

文章编号: 1000-5862(2019)02-0160-07

团簇 Ni_3CoP 电子性质与磁性研究

李历红, 方志刚*, 赵振宁, 秦 渝

(辽宁科技大学化学工程学院 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 设计团簇 Ni_3CoP 模型对非晶态合金 Ni-Co-P 进行局域结构的模拟, 基于密度泛函理论(DFT)并在 B3LYP/Lan12dz 水平下运用 Gaussian 09 程序对其进行结构优化以及有关电子性质与磁性的计算, 对所得到的理论数据进行分析. 结果表明: 团簇 Ni_3CoP 费米能级左侧的最高峰由 Ni-d、Co-d、P-p 共振产生, 形成了 d-d-p 杂化的成键轨道, 并主要由 Ni-d 轨道贡献; 对于团簇 Ni_3CoP 内部的电子转移, 以 P 原子提供电子的能力最强, Co 原子次之, Ni 原子则整体以接受电子为主. 团簇 Ni_3CoP 3 重态下的构型具有磁性, 且 Ni 原子磁矩对团簇总磁矩的贡献较大. 分析 d 轨道的电子自旋态密度图, 发现其对称性最不好, 这说明其上的成单电子最多, 是团簇磁性的主要来源. 同时, 研究还发现 p 轨道对团簇磁性的贡献同样不可忽略.

关键词: 团簇 Ni_3CoP ; 电子性质; 磁性; 态密度; 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.issn1000-5862.2019.02.08

0 引言

作为一种新型功能材料, 非晶态合金以它独特的微观结构以及优良的宏观性质得到了国内外科研人员的关注^[1-2]. 其中由过渡金属元素 Ni、Co 掺杂非金属元素 P 组成的非晶态合金 Ni-Co-P 体系因其在多方面的应用前景成为当下的研究热点, 如非晶态合金 Ni-Co-P 具有良好的抗腐蚀耐磨损性^[3-6], 可用于制作薄膜覆盖在需要保护的材料表面; 作为良好的析氢催化剂, 非晶态合金 Ni-Co-P 在催化水及硼氢化物析氢方面性能优异^[7-12]. 此外, 作为良好的磁性材料^[13-16], 非晶态合金 Ni-Co-P 还可用作抗电磁干扰的屏蔽织物^[17]. 然而, 不同于传统金属材料内部有序排列的晶体结构, 非晶态合金内部长程无序、短程有序且处于热力学亚稳态的特点使得仅通过传统的实验手段对其性能进行系统的研究有着很大的局限性. 为此, 本文依据文献[6]中相关的原子比例, 设计团簇 Ni_3CoP 模型, 进而从理论计算的角度对非晶态合金 Ni-Co-P 进行微观性质的探究, 以期发掘出有价值的信息, 为非晶态合金 Ni-Co-P 的深入研究提供理论支撑.

1 计算模型和方法

1.1 理论模型

依据拓扑学原理^[18]对团簇 Ni_3CoP 的初始构型进行空间结构的设计, 如四棱锥型、三角双锥型、平面五边形等, 共 10 种初始构型.

1.2 计算方法

基于密度泛函理论(DFT)^[19]将设计好的构型在单、3 重态下用 Gaussian 09 程序进行优化和量子化学计算. 采用的计算水平为 B3LYP/Lan12dz, 其中, 对金属原子 Ni、Co 采用 P. J. Hay 等^[20]的 18-eECP 双 ξ 从头计算基组, 对 P 原子采用 Dunning/Huzinaga 双 ξ 基组并加极化函数 $\xi_{p,d} = 0.55$ ^[21]; 对各优化构型进行的态密度计算采用 Multiwfn 程序完成^[22].

2 结果与讨论

2.1 优化构型及其稳定性

将团簇 Ni_3CoP 的初始构型进行全参数优化后,

收稿日期: 2018-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(51634004), 国家级大学生创新创业训练计划(201710146000277, 201810146002, 201810146003) 和辽宁省大学生创新创业训练计划(201810146045, 201810146046, 201810146047) 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: lfnzg@163.com

排除含虚频的不稳定构型, 共得到了 9 种稳定的优化构型. 在前期工作中, 对这些构型之间的异构化转化进行了研究并最终确定了 4 种可共存的稳定构型, 其中 3 重态构型有 3 种, 单重态构型仅 1 种. 以

