

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.

MAO Zhilong, FANG Zhigang, HOU Qianqian, et al. The predictive analysis of cluster Co_3FeP spectra [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2022, 46(1): 81-86.

文章编号:1000-5862(2022)01-0081-06

团簇 Co_3FeP 光谱的预测分析

毛智龙,方志刚*,侯欠欠,王倩,许友,宋静丽

(辽宁科技大学化学工程学院,辽宁鞍山 114051)

摘要:为了对团簇 Co_3FeP 的光谱进行预测分析,采用密度泛函理论在 B3LYP/def2-tzvp 的量化水平下,对团簇 Co_3FeP 进行理论研究,获得4种优化构型.从红外光谱图、拉曼光谱图、偶极矩和极化率4个方面对其结构及相关规律进行了深入研究和预测,得出如下研究结论:所有构型均为 C_1 对称,构型1⁽³⁾的能量最低;构型的拉曼活性和红外活性均受其自旋多重度和几何形态的影响;构型1⁽¹⁾和2⁽¹⁾在红外光谱图和拉曼光谱图中的分布趋势相似;相比于单重态构型而言,构型1⁽³⁾在红外光谱图和拉曼光谱图中的最高峰和次高峰分别发生了蓝移和红移.

关键词:团簇 Co_3FeP ;密度泛函理论;红外光谱;拉曼光谱

中图分类号:O 641.12 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.01.11

0 引言

随着科技的发展,各种新型材料不断涌现,其中过渡金属磷化物(Transition-metal phosphides, TMPs)作为一种用途广泛、性能优异的材料逐渐被研究人员关注.在过渡金属磷化物中,非晶态合金 Co-Fe-P 3元体系由于具有优异的催化性能^[1-3]和磁学性能^[4]等因而脱颖而出.

在催化水解领域中,研究人员为满足不同需求,制造出不同结构类型的 Co-Fe-P 催化剂,并在实验中发现 Co-Fe-P 的催化性能不仅与贵金属催化剂非常相近^[5],而且在某些特定环境的应用中比贵金属催化剂表现出更为优异的催化效果^[6-7]. Zhang Wenqian 等^[8]发现由于次磷酸钠诱导的部分磷化可以大大降低纳米片的厚度,促进材料的多晶性质,使更多的活性位点暴露出来,使电子传输更快,所以通过水热法和磷化法相结合制备的超薄无定形 CoFeP

纳米片具有优异的催化性能^[9];同时, Zhang Wenxiu 等^[10]认为: CoFeP 具有优异的催化性能的原因是其多孔的特性和 π 电子在 Fe 和 Co 阳离子间的重新分布; Zhao Changhao 等^[11]通过对制备的 CoFeP/NC 进行研究发现:该材料具有优异的催化活性的主要原因是 CoFeP 纳米球和碳网络的强协同作用不仅可以使电解质和催化剂之间更好地接触,提供大量可用的活性位点,还可以形成一个网络,以提高其耐用性和导电性.此外, S. M. El-Refaei 等^[12]研究发现,在不同的 pH 值下 CoFeP 均具有较高的催化活性.在催化莠去津(atrazine, ATZ)降解中, Zhu Jinglin 等^[13]发现 CoFeP 具有较高的催化活性、重复使用性和稳定性,能够活化 PMS(peroxymonosulfate, 过一硫酸盐)去除水中的 ATZ.

