

方志刚,吴庭慧,王倩,等.团簇 Mo_2S_4 的磁学性质与偶极矩研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版) 2023 47(4):405-411.
FANG Zhigang, WU Tinghui, WANG Qian et al. The magnetic properties and dipole moment of cluster Mo_2S_4 [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science) 2023 47(4):405-411.

文章编号: 1000-5862(2023) 04-0405-07

团簇 Mo_2S_4 的磁学性质与偶极矩研究

方志刚,吴庭慧,王倩,刘立娥,宋静丽,魏代霞

(辽宁科技大学化学工程学院 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 为分析团簇 Mo_2S_4 的磁学性质与极性强弱,运用 Gaussian09 程序对所设计的团簇 Mo_2S_4 模型在 B3LYP/lanl2dz 水平下进行优化计算,得到了 10 种优化构型.因为单重态构型核外无成单电子,所以该文仅对三重态构型的磁学性质展开讨论.对成单电子数、磁矩、自旋布居数、电子自旋密度差图和偶极矩等数据进行研究.研究表明:团簇 Mo_2S_4 具有较好的磁学性能,金属原子 Mo 对团簇 Mo_2S_4 的磁性起主要作用;在多数优化构型的 d 轨道中 α 电子是团簇 Mo_2S_4 磁性的主要贡献者;团簇 Mo_2S_4 的构型 $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$ 的 α 电子剩余较多,而构型 $3^{(3)}$ 、 $4^{(3)}$ 、 $5^{(3)}$ 的 α 电子、 β 电子均有部分剩余,自旋密度差均是在金属原子 Mo 上.构型 $4^{(1)}$ 的偶极矩最小,极性最弱;构型 $5^{(1)}$ 的偶极矩最大,极性最强;各构型的极性由大到小顺序为 $5^{(1)} > 2^{(1)} > 3^{(3)} > 5^{(3)} > 1^{(3)} > 1^{(1)} > 2^{(3)} > 3^{(1)} > 4^{(3)} > 4^{(1)}$.

关键词: 量子化学;团簇 Mo_2S_4 ;磁学性质;密度泛函理论;偶极矩

中图分类号: TQ 426.1; O 641.12 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.04.11

0 引言

相比于传统金属,非晶态合金兼有金属与玻璃优异的物理化学性质,其结构和成分比晶态合金更均匀.非晶态合金是通过金属在超急凝固时原子来不及有序排列结晶所成,其组成原子在空间上不具备规则的周期性,而是表现出一种短程有序、长程无序的特点,物理性质表现为“各向异性”.基于非晶态合金的这种特殊性质,研究人员对非晶态合金展开了研究,如方志刚等^[1]采用 DFT 法对非晶态合金 Co-Ni-B 体系进行研究,在理论上分析了团簇 Co_3NiB_2 的极性及其杂化方式,为非晶态合金 Co_3NiB_2 应用于实验奠定了理论基础.非晶态合金独特的尺寸及特殊的原子数目致使其具有许多特殊的性质,吸引了诸多科研工作者对其进行深入的研究.秦渝等^[2]基于前线轨道理论深入探究了非晶态合金 Co-Ni-B 三元体系的催化性能,得出在理论上催化析氢

能力最好的模型;H. Schmies 等^[3]通过实验验证了 Pt 纳米粒子对于提高化学响应有一定作用.研究非晶态合金特殊的物理化学性质对于理解物质从微观结构到宏观结构的转变具有重要意义.

而相较于单一的金属元素团簇,掺杂非金属元素的团簇因元素种类的多样化及其不同组分含量的不同而表现出了更多的特性^[4-5].目前,由于一次性能源匮乏,所以开发可持续发展的新能源是一大研究热点.现已应用的高效催化剂材料如铂金等,因为材料稀缺、价格昂贵及工业需求量大等因素,所以寻找廉价且高效的替代品迫在眉睫^[6].其中过渡金属硫化物被认为是一种较具前景的替代材料^[7-11].非金属原子 S 具有不饱和边缘,使得过渡金属硫化物在不同的光催化、电池等领域中均有应用,Li Yangiang^[12]等提出, MoS_2 由于其丰富的不饱和 S 边界有着优异的内禀活性,所以构建多相界面可以有效提高 MoS_2 的析氢性能;A. J. Cheah 等^[13]根据 MoS_2 特殊的空间结构对其光催化性能深入探

收稿日期: 2023-03-11

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课题(202210146008,202210146011,202210146009,202110146027,202010146009,202010146016)资助项目.