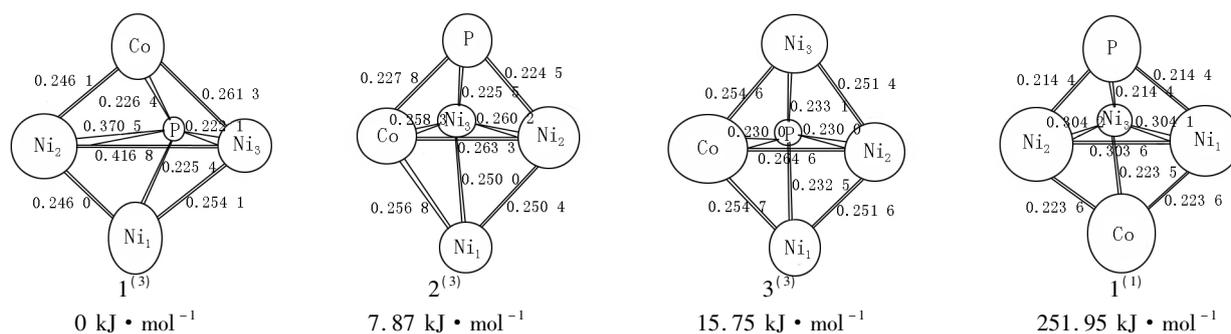


图 1 团簇 Ni_3CoP 优化构型图

图 1 中 4 个优化构型皆为三角双锥型, 结构差异在于不同构型中原子间的相对位置不同, 为了表示区别, 已在图 1 中进行了相应键长的标注(单位 nm). 从能量角度来看, 构型稳定性的次序为 $1^{(3)} > 2^{(3)} > 3^{(3)} > 1^{(1)}$, 3 重态构型的热力学稳定性远好于单重态构型, 这说明自旋多重度对构型存在的稳定状态有一定的影响.

2.2 团簇 Ni_3CoP 的态密度分析

20 世纪 20 年代末, R. S. Mulliken 等提出了分子轨道理论, 建立了分子的离域电子模型. 分子轨道理论认为, 分子中的电子运动并不仅仅局限于某个原子轨道, 电子会在由原子轨道通过线性组合形成的分子轨道上运动进而在原子间成键. 通过分析团簇 Ni_3CoP 的态密度以及分波态密度便能清晰地展现各构型的成键情况、各分子轨道的构成以及电子的分布情况如图 2 所示(虚线代表费米能级 E_F). 从图 2 可直观地看到, 在各构型的态密度图中, 不论是总态密度还是分波态密度, 都有若干个呈火山状的峰, 其峰值代表的是该能量区间内能带的分布情况. 特殊之处在于: 各构型总态密度图的最高峰均以费米能级为界, 分居其左右两侧(图 2 中 A、B 标识处). 费米能级左侧的态密度分布代表着相应分子轨道上是有电子占据的, 而右侧则是无电子占据的轨道. 结合前线轨道理论^[23], 费米能级左侧最具代表性的分子轨道应为能量最高的被占轨道 HOMO, 右侧则是能量最低的未占轨道 LUMO. 由于前线轨道往往对体系的性质有着较为重要的影响, 因此, 此处仅讨论费米能级 ($E_F = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$) 附近的成键与电子分布情况. 对于费米能级左侧的区域, 电子在此处出现的概率较大, 不同的原子轨道经过杂化后便会重叠成键. 综合分析各构型总态密度图

能量最低的构型为参考态设其能量为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 按相对能量由低到高将这 4 种构型进行排列(见图 1(括号内数字代表自旋多重度)).

中费米能级左侧的最高峰, 发现 Ni-d、Co-d、P-p 轨道在此处共振明显, 尤以 Ni-d 在此处的峰值最大, Co-d 次之, P-p 轨道则贡献较小, 这说明金属 Ni、Co 原子的 d 轨道掺杂非金属 P 原子的 p 轨道在此处产生 d-d-p 强杂化并形成了成键轨道, 且该轨道主要由 Ni-d 轨道贡献. 此外, 各构型总态密度图的最左端还有一个稍微凸起的小峰, 仅有 P-s 轨道对此处的电子态有贡献, 没有成键作用. 各构型费米能级右侧的最高峰相对于左侧来说能量跨度增大了, 除构型 $1^{(1)}$ 、 $2^{(3)}$ 、 $3^{(3)}$ 的 Co-d 轨道以及构型 $1^{(3)}$ 的 Ni-d 轨道有少量贡献外, 各原子的 p 轨道对右侧最高峰的形成起主导作用且以金属元素 Ni、Co 的 p 轨道为主. 虽然 P 的 p 轨道对费米能级左右两侧最高峰的贡献均比较小, 但其态密度分布较之于 Ni、Co 原子而言却更加平缓, 这说明 P 原子 p 轨道上的电子离域性更强, 易参与成键.

