.093	-0.086	0.413	0.093	-0.115	0.067	0.130	1.004
$2^{(4)}$	-0.128	0.004	0.227	-0.133	0.304	0.111	-0.128	0.004	0.227	-0.133	0.304	0.111	0.770
$3^{(2)}$	-0.103	0.241	0.128	-0.142	-0.088	0.197	-0.128	-0.055	0.187	-0.137	0.287	0.101	0.488
$3^{(3)}$	-0.122	0.130	0.131	-0.084	0.393	0.099	-0.083	0.408	0.097	-0.119	0.159	0.117	1.126
$4^{(1)}$	-0.123	0.091	0.136	-0.080	0.361	0.113	-0.080	0.361	0.113	-0.123	0.091	0.136	0.996
$4^{(3)}$	-0.104	0.117	0.183	-0.127	0.361	0.097	-0.104	0.117	0.183	-0.127	0.361	0.097	1.054

构型	Mo			$\sum q_{\text{Mo}}$	M			$\sum q_{\text{M}}$
	s	p	d		s	p	d	
$1^{(3)}$	-6.481	-11.731	-10.516	-28.728	-1.478	0.437	0.807	-0.234
$1^{(1)}$	-6.498	-11.902	-10.386	-28.786	-1.493	0.443	0.864	-0.186
$2^{(2)}$	-6.444	-11.766	-10.496	-28.706	-1.458	0.457	0.644	-0.357
$2^{(4)}$	-6.488	-11.871	-10.181	-28.540	-1.368	0.247	0.828	-0.293
$3^{(2)}$	-6.185	-11.821	-10.266	-28.272	-1.134	0.342	0.520	-0.272
$3^{(3)}$	-6.489	-11.820	-10.449	-28.758	-1.498	0.438	0.635	-0.425
$4^{(1)}$	-6.383	-11.906	-10.436	-28.725	-1.532	0.384	0.811	-0.337
$4^{(3)}$	-6.568	-11.800	-10.169	-28.537	-1.321	0.390	0.359	-0.572

2.3 团簇 MMoS_4 各原子间电子自旋密度

为了更深入地了解团簇 MMoS_4 的性质,将引用原子及原子间电子自旋密度来进行分析,并把数据整理于表 3 中. 原子及原子间电子自旋密度是判断成键强度的关键因素,原子间电子自旋密度的绝对值能体现出原子之间成键强度的大小. 由于一重态的结构不具备各原子间电子自旋密度这个性质,因此将分析除构型 $1^{(1)}$ 、 $4^{(1)}$ 外的其余构型. 观察表 3 发现:在表 3 中数值有正有负,其代表不同含义. 当数值为正时,在 2 个原子成键时有 α 电子过剩;当数值为负时,在 2 个原子成键时有 β 电子过剩. 在团簇

NiMoS_4 中,构型 $1^{(3)}$ 的 Ni— S_1 、Ni— S_2 、Ni— S_3 、Ni— S_4 、Mo— S_1 、Mo— S_4 、 S_1 — S_4 、 S_2 — S_3 在成键时均为 α 电子过剩,其余键在成键时均为 β 电子过剩. 在团簇 CoMoS_4 中,以最稳定构型 $2^{(2)}$ 为例,其 Co— S_2 与 Mo— S_3 在成键时都为 β 电子过剩,而次稳定构型 $2^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 的 Co— S_2 与 Mo— S_3 在成键时均为 α 电子过剩,这说明 β 电子过剩对 Co— S_2 与 Mo— S_3 成键起到促进作用, α 电子过剩则促进作用较弱. 以构型 $2^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 的 Mo— S_4 与 S_3 — S_4 键为例,构型 $2^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ 的 Mo— S_4 与 S_3 — S_4 在成键时均为 α 电子过剩,而最不稳定结构 $3^{(2)}$ 的 Mo— S_4 与 S_3 — S_4 在

成键时均为 β 电子过剩,这说明 α 电子过剩对 $\text{Mo}-\text{S}_4$ 与 S_3-S_4 成键起到促进作用, β 电子过剩起到一定负面作用.综合来看,在 $\text{Co}-\text{S}_2$ 、 $\text{Mo}-\text{S}_3$ 成键时 β 电子过剩和在 $\text{Mo}-\text{S}_4$ 、 S_3-S_4 成键时 α 电子过剩对构型的稳定程度起到积极的促进作用.在团簇 FeMoS_4 中,以最稳定构型 $3^{(3)}$ 为例, $3^{(3)}$ 的 $\text{Mo}-\text{S}_2$ 、

$\text{Mo}-\text{S}_3$ 、 S_1-S_2 、 S_1-S_4 、 S_3-S_4 在成键时均为 α 电子过剩,最不稳定构型 $4^{(3)}$ 的 $\text{Mo}-\text{S}_2$ 、 $\text{Mo}-\text{S}_3$ 、 S_1-S_2 、 S_1-S_4 、 S_3-S_4 在成键时均为 β 电子过剩,这说明 α 电子过剩对 $\text{Mo}-\text{S}_2$ 、 $\text{Mo}-\text{S}_3$ 、 S_1-S_2 、 S_1-S_4 、 S_3-S_4 成键起到积极的促进作用,反之, β 电子过剩起到负面作用.