作者简介: 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: Lnfzg@163.com

究得到了较理想的结果; Lu Ke 等^[14] 研究发现: 在碳酸盐电解质中, 使用 $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$ 颗粒可以转移人工固相电解质界面膜层, 提高高锂金属的稳定性, 使得 NMC-811 阴极耦合的原型全电池的循环稳定性显著提高. 据此, 非晶态合金 Mo-S 体系在催化方面有着较广泛的研究, 然而该体系在微观领域内的极性及磁学性质缺乏理论支撑, 因此本文拟设计团簇 Mo_2S_4 初始构型, 对团簇 Mo_2S_4 开展局域模拟研究, 希望基于密度泛函理论探究出团簇 Mo_2S_4 的磁学性质以及团簇 Mo_2S_4 极性的微观解释, 为今后有关 Mo-S 体系的研究提供理论依据.

1 计算方法

以拓扑学原理为依据, 设计出团簇 Mo_2S_4 的初始构型, 基于密度泛函理论采用计算公式^[15]

$$B_{XC}^{\text{B3LYP}} = (1-a) E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\lambda=0} + b\Delta E_X^{\lambda=0} + c\Delta E_C^{\text{LYP}} + (1-c) \Delta E_C^{\text{LSDA}}$$

对开壳层和过渡金属元素进行准确计算的 B3LYP 杂化^[16-17] 和 lanl2dz 赝势基组^[18] 对团簇所有的初始构型进行全参数优化和频率计算, 其中 $a=0.20$ 、 $b=0.72$ 、 $c=0.81$. B3LYP 杂化是在量子化学计算领域

内的一种泛函方法, 在处理团簇小分子方面相当准确; Lanl2dz 赝势基组是使用最为广泛且有效的有效核势 (ECP) 基组之一, 可应用于过渡金属体系的计算, 运算过程较为可靠和稳定. 由于本文计算的是过渡金属 Mo_2S_4 体系的局域结构, 故采用 B3LYP 杂化及 Lanl2dz 赝势基组的计算结果是较为准确的.

在计算过程中对 Mo、S 原子采用 C. E. Check 等^[19] 含相对论修正的有效核电势价电子从头计算基组, 即采用 18-eECP 的双 ξ 基组 (3s、3p、3d/2s、2p、2d) 进行优化, 并在 S 原子上添加极化函数 $\xi_{s,d}=0.55$ ^[20]. 排除含虚频及在相同重态同种构型中能量较高的构型, 得到单、三重态的优化构型各 5 种. 优化计算在 HP-Z440 上利用 Gaussian09 程序完成, 其中有关磁学性质的计算使用 Multiwfn 程序完成.

2 计算结果与讨论

2.1 优化后稳定构型

排除虚频及在同重态下能量较高的构型后, 剩余优化构型以能量最低的构型 1⁽³⁾ 的能量为参考, 按照各优化构型的相对能量高低排序, 并以自然数 1、2、3 等为其编号. 各优化构型如图 1 所示.