2.3 团簇 Ni_3CoP 的电子性质

2.3.1 原子间的电子转移

团簇 Ni_3CoP 因内部 Ni、Co、P 原子间存在着电子转移使得其不同的优化构型具有了各自特殊的电子结构. 为探究团簇 Ni_3CoP 体系内部电子的流动性, 计算出各原子的带电量, 结果见表 1. 整个团簇本身是呈电中性的, 所带静电荷数为 0, 但由于各原子间存在着电子转移, 从而导致原子带上电荷并且正负、大小有所不同. 从表 1 可知, 唯一的 1 个单重态构型 $1^{(1)}$ 中 Co 原子与 P 原子带正电, 而 3 个 Ni 原子都带负电, 这说明构型 $1^{(1)}$ 中 Co 原子与 P 原子的部分电子都流向了 Ni 原子, 使得 Ni 原子周围的电子云密度增加. 对于 3 重态构型而言, P 原子均带正电说明 P 原子提供电子的能力较强. 除构型 $3^{(3)}$ 中的 Co 原子带有少量负电荷 (-0.015) 外, 其余 3 重态构型中的 Co 原子则

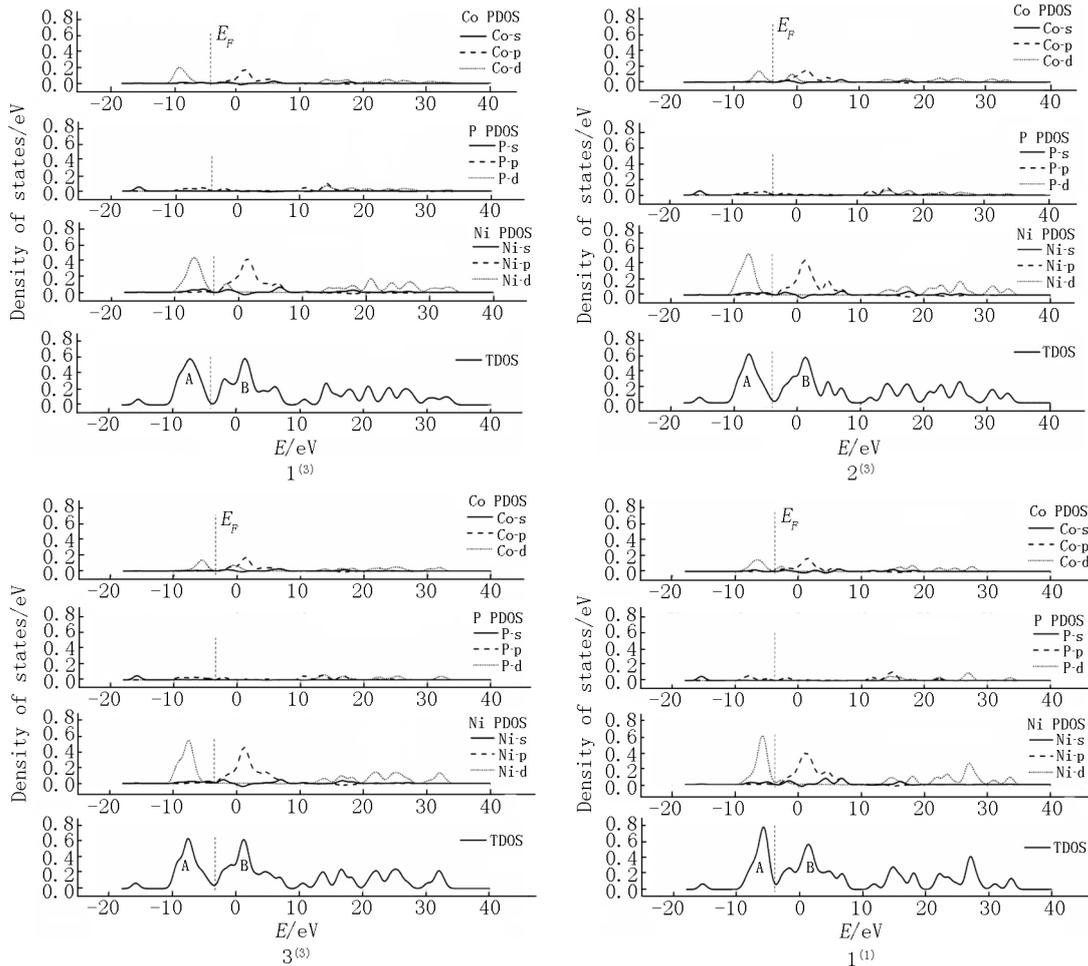
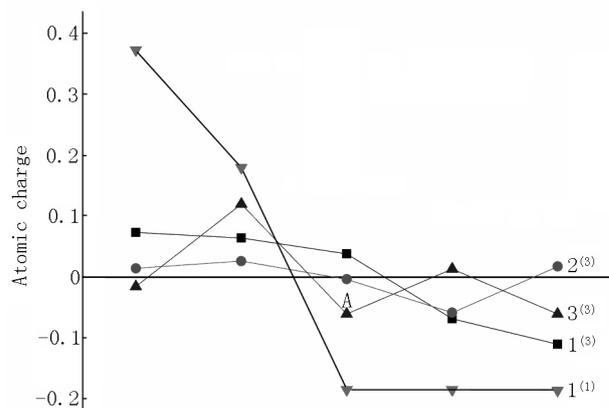


