

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.
WU Tinghui, FANG Zhigang, WANG Zhiyao, et al. The stable polarizability of cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ structure [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science), 2023, 47(2): 148-153.

文章编号:1000-5862(2023)02-0148-06

团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 结构稳定极化率

吴庭慧,方志刚*,王智瑶,宋嘉,宋静丽,刘立娥

(辽宁科技大学化学工程学院,辽宁鞍山 114051)

摘要:为深入研究团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的内部结构稳定性及其相关性的极性强度,该文基于拓扑学原理和密度泛函理论,在 B3LYP/Lanl2dz 较高量化水平下,利用 Gaussian09 软件对其进行了一系列的计算.利用态密度图、极化率、偶极矩对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 进行了分析.分析结果表明:团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 存在着 p-p、p-d、p-p-d、d-d-p 和 p-d-d 5 种不同的轨道杂化模式,其中 p-p、p-d、p-p-d 3 种杂化方式对构型的稳定性有很大的贡献;构型 1⁽²⁾ 在外电场作用下最易发生极化,其结构稳定性优于其他构型;团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 各个稳定构型均为极性分子,且构型 4⁽⁴⁾ 的偶极矩和极性均为最大.

关键词:密度泛函理论;极化率;偶极矩;态密度图

中图分类号:O 641.12 **文献标识码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.02.05

0 引言

近年来,科研人员在催化剂方面取得了长足的进步.催化剂^[1-3]是可以提高化学反应速度,但却不会影响化学反应的最终效果的材料.因此,催化剂在许多科学研究中都有着举足轻重的作用.由于一次性能源的过量使用会造成大量的资源短缺和严重的环境污染,所以人们必须致力于发展高效、环保的可再生能源.氢是一种清洁能源,它具有原料丰富、热量高、清洁环保、产物可回收利用等特点.非晶态合金由于具有高强度、高硬度、高延展性、高电阻率等特性,在制造电子器件和电源器件中得到了广泛的应用.非晶合金是一种非贵金属催化剂,它在大量的催化析氢试验中显示出良好的催化活性,并在多次重复使用后,其初始活性几乎没有受到影响.科学家们设计不同种类催化剂来提高电解水产生氢气的效率,电解水产生氢气的析氢反应^[4-6](HER)是目前最有前景的氢能生产策略.近年来,非晶态合金^[7]的

研究已经取得了很大的进展,但由于其结构的复杂性、非晶态理论的发展缓慢,以及在原子和分子层面上描述催化系统的性质方法的局限性,使得对非晶态合金的微观结构进行深入探讨有一定的难度,并且目前对非晶态合金结构的研究仅局限于宏观实验.因此,本文通过从微观角度来进行分析,以进一步了解非晶态合金的内部结构,进而探讨其应用前景. A. C. Thenuwara 等^[8]发现通过电化学或光电化学法分解水可以产生氢气,具有巨大的清洁能力和可持续利用能源的潜力.由 Co、Mo 和 P 组成的催化剂具有与贵金属铂相似的 HER(析氢)活性. Zhang Yupeng 等^[9]报道了一种具有可见光收集、空间电荷分离和有效电子转移途径的新型光催化剂,该催化剂将 Co-Mo-P^[10-13] 纳米颗粒组装在 g-C₃N₄ 的表面上,并通过光电流、伏安扫描、荧光光谱等方法对它们的光电化学性质进行了研究;实验结果表明:CoMoP 在 g-C₃N₄ 的表面上形成了大量的活性位点,从而提高了电荷转移的效率,加速了电荷转移.

团簇是指在一定的相互作用下通过一定程度的

收稿日期:2022-10-12

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, 202110146027, 202010146009, 202010146016)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

原子间相互作用而产生的一种高稳定的微观聚集体,它是一种连接宏观与微观2个层次的新层次.团簇模型在生产实践和理论研究中有着广泛的应用,其显著特征是使用局域化原子集团团簇模型对全晶体进行模拟,是一种非常有效的研究手段.本文建立了 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的团簇模型,并从微观角度出发,探索其极化率、偶极矩和态密度等物理量,以期相关的 Co-Mo-P 三元体系的研究提供有价值的理论依据.

1 模型和理论方法

根据拓扑学原理对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 进行空间立体结构设计,利用密度泛函理论(DFT)^[14-15]中的 B3LYP 杂化和 Lanl2dz 赝势基组对初始构型进行结构优化和频率等参数运算,对团簇所有的初始构型进行全参数优化和频率计算.采用 Gaussian09 量子化学软件对设计的所有初始构型分别于二重态、四重态下进行全参数优化计算,逐个排除虚频和相同构型,最终得到 8 种优化构型.在计算时对 Co 和 Mo

金属原子采用含相对论校正的有效核电势价电子从头算基组^[16],即采用 18-eECP 的双 ξ 基组(3s,3p,3d/2s,2p,2d).P 加极化函数 $\xi_{\text{P,d}}=0.55$ ^[17],并利用 Multiwfn 程序辅助计算,所有计算均在 HPZ440 工作站上完成.