表 3 团簇 MMoS_4 各原子间电子自旋密度

构型	M—Mo	M—S ₁	M—S ₂	M—S ₃	M—S ₄	Mo—S ₁	Mo—S ₂	Mo—S ₃
1 ⁽³⁾	-0.028 9	0.015 0	0.007 1	0.007 1	0.015 0	0.000 9	-0.012 2	-0.012 2
2 ⁽²⁾	-0.000 7	-0.045 8	-0.013 5	-0.013 5	-0.045 7	0.000 7	-0.002 1	-0.002 0
2 ⁽⁴⁾	-0.007 1	-0.003 5	0.005 8	-0.003 5	0.005 8	0.006 8	0.001 2	0.006 8
3 ⁽²⁾	-0.085 8	0.002 0	0.001 9	0.003 3	-0.047 5	0.032 2	-0.001 9	0.023 7
3 ⁽³⁾	-0.018 3	-0.050 5	-0.007 1	-0.012 7	-0.005 9	-0.000 5	0.041 5	0.046 5
4 ⁽³⁾	0.007 2	-0.001 6	-0.013 4	-0.001 6	-0.013 4	-0.004 5	-0.002 2	-0.004 5

构型	Mo—S ₄	S ₁ —S ₂	S ₁ —S ₃	S ₁ —S ₄	S ₂ —S ₃	S ₂ —S ₄	S ₃ —S ₄
1 ⁽³⁾	0.000 9	-0.004 1	-0.001 2	0.139 3	0.019 8	-0.001 2	-0.004 1
2 ⁽²⁾	0.000 7	0.005 3	-0.001 8	-0.038 2	-0.009 1	-0.001 8	0.005 3
2 ⁽⁴⁾	0.001 2	0.041 3	0.004 2	-0.000 6	-0.000 6	-0.004 1	0.041 3
3 ⁽²⁾	-0.008 8	0.002 4	-0.013 4	0.000 6	0.010 9	-0.007 9	-0.003 6
3 ⁽³⁾	-0.000 4	0.003 9	-0.002 0	0.007 1	-0.010 5	-0.001 7	0.008 0
4 ⁽³⁾	-0.002 2	-0.040 6	-0.003 9	-0.001 1	-0.001 1	-0.004 9	-0.040 6

3 结论

本文主要通过原子电荷量、布居数和原子间电子自旋密度,从内部微观角度分析了团簇 MMoS_4 各稳定构型的性质.

通过对电荷量讨论可以看出:团簇 NiMoS_4 、 CoMoS_4 、 FeMoS_4 的每个稳定构型都表现出电中性,并且在团簇 NiMoS_4 、 CoMoS_4 、 FeMoS_4 中,金属原子通常为提供电子的供电体,是内部电子流动的主要提供者;而非金属原子通常作为接受电子的受电体,吸引金属原子外层电子.并且在团簇 MMoS_4 中, FeMoS_4 内部的电子转移数量相对较多,这说明团簇 FeMoS_4 的电子流动性最强.

通过对布居数讨论可以看出:在团簇 NiMoS_4 、 CoMoS_4 、 FeMoS_4 中,主要为 p 、 d 轨道接受电子, s 轨道提供电子.从整体来看,在团簇 MMoS_4 内,主要由原子的 d 轨道接受电子, s 轨道则提供电子.在团簇 MMoS_4 中,在金属原子内的电子流动性要好于在非金属原子内的电子流动性,团簇内部的电子主要是由 Ni 、 Co 、 Fe 、 Mo 原子流向非金属原子 S ,这就说明:金属原子 Ni 、 Co 、 Fe 、 Mo 是主要提供电子的供电体,电子流动性比较强.

通过对自旋密度方向讨论可以看出:在团簇 MMoS_4 内 α 电子和 β 电子会在一定程度上影响构型的稳定性,但不是决定性因素.

4 参考文献

[1] LI Yanpeng, ZHANG Tingting, LIU Dapeng, et al. Study of the promotion effect of citric acid on the active NiMoS phase in $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(37): 17195-17206.