图2 团簇 Ni₃CoP 各优化构型的总态密度图和分波态密度图

仍因有电子流出而带正电荷. 不同于单重态构型 1⁽¹⁾ 中 3 个 Ni 原子都作为电子的接受体, 3 重态下的 3 个优化构型中均有 1 个 Ni 原子带正电, 这说明其给出了电子. 构型 1⁽³⁾ 中的电子转移方向是 Co/P/Ni₁→Ni₂/Ni₃, 构型 2⁽³⁾ 中的电子则以 Co/P/Ni₃→Ni₁/Ni₂ 的途径流动. 构型 3⁽³⁾ 不同于构型 1⁽³⁾、2⁽³⁾ 之处在于其 Co 原子接受了电子而带上了负电, 电子由 P 原子与 Ni₂ 原子流出, 分别流入 Co、Ni₁、Ni₃ 原子. 整体看来, 3 重态构型内部的电子转移情况比单重态构型要复杂些. 对于 P 原子而言, 无论构型的重态如何, 其都是给出了电子而带正电荷的, 这说明团簇 Ni₃CoP 中的 P 原子是较强的电子供体. 除构型 3⁽³⁾ 中的 Co 原子接受电子外, 其余所有构型内的 Co 提供电子的能力同样不可忽略. Ni 原子整体来看则以接受电子为主 (∑ Ni 均为负). 此外, 不同构型内电子转移程度的大小同样有所差别, 因此依据表 1 中的数据作出图 3 以便更加清晰地作出比较. 由构型内不同原子所带电荷量的差异大小可知团簇 Ni₃CoP 不同优化构型内电子转移程度的大小为 1⁽¹⁾ > 3⁽³⁾ > 1⁽³⁾ > 2⁽³⁾.

表 1 团簇 Ni₃CoP 各优化构型原子的带电量

原子带电量	1 ⁽³⁾	2 ⁽³⁾	3 ⁽³⁾	1 ⁽¹⁾
Co	0.074	0.015	-0.015	0.375
P	0.065	0.027	0.121	0.181
Ni ₁	0.039	-0.003	-0.060	-0.185
Ni ₂	-0.068	-0.058	0.014	-0.185
Ni ₃	-0.110	0.018	-0.060	-0.186
∑ Ni	-0.139	-0.043	-0.106	-0.556



从左到右的5个点分别代表Co、P、Ni₁、Ni₂、Ni₃.

图3 团簇 Ni₃CoP 各优化构型原子的带电量

2.3.2 团簇 Ni₃CoP 各优化构型的 Mulliken 布居分

析 对团簇 Ni₃CoP 各优化构型内不同原子的相应原子轨道进行 Mulliken 布居分析能够将体系内的电子流动更加细致入微地展现出来,表 2 为 Co、Ni、P 各原子轨道布居数的变化量(其中 Ni 的布居数变化量取 3 个 Ni 原子的平均值).所谓布居数的变化量,是指较之于单个原子自身的轨道电子排布,各原子处于团簇体系内时其在相应原子轨道上的电子分布情况的变化,其中正值代表电子数增多即有电子流入,负值代表电子数减少即有电子流出.从表 2 可见,整体说来,不论是单重态构型还是 3 重态构型,金属 Co、Ni 原子的 4s 轨道失电子而 3d、4p 轨道得电子,且 3d 轨道电子流入的程度更大;而对于非金属原子 P,其 3s 轨道失去的电子数远大于 P-3d、

P-3p 轨道所得的电子数,这说明 P 原子较容易失去电子.上述分析结果表明团簇 Ni₃CoP 以 s 轨道给电子,p、d 轨道接受电子为各轨道布居数发生变化的来源.对于单重态构型 1⁽¹⁾,不论是从 Co-4s、Ni-4s 轨道给电子的角度还是从 P-3s 轨道给电子的角度来看,其布居数变化量的绝对值均大于其他 3 重态构型,这说明了构型 1⁽¹⁾ 体系内优良的电子流动性.此外,较为特殊的发现在于,不同于一般团簇体系内的非金属元素通常仅在 s、p 轨道上有电子的流动从而带来布居数的变化,团簇 Ni₃CoP 内 P 原子的 3d 轨道也有少量的电子流入,布居数变化量为 0.046 ~ 0.078,这在一定程度上增加了团簇 Ni₃CoP 体系电子结构的复杂性.