2 结果和讨论

2.1 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 稳定构型

团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 在全参数优化计算后得到的构型如图 1 所示,共得到 8 种优化构型,其中有二重态和四重态构型各 4 种.构型 1⁽²⁾、2⁽⁴⁾ 为三棱双锥戴帽构型,构型 1⁽⁴⁾、3⁽²⁾ 为六棱锥构型,构型 2⁽²⁾、3⁽⁴⁾、4⁽²⁾、4⁽⁴⁾ 为五棱双锥构型,其中右上方括号内数字代表多重度.将能量最小的构型 1⁽²⁾ 的能量设定为 0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,各重态的构型按能量由低到高顺序进行排序,构型相对能量大小排序为 1⁽²⁾ < 1⁽⁴⁾ < 2⁽²⁾ < 3⁽²⁾ < 2⁽⁴⁾ < 3⁽⁴⁾ < 4⁽⁴⁾ < 4⁽²⁾.

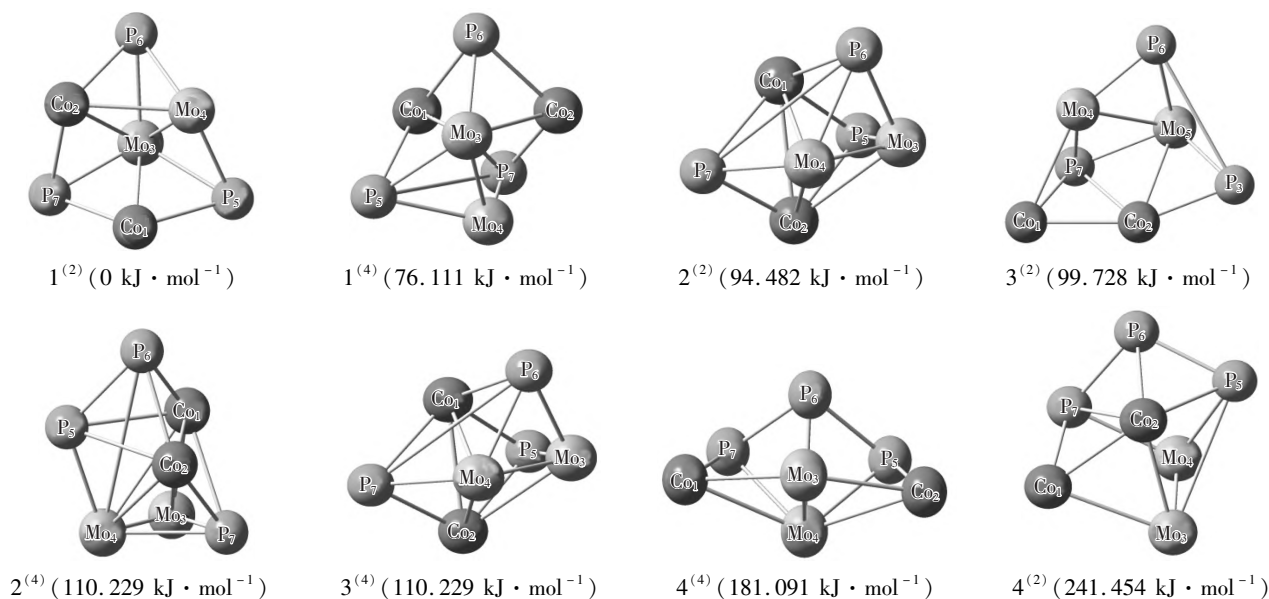


图 1 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 优化构型及其能量图

2.2 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 轨道杂化分析

态密度(DOS)是 $E \sim E + dE$ 的电子状态数目,单位为 $\text{states} \cdot \text{eV}^{-1}$,利用态密度表征电子微观结构的分布,进而获得原子团簇的成键特性和轨道杂化的具体情况.在此基础上,可以利用总态密度(TDOS)来描述各优化构型的总体电子分布,而分波态密度(PDOS)则能对特定区域或特定轨道的电子状态进行分析.从总态密度图和分波态密度图中可以得到团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的轨道杂交情况.图 2 给出

了团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的各优化构型总态密度图和分波状态的态密度分布,竖直虚线表示费米能级(E_{Fermi}).