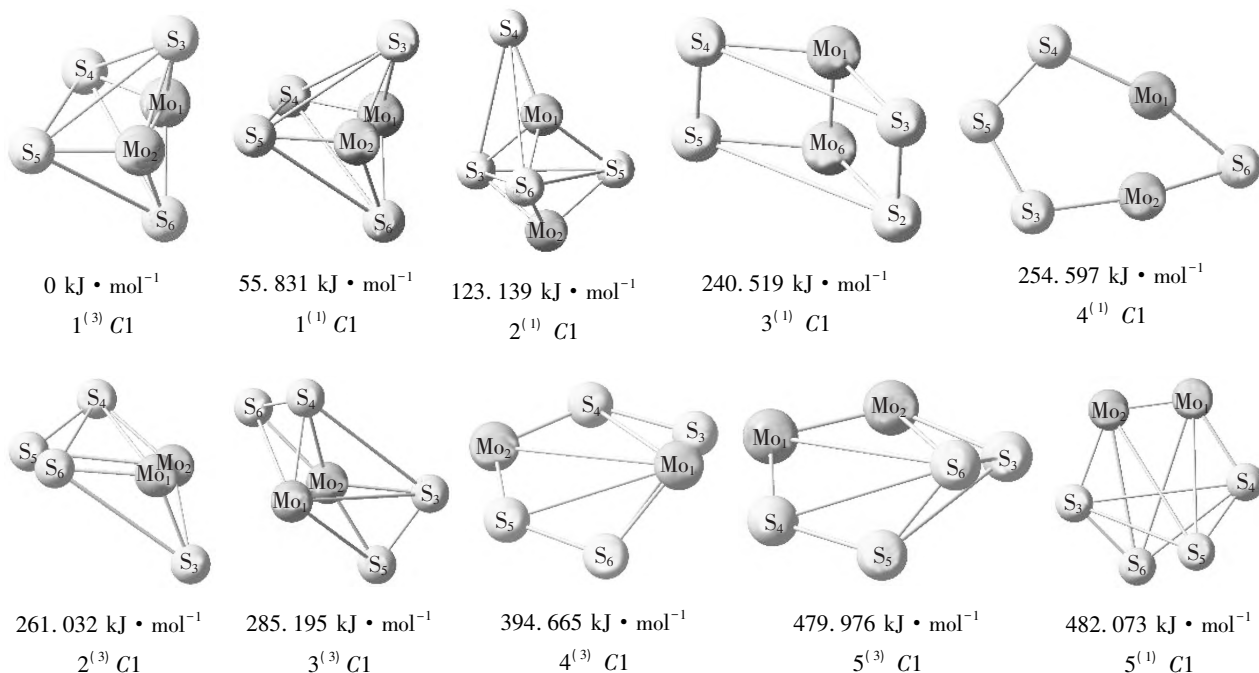


图1 团簇 Mo_2S_4 的优化构型

在右上角标括号内的数值表示单重态或三重态, 在构型下方的数值为各构型的相对能量值, C1 表示构型的对称性. 观察图 1 可知, 团簇 Mo_2S_4 在优化后的构型可分为 4 大类, 它们分别是平面六边形、

五棱锥、四棱双锥、带帽三角双锥. 现根据分类进行逐个分析: 构型 4⁽¹⁾ 是 6 个原子平铺的平面六边形结构; 构型 4⁽³⁾、5⁽³⁾ 结构相似, 均是以 5 个原子为平面, 连接平面外 1 个原子所构成的五棱锥结构, 但 2

者原子排序略有差异,构型 4⁽³⁾ 平面外的原子是 Mo₁,而构型 5⁽³⁾ 平面外的原子是 S₆; 构型 1⁽³⁾ 和构型 1⁽¹⁾ 结构相似,均是以 4 个原子为平面,分别连接平面外上下 2 个原子所构成的四棱双锥结构,2 者的原子排序相同,基于 2 者自旋多重态的差异,均保留用以分析,构型 2⁽³⁾ 和构型 5⁽¹⁾ 也是以 4 个原子为平面,分别连接平面外上下 2 个原子所构成的四棱双锥结构; 构型 3⁽¹⁾ 是由 2 个 3 原子组成的平面结构连接而成的三棱柱结构; 构型 2⁽¹⁾ 和构型 3⁽³⁾ 是以 3 个原子为平面,连接平面外 2 个原子,同时三角双锥一个锥面又连接三角双锥外 1 个原子的带帽三角双锥结构。

2.2 三重态构型的磁学性质

根据自旋多重态的定义,因为单重态构型原子核外无成单电子,故本文不能展示单重态团簇的磁学性质。以下有关磁学性质的讨论只针对团簇 Mo₂S₄ 三重态构型。

表 1 团簇 Mo₂S₄ 的轨道成单电子数

构型	s	p	d
1 ⁽³⁾	0.125 96	-0.101 29	1.975 33
2 ⁽³⁾	0.190 97	0.289 50	1.519 54
3 ⁽³⁾	0.147 08	0.253 27	1.599 66
4 ⁽³⁾	0.173 54	0.425 94	1.400 53
5 ⁽³⁾	0.388 87	0.459 51	1.151 63

电子自旋磁矩是分子磁矩产生的主要因素,未成对电子自旋所产生的磁矩对分子的磁矩影响强度最大,并且自旋相反的电子的自旋磁矩可以相互抵消。因此,分析团簇成单电子的自旋方向与磁矩对团簇磁性的分析有利。通常用成单电子数(自旋布居数 n)与玻尔磁子 μ_B 表示为 $n\mu_B$, μ_B 在国际标准公制下的定义由公式 $\mu_B = e\hbar / (4\pi m_e)$ 计算可得 $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ 。其中, e 为电子的电荷量 ($1.602\,189 \times 10^{-19} \text{ C}$), \hbar 为普朗克常量 ($6.626\,070 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), m_e 为电子质量 ($9.109\,382 \times 10^{-31} \text{ kg}$), π 取 3.141 592。

表 2 给出了团簇 Mo₂S₄ 各构型 Mo、S 原子的总磁矩。由表 2 可知: 在整体上,随着构型能量的升高, Mo 原子的总磁矩在减小,而 S 原子的总磁矩在增大。所有构型的 Mo 原子磁矩的绝对值均大于 S 原子磁矩的绝对值,这说明金属原子 Mo 对团簇磁性的贡献均大于非金属原子 S。此外,除构型 1⁽³⁾ 的 S 原子外,其余优化构型 Mo、S 原子的磁矩均大于 0,各个优化构型的总磁矩均为正。综上所述,金属原