表 2 团簇 Ni₃CoP 优化构型各类原子轨道 Mulliken 布居数变化量的平均值

构型	Co-3d	Co-4s	Co-4p	P-3s	P-3p	P-3d	Ni-3d	Ni-4s	Ni-4p
1 ⁽³⁾	0.739	-1.223	0.427	-0.204	0.091	0.048	0.884	-1.082	0.262
2 ⁽³⁾	0.870	-1.206	0.337	-0.220	0.129	0.046	0.855	-1.102	0.277
3 ⁽³⁾	0.940	-1.229	0.323	-0.220	0.048	0.052	0.878	-1.120	0.295
1 ⁽¹⁾	0.940	-1.444	0.151	-0.269	0.010	0.078	1.104	-1.153	0.255

2.4 团簇 Ni₃CoP 的磁学性质

2.4.1 原子轨道的成单电子数 原子核外未配对的成单电子在自旋时会产生固有磁矩,因此,研究各原子不同轨道上的电子成单情况对分析团簇 Ni₃CoP 的磁学性质来说显得尤为重要.根据自旋多重度的定义,单重态构型无成单电子而 3 重态构型则有 2 个成单电子,故团簇 Ni₃CoP 的优化构型中仅 3 重态下的 3 个构型可以展现出磁性,现将它们 s、p、d 轨道上的成单电子数列表 3 中.对于成单电子,因自旋方向的分立可划分为自旋向上的 α 电子(用正值表示)和自旋向下的 β 电子(用负值表示).表 3 中数据全为正值说明构型 1⁽³⁾、2⁽³⁾、3⁽³⁾ 的 s、p、d 轨道均净剩了自旋向上的 α 电子.通过比较表 3 中数值的大小,可发现这 3 个构型 d 轨道上的成单电子相较于 s、p 轨道来说最多,说明团簇 Ni₃CoP 3 重态构型磁性的主要贡献者是 d 轨道;其次是 p 轨道,s 壳层通常都会被成对的电子占据,此处计算值表明其上也有一定量的成单电子,这可能是由团簇 Ni₃CoP 中不同原子间存在着电子流动造成的.

表 3 团簇 Ni₃CoP 3 重态优化构型 s、p、d 轨道成单电子数

构型	s	p	d
1 ⁽³⁾	0.231	0.347	1.422
2 ⁽³⁾	0.281	0.577	1.142
3 ⁽³⁾	0.335	0.462	1.203

2.4.2 团簇 Ni₃CoP 不同原子的磁矩 由前面的分析可知,团簇 Ni₃CoP 的磁性由 2 个自旋向上的 α 成

单电子提供,则其磁矩(单位 μ_B)为正;同时,这也是 Ni、Co、P 原子经过自身固有磁矩之间的相互影响与综合之后呈现出的最终结果.为进一步展现团簇 Ni₃CoP 中不同原子对其磁性贡献的分布,作出图 4 对不同 3 重态构型中 Ni、Co、P 原子的磁矩进行分析比较,从图 4 可清晰地看出不同原子磁矩的正负

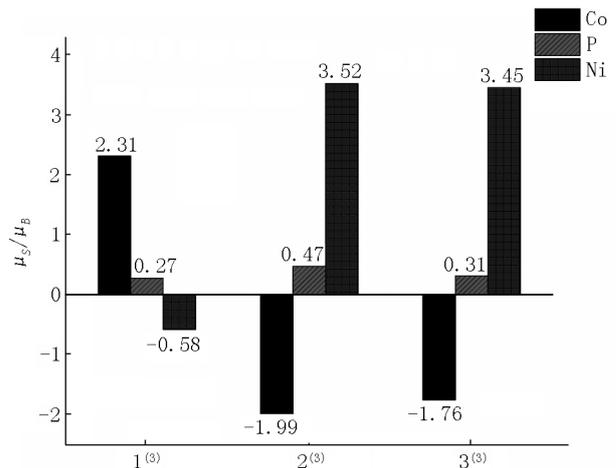


图 4 团簇 Ni₃CoP 3 重态优化构型各原子的磁矩

与大小.每个 3 重态优化构型中 Ni、Co、P 3 种原子的磁矩均有正有负,但由于团簇 Ni₃CoP 的整体磁矩为正,这意味着若某原子的磁矩为负,则该原子在团簇中将产生削弱磁性的影响.对于非金属元素 P,其原子磁矩在 3 重态构型中均为正,说明 P 的掺杂并未降低团簇 Ni₃CoP 的磁性,这与徐诗浩等^[24]提出的“非金属元素的掺杂降低了其所研究团簇的磁性”有所不同.构型 2⁽³⁾、3⁽³⁾ 的磁矩分布十分相似,

Ni、P 原子磁矩均为正,而 Co 原子磁矩为负,且 Ni 原子磁矩值较大(分别为 $3.52 \mu_B$ 和 $3.45 \mu_B$),这说明 Ni 原子对构型 $2^{(3)}$ 、 $3^{(3)}$ 的磁性起主要贡献. 构型 $1^{(3)}$ 中 Ni 原子与 Co 原子对团簇磁性的影响则与前 2 者不同,其 Ni 原子磁矩为 $-0.58 \mu_B$,而 Co 原子磁矩为 $2.31 \mu_B$,这表明 Co 原子对构型 $1^{(1)}$ 的磁性有着较为关键的贡献. 此外,分析比较这 3 种 3 重态构型中原子磁矩绝对值的大小,发现原子磁矩的

分布范围在构型 $2^{(3)}$ 中较大,在构型 $1^{(3)}$ 中较小. 综上所述,相同的原子在不同的构型中会对团簇的磁性产生不同的影响.