除了在催化剂材料领域中的应用外,在磁性材料领域的应用中,研究人员发现非晶态合金 Co-Fe-P 的多孔中空结构对施加的磁场很敏感^[14],并且在室温下具有超顺磁性^[15];在电极材料领域的应用中,

收稿日期:2021-10-08

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(202010146009, 202010146016, 202110146027)和辽宁省大学生创新创业训练计划(202110146030, 202110146056, 202110146052, 202110146055, 202110146040, 2021101460495)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:lnfzg@163.com

Zhang Chaoqi 等^[16]通过对管状 CoFeP@CN 进行研究后发现:异质结构内电子分布的改变使其在充电/放电过程(包括 LiPS 相变和 Li_2S 沉积/溶解)中降低了能垒,从而减小多硫化锂的穿梭效应和高能垒对锂硫电池性能的损害。

基于上述内容不难发现, Co-Fe-P 是一种优异的新型材料. 因此, 在相关研究的基础上, 对其展开深入研究是十分必要的. 现有的研究大多数是宏观实验研究, 相关光谱的实验研究鲜见文献报道. 因此, 本文在 B3LYP/def2-tzvp 的量子化学水平下, 以 $\text{Co}_3\text{FeP}^{[17]}$ 为局域模型, 对 Co-Fe-P 体系的红外光谱和拉曼光谱进行了研究和预测, 以期探明其结构特征和规律, 为后续实验提供理论参考.

1 模型与计算方法

1.1 模型设计

以文献^[17]中 $\text{Co}_{0.61}\text{Fe}_{0.21}\text{P}_{0.16}$ 为基础比例模型, 为方便后续数据处理及计算将其简化为 Co_3FeP , 并利用拓扑学原理^[18-19]得到团簇的初始构型.

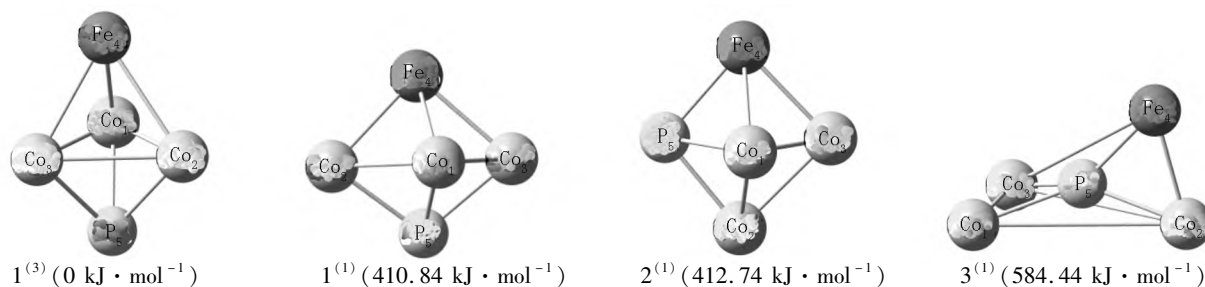


图1 团簇 Co_3FeP 优化构型图

2.2 红外光谱

2.2.1 红外光谱图 在物质产生红外活性时需满足如下条件:(i)被吸收的辐射光子具有的能量与在发生振动跃迁时所需的能量相等;(ii)辐射与物质之间有耦合作用,即分子的偶极矩发生改变. 由 n 个原子构成的分子在产生红外活性后, 直线型分子有 $3n-5$ 种振动形式, 而非直线型分子有 $3n-6$ 种振动形式. 据此可得, 团簇 Co_3FeP 的分子振动形式在理论上应有 9 种. 将所有优化构型的红外光谱计算数据拟合为一条连续的曲线, 结果如图 2 所示.

由图 2 及相关计算数据可知: 构型 $1^{(1)}$ 有 7 个振动峰, 呈现出两侧大、中间小的趋势, 其中最高峰的波数为 453.59 cm^{-1} , 振动形式为 $\text{Co}_1-\text{Co}_2-\text{P}_5$ 键和 $\text{Co}_2-\text{Fe}_4-\text{Co}_3$ 键的面内剪式振动, 次高峰的

1.2 计算方法

利用密度泛函理论^[20-21]中 B3LYP 杂化^[22-23]和 def2-tzvp 基组对所有初始构型在单、三重态下进行全参数优化和频率计算, 其中 P 原子加上极化函数 $\xi_{\text{P,d}} = 0.55^{[24]}$. 优化收敛条件为最大作用力小于 0.00045 , 均方根作用力小于 0.00030 , 最大位移小于 0.00180 , 均方根位移小于 0.00120 . 所有计算均在 HP Z440 上运用 Gaussian09 程序完成.