[2] REN Xiang, WU Dan, GE Ruixiang, et al. Self-supported CoMoS_4 nanosheet array as an efficient catalyst for hydrogen evolution reaction at neutral pH [J]. Nano Research, 2018, 11(4): 2024-2033.

[3] MOROZAN A, JOHNSON H, ROIRON C, et al. Nonprecious bimetallic iron-molybdenum sulfide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in proton exchange membrane electrolyzers [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(24): 14336-14348.

[4] KARTHICK R, ARULRAJ A, RAMESH M, et al. Free-standing graphene/ NiMoS paper as cathode for quasi-solid state dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 530: 179-188.

[5] DU Dongwei, LAN Rong, HUMPHREYS J, et al. Synthesis

- of NiMoS₄ for high-performance hybrid supercapacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(12): A2881.
- [6] ZHANG Ao, YANG Lijun, ZHANG Lei. Z-scheme 2D/3D hierarchical MoS₂@CoMoS₄ flower-shaped arrays with enhanced full spectrum light photoelectrocatalytic activity for H₂O₂/*p*-aminophenol production and contaminant degradation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(48): 25890-25903.
- [7] LI Zixiang, MA Zeyuan, ZHANG Xue, et al. In-situ growth NiMoS₃ nanoparticles onto electrospinning synthesis carbon nanofibers as a low cost platinum-free counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850: 156807.
- [8] XU Xiaoyang, LIANG Linan, ZHANG Zhenni, et al. Well-connected NiMoS₄ nanosheets and Ni foam skeleton bonded through conductive reduced graphene oxide for highly efficient hybrid supercapacitor [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 112: 108240.
- [9] LIU Zhaohui, PAN Chenhao, LI Wen, et al. A self-template strategy to prepare hollow NiMoS₄ nanospheres supported on Ni foam as advanced supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 338: 135897.
- [10] CORTES J C, RODRIGUEZ C, MOLINA R, et al. Hydrocracking of 1-methylnaphtalene (1MN) over modified clays-supported NiMoS and NiWS catalyst [J]. *Fuel*, 2021, 295: 120612.
- [11] HUANG Chuqiang, YU Luo, ZHANG Wei, et al. N-doped Ni-Mo based sulfides for high-efficiency and stable hydrogen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276: 119137.
- [12] WANG Weiyi, YANG Lin, QU Fengli, et al. A self-supported NiMoS₄ nanoarray as an efficient 3D cathode for the alkaline hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(32): 16585-16589.
- [13] KUMAR R, FAROOQUI S A, ANAND M, et al. Hydro-treatment of jatropa oil over NiMoS catalyst supported on thermostable mesoporous silica doped titania for the production of renewable drop-in diesel [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 98: 102-106.
- [14] 方志刚, 许友, 王智瑶, 等. 基于量子化学的团簇 Co₄P 非晶态合金析氢反应研究 [J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 46(3): 221-226.
- [15] 郑新喜, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe₃Ni₃ 电子性质 [J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(5): 7-12, 19.
- [16] 吴庭慧, 方志刚, 王智瑶, 等. 团簇 Co₂Mo₂P₃ 结构稳定极化率 [J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 47(2): 148-153.
- [17] 方志刚, 王智瑶, 郑新喜, 等. 团簇 Co₃NiB₂ 极化率、偶极矩及态密度研究 [J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2022, 39(1): 17-24.
- [18] 毛智龙, 方志刚, 侯欠欠, 等. 团簇 Co₃FeP 光谱的预测分析 [J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 46(1): 81-86.
- [19] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co₃NiB 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.

The Density Functional Analysis of Electronic Properties of Cluster MMoS₄ (M = Ni, Co, Fe)

SONG Jia, FANG Zhigang*, WANG Zhiyao, LIU Li'e, SONG Jingli, WU Tinghui

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

Abstract: In order to study the electron flow inside the cluster MMoS₄, the B3LYP functional and Def2tzvp basis groups are analyzed (M = Ni, Co, Fe). Eight stable configurations are obtained, including 3 triplet states, 2 primary and binary states, and 1 tetraploid, including planar and planar-like shapes. By analyzing and discussing the charge amount, distribution number and electron spin density of cluster MMoS₄, it can be concluded that metal atoms Ni, Co, Fe and Mo are often the power supply bodies that provide electrons and are the main providers of internal electron flow. The non-metallic atom S tends to act as a receiving body for electrons. In the cluster MMoS₄, from the perspective of atomic orbitals, it is found that the s orbital of the atom is dominated by electron outflow and is the power supply body, while the d orbital and p orbital are dominated by electron inflow and are the electric receiver.

Key words: charge amount; population number; spin density; density functional theory

(责任编辑:刘显亮)