2.4.3 团簇 Ni_3CoP 的自旋态密度图 为了更加直观地表现各个轨道对团簇 Ni_3CoP 磁性的贡献情况,作出如图 5 所示的轨道电子自旋态密度图(以有磁性的 3 个 3 重态构型为研究对象). 自旋态密度图中的实线与虚线分别代表自旋向上的 α 电子与自旋

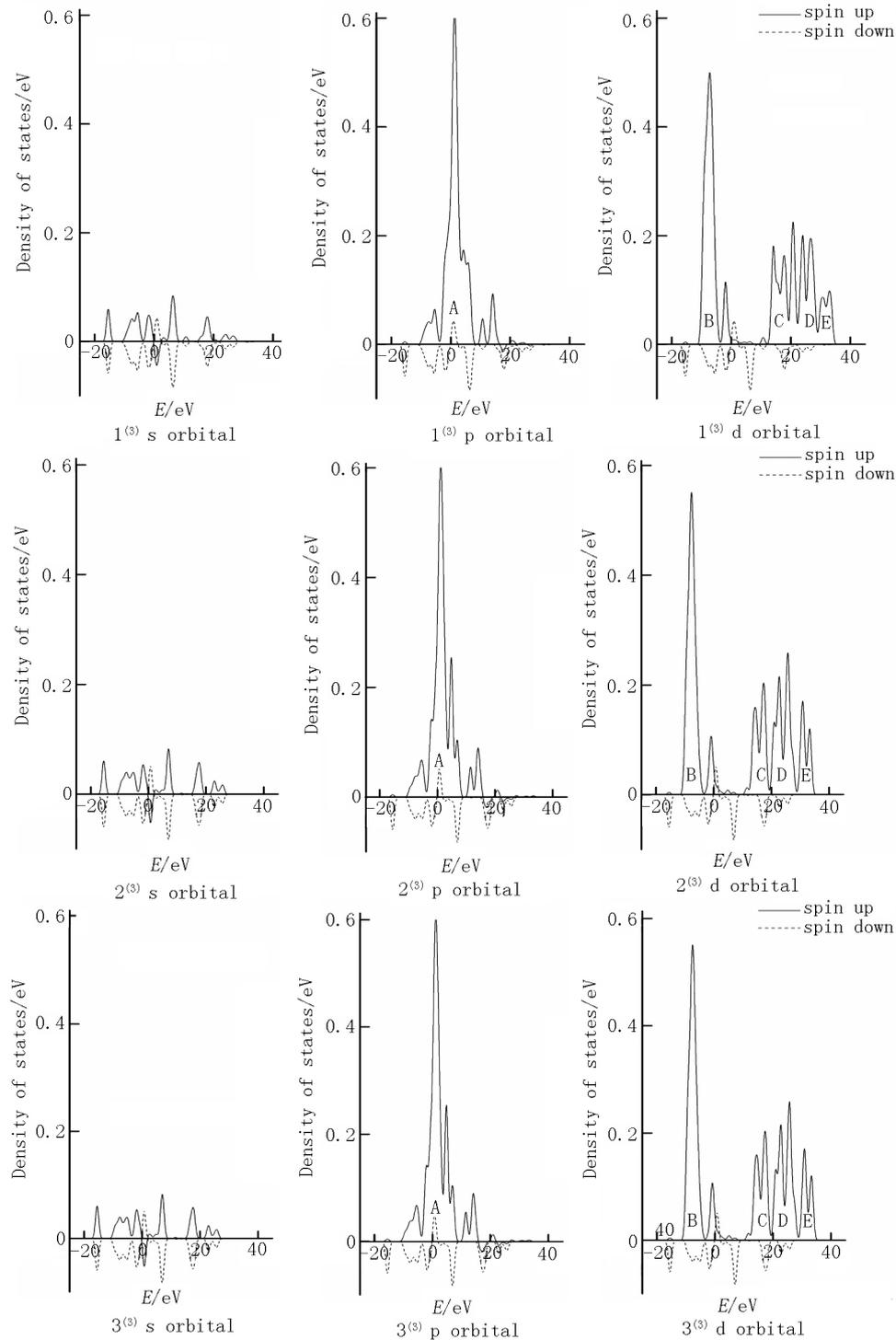


图 5 团簇 Ni_3CoP 3 重态优化构型 s、p、d 轨道的自旋态密度图

向下的 β 电子在不同能量范围内的分布. 磁性是由未配对的电子即净剩的 α 电子或净剩的 β 电子提供的. 虚、实 2 条态密度曲线对能量的积分之和即是该轨道的成单电子数(自旋向下电子的态密度曲线对能量的积分为负值), 具体数值与表 3 相对应. 2 条态密度曲线的对称性越好, 它们对能量的积分值就越趋向于大小相等、符号相反, 则该轨道上的成单电子数越少. 从图 5 可看到, 团簇 Ni_3CoP 3 重态构型 s 轨道的自旋态密度图关于横轴呈现出很好的对称性, 这表明 s 轨道上净剩的成单电子较少, 其对团簇的磁性贡献不大; p 轨道与 d 轨道上电子的自旋态密度曲线则有明显的不对称性(图 5 中大写英语字母标示处为对称性极不好的态密度峰). α 电子态密度曲线对能量的积分值明显大于相应 β 电子态密度曲线对能量积分值的绝对值, 最终的结果则为净剩自旋向上的 α 电子使得团簇 Ni_3CoP 具有了磁性. d 轨道电子自旋态密度曲线的不对称性在大于 p 轨道的同时其峰值分布也比 p 轨道更为复杂, 这表明 d 轨道上的成单电子较多, 即团簇 Ni_3CoP 的 d 轨道是其磁性的主要贡献者. 通过比较各 3 重态构型不同轨道上 α 电子的自旋态密度图后发现, 其最高峰均出现在 p 轨道电子的自旋态密度图中, 这说明 p 轨道对团簇磁性的影响同样不可忽略. 通常来说, s、p 轨道往往为成对电子所占据从而对体系磁性的贡献十分有限, 但对于团簇 Ni_3CoP 而言, 通过对它进行轨道布居数变化量的分析(本文 2.3.2 部分)发现其 p 轨道展现出了一定的接受电子的能力, 这可能是导致 p 轨道成单电子数有所增加从而对团簇 Ni_3CoP 的磁性产生了较大贡献的原因. 此外, 比较构型 2⁽³⁾ 与 3⁽³⁾ 的自旋态密度图后发现它们各个峰的形状与分布都十分相似, 仅峰值存在着一定的差异, 且构型 2⁽³⁾ 和 3⁽³⁾ 的原子磁矩分布同样相类似, 说明构型 2⁽³⁾ 与 3⁽³⁾ 的磁学性质较为接近.

3 结论

对团簇 Ni_3CoP 的电子性质与磁学性质进行理论研究, 得到的主要结论如下:

1) 在电子性质方面, 团簇 Ni_3CoP 费米能级左侧最高峰处 Ni-d、Co-d、P-p 轨道共振明显, 形成 d-d-p 杂化的成键轨道且主要由 Ni-d 轨道贡献; 团簇 Ni_3CoP 各优化构型内部电子转移程度的大小为 $1^{(1)} > 3^{(3)} > 1^{(3)} > 2^{(3)}$, 且 P 原子是较强的电子供体, Co 原子次之, 而 Ni 原子整体以接受电子为主; 团簇

Ni_3CoP 的 s 轨道流出电子, p、d 轨道流入电子导致其不同轨道的布居数发生变化;

2) 在磁学性质方面, Ni 原子的磁矩对团簇 Ni_3CoP 的总磁矩贡献较大; d 轨道电子自旋态密度图的不对称性最明显, 其上的成单电子最多, 这说明团簇 Ni_3CoP 的磁性主要来源于 d 轨道, 此外, p 轨道电子自旋态密度图的对称性也不好, 这表明其上的成单电子对团簇 Ni_3CoP 磁性的贡献同样不可忽略.

4 参考文献