使用洛伦兹函数^[24]对计算结果进行处理, 并将数据绘成连续的红外光谱图和拉曼光谱图.

2 结果与讨论

2.1 优化构型

在对团簇 Co_3FeP 进行优化计算, 在排除虚频和相同构型后, 所得优化构型的几何形态为三角双锥(构型 $1^{(3)}$)、四棱锥(构型 $1^{(1)}$ 和构型 $2^{(1)}$)和带帽三角锥(构型 $3^{(1)}$). 以能量最低的构型 $1^{(3)}$ 作为能量基准点(设为 $0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 其他构型按照相对能量大小依次排序, 其中右上角标表示其自旋多重度, C_1 表示其对称性(见图 1).

波数为 76.03 cm^{-1} , 振动形式为 $\text{Fe}_4-\text{Co}_1-\text{P}_5$ 键和 $\text{Co}_2-\text{Co}_1-\text{Co}_3$ 键的面内剪式振动; 在其他特征峰中, 除波数为 419.51 cm^{-1} 的特征峰峰值与次高峰的相近外, 其他峰则相对较小. 构型 $2^{(1)}$ 有 6 个振动峰, 也呈现出两侧大、中间小的趋势, 其中最高峰的波数为 433.15 cm^{-1} , 振动形式为 $\text{P}_5-\text{Co}_1-\text{Co}_3$ 键和 $\text{Fe}_4-\text{Co}_1-\text{Co}_2$ 键的面内剪式振动, 次高峰的波数为 397.22 cm^{-1} , 振动形式为 $\text{Fe}_1-\text{P}_5-\text{Co}_3$ 键的面外扭曲振动, 2 者的峰值相近. 除上述及波数为 83.76 cm^{-1} 的特征峰较为明显外, 其他峰均较小. 与构型 $1^{(1)}$ 同为四棱锥的构型 $2^{(1)}$, 2 者不仅特征峰的分布相似, 而且最高峰振动形式相同, 这说明在几何构型相似时, 红外活性的频率也相似. 构型 $3^{(1)}$ 有 6 个振动峰, 分布趋势为右侧大、中间小且左侧最小,

其中最高峰的波数为 557.43 cm^{-1} , 振动形式为 $\text{Co}_1\text{—P}_5\text{—Co}_3$ 键和 $\text{Fe}_4\text{—P}_5\text{—Co}_2$ 键的不对称伸缩振动, 次高峰的波数为 312.90 cm^{-1} , 振动形式为整体变形的弯曲振动, 而相比于上述其他单重态构型, 构型 $3^{(1)}$ 的最高峰波数明显大于上述单重态构型最高峰的波数 ($430.00\sim 460.00\text{ cm}^{-1}$), 即发生了蓝移现象, 且振动形式为不对称伸缩振动. 由图 1 可知: 在单重态构型中, 只有构型 $3^{(1)}$ 的几何形态为带帽三角锥, 这说明构型的几何形态会对其红外活性产

生影响. 构型 $1^{(3)}$ 有 6 个振动峰, 特征峰集中分布在两侧及中间, 其中最高峰的波数为 262.84 cm^{-1} , 振动形式为 $\text{Co}_1\text{—P}_5\text{—Co}_3$ 键的弯曲振动, 次高峰的波数为 246.57 cm^{-1} , 振动形式为 $\text{Co}_1\text{—P}_5\text{—Co}_3$ 键的对称伸缩振动和 $\text{Co}_2\text{—Co}_3\text{—P}_5$ 键的面内剪式振动, 相比于单重态构型最高峰和次高峰的波数分布情况, 三重态构型的波数分布更小、更集中, 这说明构型的自旋多重度会对构型的红外活性产生影响.