2.2.1 三重态构型的轨道成单电子数与磁矩 磁学性质与原子核外成单电子的自旋运动密切相关。当自旋运动发生时,团簇会因电子、质子等粒子的自旋而产生固有磁矩,使团簇带有磁学性质,故研究团簇轨道电子的自旋,尤其是未成对电子,即成单电子自旋对团簇磁性的研究有着必要的意义。成单电子数绝对值越大,团簇的磁性越强。以正值表示自旋向上的 α 电子,负值表示自旋向下的 β 电子,列出各三重态构型轨道成单电子数(见表 1)。

由表 1 可知: 在所有优化构型中,仅构型 1⁽³⁾ 的 p 轨道为负。这说明构型 1⁽³⁾ 的 p 轨道成单电子为自旋向下的 β 电子,其余优化构型各个轨道的成单电子为自旋向上的 α 电子。此外,所有优化构型的磁性强度相当。在整体上, d 轨道的成单电子均大于 s、p 轨道的成单电子,这说明团簇 Mo₂S₄ 在 d 轨道上的成单电子是团簇磁性的主要贡献者, α 电子自旋也是团簇磁性的主要贡献者。

子 Mo 对团簇 Mo₂S₄ 的磁性起主要作用, S 原子对团簇 Mo₂S₄ 的磁性作用比 Mo 原子更弱。

表 2 团簇 Mo₂S₄ 各构型原子磁矩

构型	μ_{Mo}	μ_{S}
1 ⁽³⁾	2.198 95	-0.198 95
2 ⁽³⁾	1.765 61	0.234 38
3 ⁽³⁾	1.739 18	0.260 82
4 ⁽³⁾	1.538 42	0.461 58
5 ⁽³⁾	1.710 31	0.289 70

2.2.2 团簇 Mo₂S₄ 的自旋布居数分析 自旋布居数可以表示在原子轨道中成单电子数的分布情况,各原子轨道的自旋布居数之和即为原子的自旋布居数,各原子的自旋布居数之和即为分子的自旋布居数。表 3 为团簇 Mo₂S₄ 各构型 Mo、S 原子 s、p、d 轨道的自旋布局数。由表 3 不难发现: 从原子的角度上分析,在团簇 Mo₂S₄ 各构型中, S 原子的自旋布局数都接近于 0(如各三重态构型的 S₄ 原子的 s 轨道自旋布局数分别为 0.001, -0.001, 0.000, 0.010,

0.008) 这说明 S 原子的成单电子对团簇 Mo_2S_4 的影响程度较小;同理,Mo 原子的自旋布居数较大,这说明 Mo 原子的成单电子对团簇 Mo_2S_4 的影响程度更大.从轨道的角度上分析,Mo 原子及 S 原子的 d 轨道自旋布居数均大于 s、p 轨道的自旋布居数,这说明 d 轨道的成单电子对团簇 Mo_2S_4 的影响程度不

容小觑.结合 2.2.1 节的讨论可知,团簇 Mo_2S_4 的磁学性质与成单电子的自旋运动密切相关.因此,团簇 Mo_2S_4 的金属原子 Mo 及各类原子的 d 轨道均对团簇 Mo_2S_4 的磁学性质有影响,是团簇 Mo_2S_4 磁性的主要贡献者.

表 3 团簇 Mo_2S_4 各原子轨道自旋布居数

构型	n_{Mo_1}			n_{Mo_2}			n_{S_3}		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d
1 ⁽³⁾	0.143	0.080	1.333	-0.007	0.026	0.624	-0.007	-0.143	0.007
2 ⁽³⁾	0.036	0.023	-0.754	0.151	0.041	2.269	0.004	0.147	-0.001
3 ⁽³⁾	0.180	0.002	2.984	-0.042	-0.005	-1.381	0.001	0.022	-0.002
4 ⁽³⁾	0.337	0.075	3.464	-0.189	-0.066	-2.083	0.003	0.032	0.011
5 ⁽³⁾	0.058	0.076	-1.590	0.321	0.104	2.741	0.001	0.026	0.004

构型	n_{S_4}			n_{S_5}			n_{S_6}		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d
1 ⁽³⁾	0.001	0.040	0.003	0.002	0.039	0.001	-0.007	-0.143	0.007
2 ⁽³⁾	-0.001	-0.013	0.007	0.000	0.014	0.001	0.001	0.078	-0.003
3 ⁽³⁾	0.000	-0.007	0.004	0.005	0.133	-0.004	0.002	0.108	-0.002
4 ⁽³⁾	0.010	0.176	-0.001	0.010	0.176	-0.001	0.003	0.033	0.011
5 ⁽³⁾	0.008	0.211	-0.006	0.002	0.045	0.001	-0.001	-0.003	0.002

2.2.3 团簇 Mo_2S_4 的自旋态密度图 团簇 Mo_2S_4 优化构型在 s、p、d 轨道上成单电子的自旋态密度图(DOS 分布图)如图 2 所示,分别以浅色虚线、深色实线 2 条曲线代表在不同能量范围内 α 电子与 β 电子的分布.自旋态密度曲线对能量积分所得的值与表 1 相对应,即为对应轨道的成单电子数(自旋向下的自旋态密度曲线对能量的积分为负).当 2 条曲线沿对称线重合时的对称性最好,若轨道的成单电子数越少,则其对团簇 Mo_2S_4 磁性的贡献越小.