- [1] Tan Changlong, Zhu Jiachen, Wang Zhenhua, et al. The crystallization kinetics of Co doping on Ni-Mn-Sn magnetic shape memory alloy thin films [J]. RSC Advances, 2018, 8(45): 25819-25828.
- [2] Zhang Yangchuan, Wang Pengpeng, Bu Wengang, et al. Improved hydrogen storage kinetics of nanocrystalline and amorphous Ce-Mg-Ni-based CeMg 12-type alloys synthesized by mechanical milling [J]. RSC Advances, 2018, 8(41): 23353-23363.
- [3] Kang Min, Zhang Yin, Li Hengzheng. Study on the performances of Ni-Co-P/BN(h) nanocomposite coatings made by jet electrodeposition [J]. Procedia CIRP, 2018, 68: 221-226.
- [4] Li Baosong, Zhang Weiwei. Electrochemical deposition of Ni-Co/SiC nanocomposite coatings for marine environment [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(8): 7017-7030.
- [5] Sharma S, Sharma S, Sharma A, et al. Co-deposition of synthesized ZnO nanoparticles into Ni-P matrix using electroless technique and their corrosion study [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(10): 4383-4393.
- [6] Sathishkumar A, Kumar M A, Prabu D V, et al. Investigation of wear behaviour properties of electroless Ni-Co-P ternary alloy coating [J]. International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology, 2017, 3(1): 16-22.
- [7] Feng Yi, Yu Xinyao, Paik U. Nickel cobalt phosphides quasi-hollow nanocubes as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution in alkaline solution [J]. Chemical Communications, 2016, 52(8): 1633-1636.
- [8] Li Junzhi, Wei Guodong, Zhu Yukun, et al. Hierarchical NiCoP nanocone arrays supported on Ni foam as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(28): 14828-837.
- [9] Hou Chunchao, Li Qiang, Wang Chuanjun, et al. Ternary