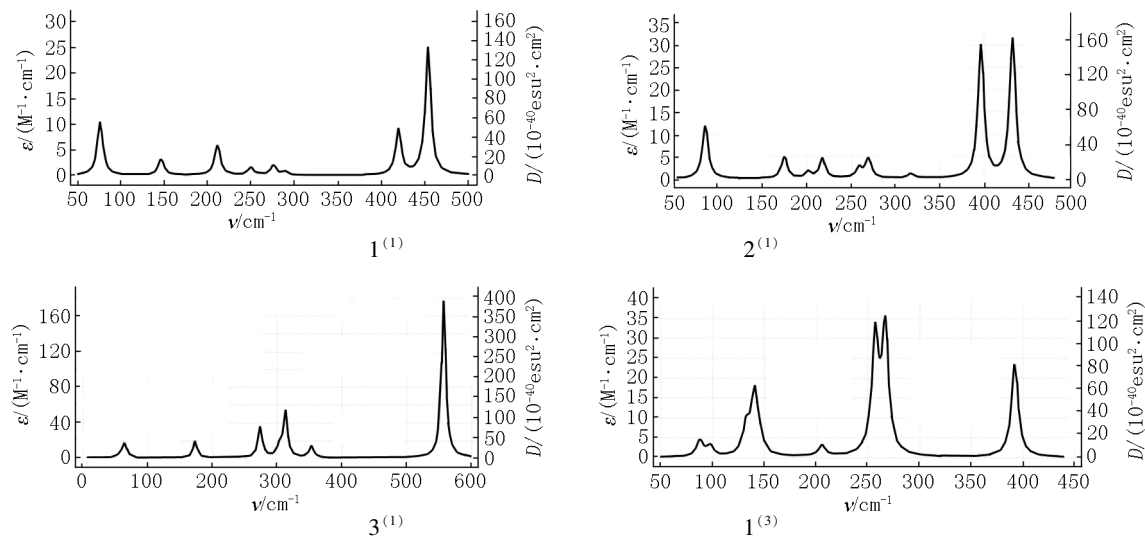


图 2 团簇 Co_3FeP 红外光谱图

2.2.2 偶极矩 因为物质的红外活性与其偶极矩密切相关, 且偶极矩越大, 其红外活性越强. 为进一步说明各构型偶极矩与红外活性的关系, 将优化构型的偶极矩列于表 1 中.

由表 1 可知: 在单重态构型中, 构型 $1^{(1)}$ 的 y 轴和 z 轴对其偶极矩贡献相近, 这说明红外活性主要由 y 轴和 z 轴提供; 构型 $2^{(1)}$ 的 y 轴对其偶极矩贡献最大, 即 y 轴是其红外活性的主要来源. 同时, 构型 $1^{(1)}$ 和构型 $2^{(1)}$ 均为四棱锥 (Co 原子为锥顶原子, 其他原子为底面原子) 且总偶极矩值相近, 这说明几何形态相似的构型其偶极矩相近; 对于几何形态不同于构型 $1^{(1)}$ 和构型 $2^{(1)}$ 的构型 $3^{(1)}$ 而言, 其总偶极矩值较小且主要由 x 、 y 轴贡献, 这说明构型 $3^{(1)}$ 的偶极矩主要由 x 、 y 轴贡献, 即 2 者均是其红外活性的主要来源, 并且构型几何形态的不同会导致其红外活性有所差异. 在三重态构型中, 构型 $1^{(3)}$ 的偶极矩绝大部分由 x 轴贡献, 这说明构型 $1^{(3)}$ 的红外活性几乎全部来自 x 轴; 同时构型 $1^{(3)}$ 的总偶极矩远大于单重态构型, 这表明构型的自旋多重度会对其偶极矩的大小产生影响, 进而对其红外活性产生影响.