分别观察各优化构型各轨道的电子自旋态密度图可以发现:构型 1⁽³⁾ 和构型 2⁽³⁾ 的情况类似,团簇 Mo_2S_4 的 s 轨道对称性良好,而 p、d 轨道对称性则较差.这说明构型 1⁽³⁾ 和构型 2⁽³⁾ 的 p、d 轨道自旋净剩电子较多,对团簇磁性的贡献较大.构型 3⁽³⁾、5⁽³⁾ 与构型 1⁽³⁾、2⁽³⁾ 不同,构型 3⁽³⁾、5⁽³⁾ 的 s、p 轨道对称性较好,而 d 轨道对称性较差.这说明构型 3⁽³⁾、5⁽³⁾ 的 d 轨道自旋净剩电子较多,对团簇磁性的贡献较大.构型 4⁽³⁾ 则是 s 轨道对称性较差,p、d

轨道的对称性较好,这说明构型 4⁽³⁾ 的 p、d 轨道自旋净剩电子较多,对团簇磁性的贡献较大.值得一提的是,在不同的能量处各个优化构型自旋向上的态密度与自旋向下的态密度发生了转换,即 α 电子与 β 电子的态密度发生了转换,这可能与轨道间的相互作用有关.此外,对 α 、 β 电子的积分曲线分析可知,多数 d 轨道的自旋向下的态密度曲线对能量的积分值明显小于自旋向上的态密度曲线对能量的积分值,即 α 、 β 电子相互抵消后净剩 α 电子,这说明在团簇 Mo_2S_4 多数优化构型的 d 轨道中, α 电子是团簇 Mo_2S_4 磁性的主要贡献者.

2.2.4 电子自旋密度差图分析 利用 Multiwfn 程序绘制电子自旋密度差图(见图 3),用以直观展示各原子内的 α 电子与 β 电子之间相互作用及相互抵消后的电子自旋状态.在图 3 中,若自旋密度差为深色,则表明原子 α 与 β 电子之间相互抵消后剩余的 α 电子较多;若为浅色,则是 β 电子剩余较多.若抵消后的电子自旋密度愈大,则其剩余的未成对电子

愈多, 磁学性质愈好.

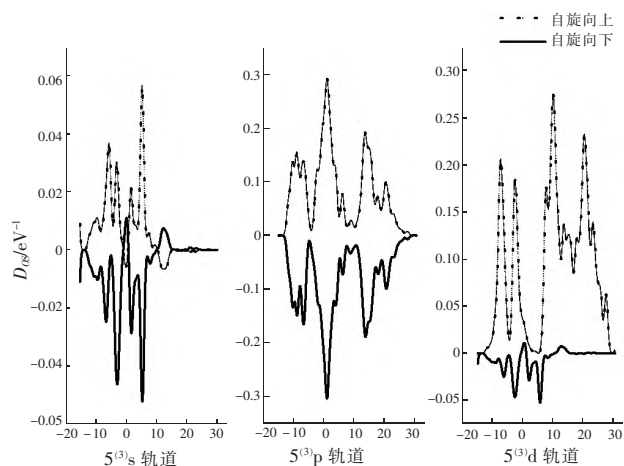
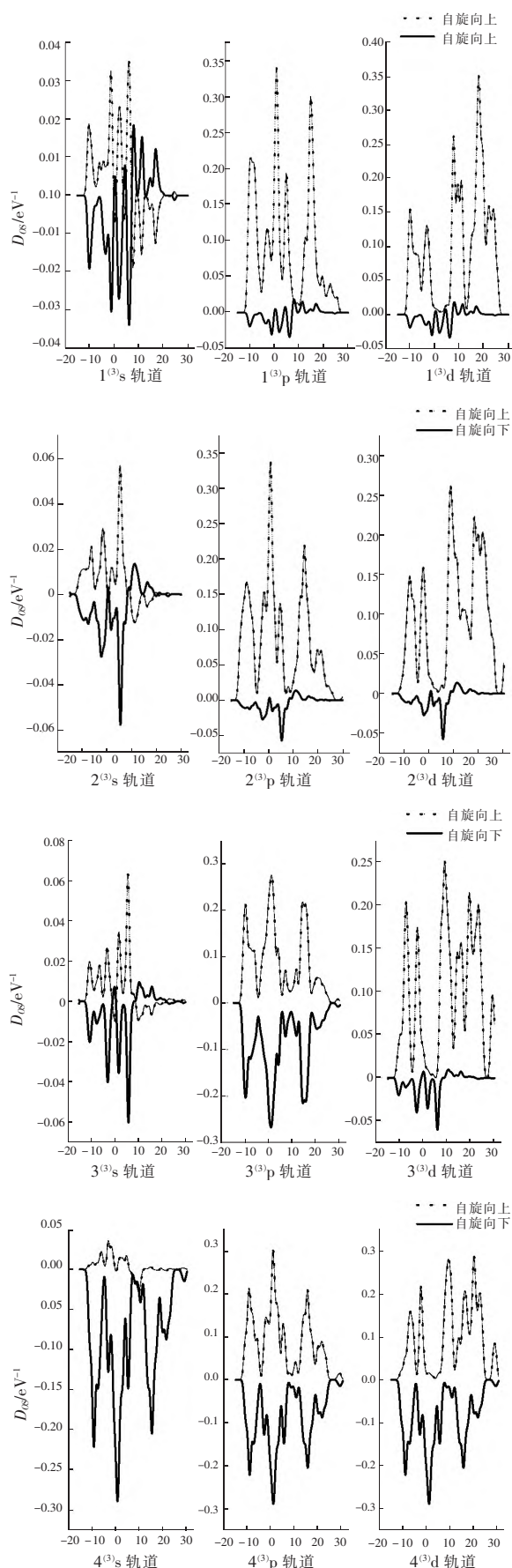