- Ni-Co-P nanoparticles as noble-metal-free catalysts to boost the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane [J]. *Energy and Environmental Science*, 2017, 10(8): 1770-1776.
- [10] Hu Enlai, Feng Yafei, Nai Jianwei, et al. Construction of hierarchical Ni-Co-P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting [J]. *Energy and Environmental Science* 2018, 11(4): 872-880.
- [11] Qin Zhixiao, Chen Yubin, Huang Zhenxiong, et al. A bi-functional NiCoP-based core/shell cocatalyst to promote separate photocatalytic hydrogen and oxygen generation over graphitic carbon nitride [J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5(36): 19025-19035.
- [12] Pan Yuan, Chen Yinjuan, Lin Yan, et al. Cobalt nickel phosphide nanoparticles decorated carbon nanotubes as advanced hybrid catalysts for hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4(38): 14675-14686.
- [13] Yuan Jing, Wang Jihui, Gao Yun, et al. Preparation and magnetic properties of Ni-Co-P-Ce coating by electroless plating on silicon substrate [J]. *Thin Solid Films*, 2017, 632: 1-9.
- [14] El-Sayed A H, Hemeda O M, Tawfik A, et al. Superior values of the initial permeability for electrodeposited Ni-Co-P-BaFe₁₂O₁₉ composite films [J]. *Phase Transitions*, 2017, 90(4): 325-334.
- [15] Gao Yun, Wang Jihui, Yuan Jing, et al. Preparation and magnetic properties of Ni-P-La coating by electroless plating on silicon substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2016(364): 740-746.
- [16] Wu Chun, Wang Kai, Li Donggang, et al. Tuning microstructure and magnetic properties of electrodeposited CoNiP films by high magnetic field annealing [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2016, 416: 61-65.
- [17] Bi Siyi, Zhao Hang, Hou Lei, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding effects of Cobalt-Nickel polyalloy coated fabrics with assistance of rare earth elements [J]. *Fibers and Polymers* 2018, 19(5): 1084-1093.
- [18] Yu Xuegang. Hyperbolic multi-topology and the basic principle in quantum mechanics [J]. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 1999, 9(1): 109-118.
- [19] Beck A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [20] Hay P J, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 299-310.
- [21] Fang Zhigang, Hu Hongzhi, Guo Jingxue. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni₄P [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry* 2006, 25(1): 7-16.
- [22] Lu Tian, Chen Feiwu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry* 2012, 33(5): 580-592.
- [23] Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(10): 1653-1653.
- [24] 徐诗浩, 方志刚, 韩建铭, 等. 团簇 V₃B₂ 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.

The Study on the Electronic and Magnetic Properties of Cluster Ni₃CoP

LI Lihong, FANG Zhigang*, ZHAO Zhenning, QIN Yu

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

Abstract: Cluster Ni₃CoP is designed to simulate the partial structure of amorphous alloy Ni-Co-P. The cluster's structure is optimized under B3LYP/Lanl2dz level based on the Density Functional Theory and some data about its electronic and magnetic properties are obtained in the Gaussian09 program. By analyzing all these theoretical data, the results follow that the peak on the left of E_F is formed by the resonance of Ni-d, Co-d, P-p, which leads to the formation of a d-d-p hybridization bonding orbital and it mainly consists of Ni-d. As for the electronic transfer inside cluster Ni₃CoP, P shows the best ability to provide electrons compared with Co, but Ni tends to accept electrons. Configurations in triplet are magnetic and the total magnetic moment is mainly originated from Ni. Density of state of d orbital shows that its worst symmetry symbolizes massive unpaired electrons in it so d orbital contributes the most to cluster Ni₃CoP's magnetism. Simultaneously, p orbital's contribution to the cluster's magnetism can not be overlooked either.

Key words: cluster Ni₃CoP; electronic properties; magnetic properties; density of states; Density Functional Theory

(责任编辑: 刘显亮)