表 1 团簇 Co_3FeP 各优化构型的偶极矩

构型	x/D	y/D	z/D	总偶极矩/ D
$1^{(1)}$	0.000 1	1.454 1	1.071 0	1.805 9
$2^{(1)}$	-0.335 0	1.827 8	0.619 6	1.958 9
$3^{(1)}$	0.771 1	-0.700 9	0.005 0	1.042 0
$1^{(3)}$	4.138 2	0.222 2	-0.003 4	4.144 2

注: 总偶极矩 $= (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$.

2.3 拉曼光谱

2.3.1 拉曼光谱图 拉曼光谱是一种散射光谱, 红外光谱与偶极矩有关, 而拉曼光谱与诱导偶极矩有着紧密联系, 因此拉曼光谱可以作为红外光谱图的补充, 进而对物质的结构进行更为深入地了解 and 阐述. 同时, 拉曼光谱由于机理的不同, 所以其相比于红外光谱拥有如下优势: (i) 无需准备样品; (ii) 所需样品量少; (iii) 覆盖波段区间大; (iv) 更适合定量研究. 拉曼光谱存在反斯托克斯散射区 (波数为负的区域)、瑞利散射区 (波数为 0 的区域) 和斯托克斯区 (波数为正的区域), 但在红外光谱中只有波数为非负的区域. 为方便研究, 本文将拉曼光谱的反斯托克斯区域略去, 只研究其瑞利散射区和斯托克斯区. 将拉曼光谱图进行拟合绘制, 结果如图 3 所示.

与红外光谱的分析方法相似,由图 3 可得,构型 $1^{(1)}$ 有 7 个振动峰,分布趋势为右侧和中间大、左侧较小,其中最高峰的波数为 288.42 cm^{-1} ,振动形式为整体变形的弯曲振动,次高峰的波数为 453.59 cm^{-1} ,振动形式为 $\text{Co}_1\text{—Co}_2\text{—P}_5$ 和 $\text{Co}_2\text{—Fe}_4\text{—Co}_3$ 的面内剪式振动;构型 $2^{(1)}$ 有 9 个振动峰,分布趋势与构型 $1^{(1)}$ 相似,其中最高峰的波数为 433.15 cm^{-1} ,振动形式为 $\text{P}_5\text{—Co}_1\text{—Co}_3$ 和 $\text{Fe}_4\text{—Co}_1\text{—Co}_2$ 的面内剪式振动,次高峰的波数为 317.39 cm^{-1} ,振动形式为整体变形的弯曲振动;构型 $3^{(1)}$ 有 5 个振动峰,分布趋势为中间大、右侧小且左侧最小,其中最高峰的波数为 357.06 cm^{-1} ,振动形式为 $\text{Co}_2\text{—Fe}_4\text{—P}_5$ 和 $\text{Co}_1\text{—P}_5\text{—Co}_3$ 的面内剪式振动,次高峰的波数为 275.40 cm^{-1} ,振动形式为 $\text{Co}_1\text{—P}_5\text{—Co}_3$ 的面外摇摆振动和 $\text{Co}_2\text{—P}_5\text{—Fe}_4$ 的面内剪式振动;与单重态其他构型相比,构型 $3^{(1)}$ 特征峰的分布和几何形态

均不相同,这说明构型的几何形态会对其拉曼活性产生影响. 构型 $1^{(3)}$ 有 7 个振动峰,主要集中在两侧,其中最高峰的波数为 198.85 cm^{-1} ,振动形式为整体变形的弯曲振动,次高峰的波数为 126.41 cm^{-1} ,振动形式也为整体变形的弯曲振动;相比于单重态构型而言,构型 $1^{(3)}$ 最高峰和次高峰发生了一定的红移,这说明构型的自旋多重度也会对其拉曼活性产生影响.

结合图 2 和图 3 不难发现:与红外光谱图相比,在拉曼光谱图中大部分拉曼活性强的频率区间,其红外活性较低,这验证了红外光谱图与拉曼光谱图的互补性. 同时,在单重态构型中其红外活性最强的峰值所对应频率的拉曼活性也较强;而在三重态构型中,其红外活性最强的峰值所对应频率的拉曼活性则较弱.