图2 团簇 Mo_2S_4 三重态构型的 s、p、d 轨道的电子自旋态密度图

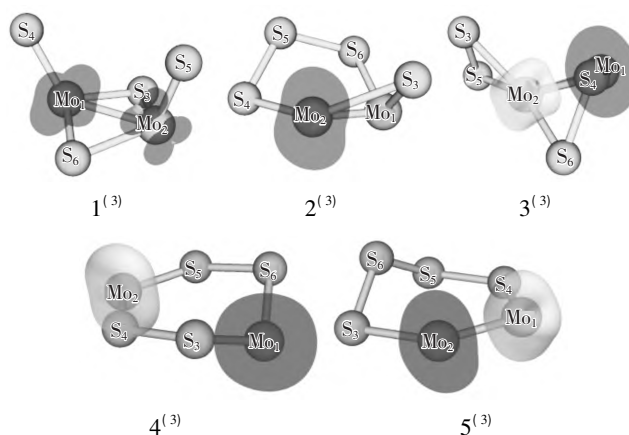


图3 团簇 Mo_2S_4 三重态构型的电子自旋密度差图

由图3可见: 构型 $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$ 自旋密度差为深色, α 电子剩余较多, 而构型 $3^{(3)}$ 、 $4^{(3)}$ 、 $5^{(3)}$ 的自旋密度差既有深色又有浅色. 这表明其 α 电子、 β 电子均有部分剩余, 但对构型整体进行计算后, 仍然是 α 电子剩余较多. 此外, 自旋密度差均是在金属原子 Mo 上. 这是否与团簇 Mo_2S_4 的反应活性有关需在进一步的实践实验中观测, 但不可否认的是这与 2.2.1 节中的讨论相符, 在金属原子 Mo 上的成单电子对团簇 Mo_2S_4 的磁学性质有着不容忽视的贡献.

2.3 团簇 Mo_2S_4 的偶极矩

偶极矩 (dipole moment) 是正、负电荷中心间的距离和电荷中心所带电量的乘积, 用以描述结构的极性. 用符号 μ 表示, 单位为 D. 由偶极矩的定义, 若团簇的对称性越好, 团簇正、负电荷中心距离越近, 则偶极矩值越小. 故通过对团簇 Mo_2S_4 偶极矩的探讨, 可以判断团簇 Mo_2S_4 极性的大小.

团簇 Mo_2S_4 的偶极矩数据如表4所示, 分别以 μ_x 、 μ_y 、 μ_z 、 μ_{total} 表示团簇 x、y、z 轴的偶极矩和总偶极矩 ($\mu_{\text{total}} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$). 团簇 Mo_2S_4 所有优化构

型的点群均是 C_{1v} 群,团簇 Mo_2S_4 在优化后的构型有平面六边形($4^{(1)}$)、五棱锥($4^{(3)}$ 、 $5^{(3)}$)、四棱双锥($1^{(1)}$ 、 $5^{(1)}$ 、 $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$)、带帽三角双锥($2^{(1)}$ 、 $3^{(3)}$)、三棱柱($3^{(1)}$),即团簇 Mo_2S_4 所有优化构型的偶极矩均位于构型自身的一重对称轴上.其中构型 $1^{(3)}$ 、 $1^{(1)}$ 与构型 $4^{(3)}$ 、 $5^{(3)}$ 的几何构型非常相似(原子排序有所不同),偶极矩相差也不大,这说明几何形态相