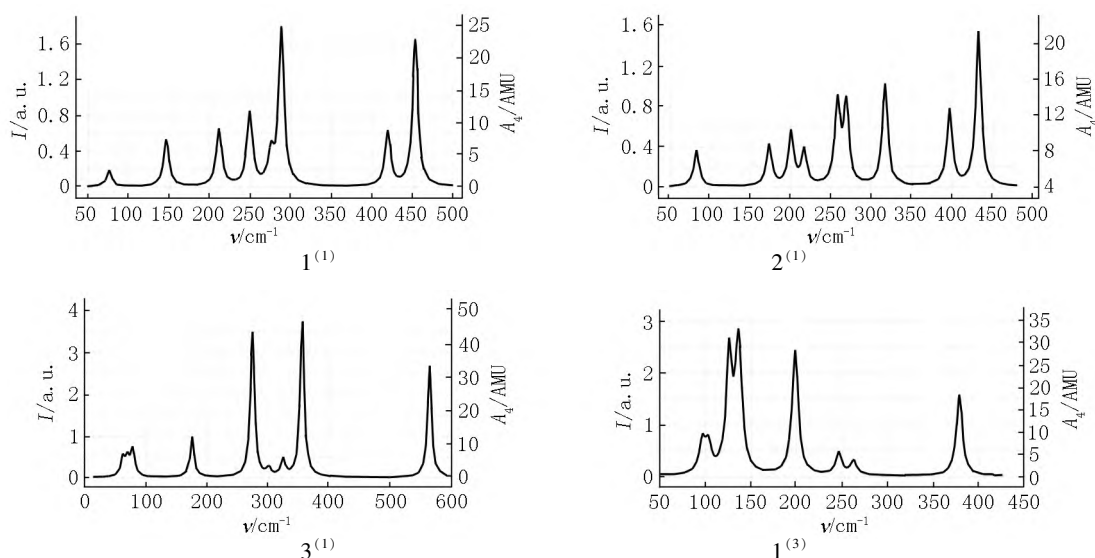


图 3 团簇 Co_3FeP 拉曼光谱图

2.3.2 极化率 由于拉曼活性与诱导偶极矩 μ ($\mu = \alpha E$, 其中 α 为极化率, E 为外加电场强度) 有关,因此,当 E 恒定时,拉曼活性与其极化率密切相关. 将计算后所得极化率列于表 2 中.

由表 2 可知:所有优化构型极化率张量主要集中在 xx 、 yy 和 zz 主轴上. 在单重态构型中,构型 $1^{(1)}$ 和构型 $2^{(1)}$ 极化率张量分布相似、大小相近,这表明 2 者的拉曼活性相近,这验证了在拉曼光谱分析中关于 2 者拉曼光谱图分布相似的结论. 而对于构型 $3^{(1)}$ 而言,虽然其极化率张量分布及与构型 $1^{(1)}$ 和构型 $2^{(1)}$ 较为相似(均由 xx 、 yy 和 zz 主轴提供),但极化率大小和拉曼光谱图均相差较大,这说明极化率

张量大小是影响其拉曼活性的关键因素. 结合图 1 可知:在所有单重态构型中,构型 $3^{(1)}$ 的几何形态与构型 $1^{(1)}$ 和构型 $2^{(1)}$ 均不相同,这表明几何形态会对其极化率大小产生影响,进而对其拉曼活性产生影响. 在三重态构型中,虽然构型 $1^{(3)}$ 的极化率张量分布与单重态构型相似(亦均由 xx 、 yy 和 zz 主轴提供),但是其大小相差较大,这说明构型的自旋多重度会对其极化率张量大小产生影响. 同时,结合上述关于单、三重态构型的拉曼光谱图论述,不仅可验证“构型的自旋多重度会对其拉曼活性产生影响”的结论,也可进一步得出:构型的自旋多重度通过影响极化率张量大小来对其拉曼活性产生影响.

表 2 团簇 Co₃FeP 各优化构型的极化率

构型	极化率						$\alpha/\text{a. u.}$
	$xx/\text{a. u.}$	$xy/\text{a. u.}$	$yy/\text{a. u.}$	$xz/\text{a. u.}$	$yz/\text{a. u.}$	$zz/\text{a. u.}$	
1 ⁽¹⁾	157.320	0.001	156.027	0.001	8.296	123.290	145.546
2 ⁽¹⁾	157.238	-0.538	152.871	1.962	6.314	120.907	143.672
3 ⁽¹⁾	268.426	2.222	146.858	-0.015	-0.087	129.307	181.530
1 ⁽³⁾	187.163	-0.194	154.081	0.005	0.001	153.421	164.888

注: $\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$.

3 结论

本文在较高的量化水平下,对团簇 Co₃FeP 进行优化计算,在排除相同构型和虚频后,得到了 4 个优化构型.通过对其优化构型图、红外光谱和拉曼光谱进行深入研究和预测后,得出如下结论:

1)所有构型均为 C₁ 对称,其中构型 1⁽³⁾ 的能量最低.

2)对于红外光谱图而言,构型 1⁽¹⁾ 和构型 2⁽¹⁾ 的分布趋势均为两侧大、中间小;构型 3⁽¹⁾ 的分布趋势为右侧大、中间小且左侧最小;构型 1⁽³⁾ 的分布趋势为集中在两侧及中间.同时,除构型 1⁽¹⁾ 有 7 个特征峰外,其他构型均有 6 个特征峰,并且构型 1⁽³⁾ 的最高峰和次高峰相比于单重态构型而言均发生了一定的蓝移.

3)构型的几何形态和自旋多重度均能通过影响其偶极矩值来对其红外活性产生影响.

4)对于拉曼光谱图而言,构型 1⁽¹⁾ 和构型 2⁽¹⁾ 虽然分别有 7 个和 9 个特征峰,但是其分布趋势均为左侧较小、右侧和中间大;构型 3⁽¹⁾ 有 5 个振动峰,分布趋势为中间大、右侧较小且左侧最小;构型 1⁽³⁾ 有 5 个振动峰,分布趋势为中间大、右侧小且左侧最小,相比于单重态构型而言,其最高峰和次高峰发生了一定的红移.

5)构型的极化率主要由 xx 、 yy 和 zz 主轴提供,其张量大小是影响其拉曼活性的关键因素.同时,构型的几何形态和自旋多重度均能通过影响极化率张量的大小来对其拉曼活性产生影响.

4 参考文献

[1] ZHANG Qian,TANG Shuihua,SHEN Lieha,et al. Flower-like tungsten-doped Fe-Co phosphides as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. Cryst Eng Comm,2021,23(26):4724-4731.

[2] ZHANG Xinyu,WANG Fuli,FU Jiayu,et al. Amorphous-

crystalline catalytic interface of CoFeOH/CoFeP with double sites based on ultrafast hydrolysis for hydrogen evolution at high current density [J]. Journal of Power Sources,2021,507:230279.

[3] GAO Liang,CHANG Shengming,ZHANG Zhongyi. High-quality CoFeP nanocrystal/N, P dual-doped carbon composite as a novel bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air battery [J]. ACS Applied Materials and Interfaces,2021,13:22282-22291.

[4] 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.

[5] WANG Bin,CHEN Yuanfu,WU Qi,et al. A co-coordination strategy to realize janus-type bimetallic phosphide as highly efficient and durable bifunctional catalyst for water splitting [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021,74:11-20.

[6] LIU Yanfang,LI Yong,WU Qi,et al. Hollow CoP/FeP₄ heterostructural nanorods interwoven by CNT as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reactions [J]. Nanomaterials,2021,11(6):1450.