似的构型 $1^{(3)}$ 、 $1^{(1)}$ 与构型 $4^{(3)}$ 、 $5^{(3)}$ 的极性相近.此外,由表 3 不难发现,构型 $4^{(1)}$ 的偶极矩最小(0.8197 D),说明构型 $4^{(1)}$ 极性最弱;构型 $5^{(1)}$ 的偶极矩最大(5.6387 D),这说明构型 $5^{(1)}$ 的极性最强.各构型的极性由大到小的顺序为 $5^{(1)} > 2^{(1)} > 3^{(3)} > 5^{(3)} > 1^{(3)} > 1^{(1)} > 2^{(3)} > 3^{(1)} > 4^{(3)} > 4^{(1)}$.

表 4 团簇 Mo_2S_4 各优化构型的偶极矩

D

构型	μ_x	μ_y	μ_z	μ_{total}
$1^{(3)}$	2.479 8	0.004 6	-3.178 4	4.031 3
$1^{(1)}$	-0.009 1	-3.498 7	0.042 0	3.499 0
$2^{(1)}$	-5.501 6	-0.249 0	-0.365 9	5.519 4
$3^{(1)}$	-0.007 5	0.004 0	-3.178 8	3.178 8
$4^{(1)}$	-0.367 9	0.009 1	-0.732 5	0.819 7
$2^{(3)}$	1.627 9	-0.812 9	-2.697 7	3.254 0
$3^{(3)}$	3.002 9	4.155 6	-1.124 8	5.249 0
$4^{(3)}$	-2.177 2	-0.006 2	-2.294 1	3.162 8
$5^{(3)}$	4.543 6	-0.894 5	0.571 9	4.666 0
$5^{(1)}$	5.638 6	0.001 1	0.014 1	5.638 7

3 结论

本文基于密度泛函理论,对已设计出的团簇 Mo_2S_4 初始构型进行全参数优化和频率计算,从微观角度对团簇 Mo_2S_4 的 10 种优化构型进行了成单电子数、磁矩、自旋布居数和偶极矩的计算分析,进而对团簇 Mo_2S_4 的磁学性质及极性有了深入的理解.分析得到了以下结论:

1) 关于优化构型,团簇 Mo_2S_4 在优化后的构型有平面六边形($4^{(1)}$)、五棱锥($4^{(3)}$ 、 $5^{(3)}$)、四棱双锥($1^{(1)}$ 、 $5^{(1)}$ 、 $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$)、带帽三角双锥($2^{(1)}$ 、 $3^{(3)}$)和三棱柱($3^{(1)}$).

2) 关于磁性,金属原子 Mo 对团簇 Mo_2S_4 的磁性起主要作用,在多数优化构型的 d 轨道中 α 电子是团簇磁性的主要贡献者;构型 $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$ 的 α 电子剩余较多,而构型 $3^{(3)}$ 、 $4^{(3)}$ 、 $5^{(3)}$ 的 α 电子、 β 电子均有部分剩余,自旋密度差均是在金属原子 Mo 上,这是否与团簇 Mo_2S_4 的反应活性有关需在进一步的实践实验中观测.

3) 关于偶极矩,团簇 Mo_2S_4 优化构型 $4^{(1)}$ 的极性最弱,构型 $5^{(1)}$ 的极性最强;各构型的极性由大到小顺序为 $5^{(1)} > 2^{(1)} > 3^{(3)} > 5^{(3)} > 1^{(3)} > 1^{(1)} > 2^{(3)} > 3^{(1)} > 4^{(3)} > 4^{(1)}$.

本文主要在理论上对微观团簇 Mo_2S_4 的磁学性质与偶极矩进行了分析,未在实验层面上对其进行

深入研究,分析结果为团簇 Mo_2S_4 应用于实际奠定了一定的理论基础,未来还需进行宏观实验来补充完善 Mo-S 体系的研究.

4 参考文献

- [1] 方志刚,王智瑶,郑新喜,等.团簇 Co_3NiB_2 极化率、偶极矩及态密度研究[J].贵州大学学报(自然科学版): 2021,38(5): 7-12,19.
- [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): 56-62.
- [3] SCHMIES H, BERGMANN A, HORNBERGER E, et al. Anisotropy of Pt nanoparticles on carbon-and oxide-support and their structural response to electrochemical oxidation probed by in situ techniques[J]. Physical Chemistry Chemical Physics 2020,22(39): 22260-22270.
- [4] YAN Bo, LI Xifei, XIAO Wei, et al. Design, synthesis, and application of metal sulfides for Li-S batteries: progress and prospects[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020,8(35): 17848-17882.
- [5] DASKALAKIS I, VAMVASAKIS I, PAPADAS I T, et al. Surface defect engineering of mesoporous Cu/ZnS nanocrystal-linked networks for improved visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. Inorganic Chemistry Frontiers 2020,7(23): 4687-4700.
- [6] KLEIN J, ENGSTFELD A K, BRIMAUD S, et al. Pt nanocluster size effects in the hydrogen evolution reaction:

- approaching the theoretical maximum activity [J]. Physical Chemistry Chemistry Physics, 2020, 22(34): 19059–19068.
- [7] SHI Yanmei, LI Mengyang, YU Yifu, et al. Recent advances in nanostructured transition metal phosphides: synthesis and energy-related applications [J]. Energy and Environmental Science, 2020, 13(12): 4564–4582.
- [8] DENG Linlin, YIN Dongguang, KHAING K K, et al. The facile boosting sunlight-driven photocatalytic performance of a metal-organic-framework through coupling with Ag_2S nanoparticles [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(29): 12568–12578.
- [9] LI Yu, CHEN Shubin, ZHANG Kejie, et al. Highly efficient and stable photocatalytic properties of CdS/FeS nanocomposites [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(34): 14695–14702.
- [10] VEGA-MAYORAL V, TIAN Ruiyuan, KELLY A G, et al. Solvent exfoliation stabilizes TiS_2 nanosheets against oxidation, facilitating lithium storage applications [J]. Nanoscale, 2019, 11(13): 6206–6216.
- [11] 方志刚, 许友, 王智瑶, 等. 基于量子化学的团簇 Co_4P 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.
- [12] LI Yanqiang, YIN Zehao, CUI Ming, et al. Interface engineering of transitional metal sulfide- MoS_2 heterostructure composites as effective electrocatalysts for water-splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(4): 2070–2092.
- [13] CHEAH A J, CHIU W S, KHIEW P S, et al. Facile synthesis of a Ag/MoS_2 nanocomposite photocatalyst for enhanced visible-light driven hydrogen gas evolution [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(8): 4133–4143.
- [14] LU Ke, GAO Siyuan, CHENG Yingwen, et al. A fast and stable Li metal anode incorporating an Mo_6S_8 artificial interphase with super Li-ion conductivity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 6038–6044.
- [15] ORIO M, PANTAZIS D A, NEESE F. Density functional theory [J]. Photosynthesis Research, 2009, 102(2/3): 443–453.
- [16] 郑新喜, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe_3Ni_3 电子性质 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2021, 38(5): 7–12, 19.
- [17] 毛智龙, 方志刚, 侯欠欠, 等. 团簇 Co_3FeP 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.
- [18] 吴庭慧, 方志刚, 王智瑶, 等. 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 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.
- [19] CHECK C E, FAUST T O, BAILEY J M, et al. Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for p-block elements [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(34): 8111–8116.
- [20] FANG Zhigang, HU Hongzhi, GUO Jingxue. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni_4P [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2006, 25(1): 7–16.

The Magnetic Properties and Dipole Moment of Cluster Mo_2S_4

FANG Zhigang, WU Tinghui, WANG Qian, LIU Li'e, SONG Jingli, WEI Daixia

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

Abstract: In order to analyze the magnetic properties and polarity of cluster Mo_2S_4 , the designed cluster Mo_2S_4 model is optimized at B3LYP/Lanl2dz level by using Gaussian09 program, and 10 optimized configurations are obtained. Since there is no single electron outside the nucleus of the singlet configuration, the magnetic properties of the triplet configuration are only discussed. The data of single electron number, magnetic moment, electron spin density difference diagram and dipole moment show that cluster Mo_2S_4 has good magnetic properties, and metal atom Mo plays a major role in the magnetism of cluster Mo_2S_4 . In the D orbit of most optimized configurations, α electrons are the main contributors to the magnetism of Mo_2S_4 clusters. Configurations $1^{(3)}$ and $2^{(3)}$ of cluster Mo_2S_4 α more electrons remain, while configurations $3^{(3)}$, $4^{(3)}$ and $5^{(3)}$ are α electronics and β electrons are partially surplus, and the spin density difference is on the metal atom Mo. The dipole moment of configuration $4^{(1)}$ is the smallest and its polarity is the weakest. Configuration $5^{(1)}$ has the largest dipole moment and the strongest polarity. The polarity of each configuration is $5^{(1)} > 2^{(1)} > 3^{(3)} > 5^{(3)} > 1^{(3)} > 1^{(1)} > 2^{(3)} > 3^{(1)} > 4^{(3)} > 4^{(1)}$.

Key words: quantum chemistry; cluster Mo_2S_4 ; magnetic properties; density functional theory; dipole moment

(责任编辑: 刘显亮)