[7] PENG Zhuo,QIU Xiaoyu,CAI Guangyi,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.

[8] ZHANG Wenqian,LI Yao,ZHOU Lingxi,et al. Ultrathin amorphous CoFeP nanosheets derived from CoFe LDHs by partial phosphating as excellent bifunctional catalysts for overall water splitting [J]. Electrochimica Acta,2019,323:134595.

[9] ZHANG Wenxiu,CUI Liang,LIU Jingquan. Recent advances in cobalt-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions [J]. Journal of Alloys and Compounds,2020,821:153542.

[10] ZHANG Yi,GAO Xiaobin,LYU Lin,et al. Tailoring π -symmetry electrons in cobalt-iron phosphide for highly efficient oxygen evolution [J]. Electrochimica Acta,2020,341:136029.

- [11] ZHAO Changhao, WEI Fen, LYU Haolin, 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.
- [12] EL-REFAEI S M, RUSSO P A, PINNA N. Recent advances in multimetal and doped transition-metal phosphides for the hydrogen evolution reaction at different pH values [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(19):22077-22097.
- [13] ZHU Jinglin, WANG Jiong, SHAN Chao, et al. Durable activation of peroxymonosulfate mediated by Co-doped mesoporous FePO₄ via charge redistribution for atrazine degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375:122009.
- [14] ZHENG Guangping, LU Xi, HAN Zhuo. Synthesis and electro-magneto-mechanical properties of graphene aerogels functionalized with Co-Fe-P amorphous alloys [J]. *Micromachines*, 2016, 7(7):117.
- [15] LI Da, ARACHCHIGE M P, KULIKOWSKI B, et al. Control of composition and size in discrete Co_xFe_{2-x}P nanoparticles; consequences for magnetic properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(11):3920-3927.
- [16] ZHANG Chaoqi, DU Ruifeng, BIENDICHO J J, et al. Tubular CoFeP@CN as a mott-schottky catalyst with multiple adsorption sites for robust lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(24):2100432.
- [17] WANG Tanyuan, WANG Chao, JIN Yue, et al. Amorphous Co-Fe-P nanospheres for efficient water oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(48):25378-25384.
- [18] 徐诗浩, 方志刚, 韩建铭, 等. 团簇 V₃B₂ 成键及磁学性质研究 [J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(3):89-96.
- [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.
- [20] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni₃CoP 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.
- [21] 张会, 朱佳, 樊跃华, 等. MgO(001) 表面负载 CrW₂O₉ 团簇构型和电子结构的理论研究 [J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 41(4):429-437.
- [22] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni₃CoP 催化析氢活性研究 [J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 37(1):165-172.
- [23] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇 Co₃NiB₂ 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.
- [24] 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.

The Predictive Analysis of Cluster Co₃FeP Spectra

MAO Zhilong, FANG Zhigang*, HOU Qianqian, WANG Qian, XU You, SONG Jingli

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

Abstract: In order to conduct an in-depth study on the structure of the cluster Co₃FeP, density functional theory is used to conduct theoretical research on the cluster Co₃FeP at the level of B3LYP/def2-tzvp quantum chemistry, and four optimized configurations are obtained. From the four aspects of infrared spectroscopy, raman spectroscopy, dipole moment and polarizability, the structure and related laws have been studied in depth, and the following research conclusions are drawn that all configurations are C₁ symmetric, configuration 1⁽³⁾ has the lowest energy, both the Raman activity and infrared activity of the configuration are affected by its spin multiplicity and geometry, configurations 1⁽¹⁾ and 2⁽¹⁾ have similar distribution trends in infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. Compared to the singlet configuration, the highest peak and the second peak of the configuration 1⁽³⁾ in the infrared spectrum and the Raman spectrum have a blue shift and a red shift, respectively.

Key words: cluster Co₃FeP; density functional theory; infrared spectroscopy; Raman spectroscopy

(责任编辑:刘显亮)