通过对图 2 中各个构型的总态密度图进行分析发现:构型 2⁽²⁾ 有 A、B、C、D 4 个主要高峰,其余构型有 A、B、C 3 个主要高峰.其中各构型的 A、B 峰在费米能量的左边,其余构型的 A 峰全位于费米能级的左侧,C 峰和 D 峰都在费米能级的右边.将最优构型按空间形态分为 3 个组,分别进行轨道杂交分

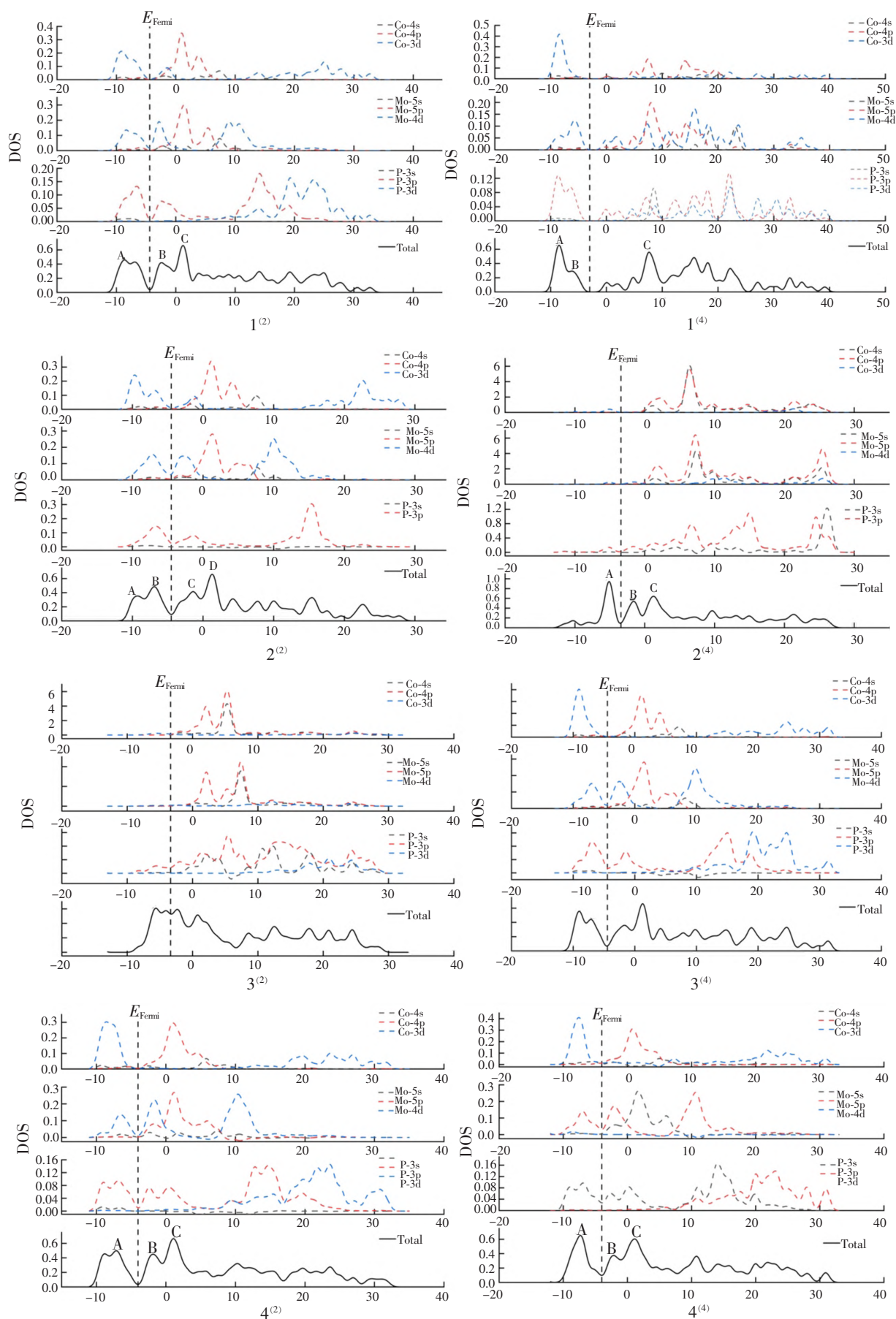


图2 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 优化构型的分波态密度和总态密度图

析. 第 1 组是具有较好稳定性的三棱双锥戴帽构型 1⁽²⁾和 2⁽⁴⁾和六棱锥构型 1⁽⁴⁾和 3⁽²⁾;第 2 组是五棱双锥稳定性一般的构型 2⁽²⁾、3⁽⁴⁾、4⁽²⁾、4⁽⁴⁾.

第 1 组构型 1⁽²⁾的 A 峰主要是 Co 原子的 3d 轨道、Mo 原子的 4d 轨道和 P 原子的 3d 轨道贡献,表明在这种结构中,原子之间存在 d-d-d 杂化;构型 1⁽²⁾的 B 峰是由 Co-3d、Mo-4d 贡献的,P-3p 轨道对 B 峰的贡献不是很大,表明在结构中存在 p-p-d 杂化;在 C 峰构型 1⁽²⁾中,主要由 Co-4p、Mo-5p、P-3p 轨道重组,即 p-p-p 杂化.对于构型 1⁽⁴⁾的 A 峰都是 Co-3d、Mo-4d、P-3p 轨道贡献,即构型内部有 d-d-p 杂化;在 B 峰处,主要由 Mo-4d、P-3p 贡献,这里的轨道杂化模式为 d-p;在 C 峰处,由 Co-4p、Mo-5p、P-3s 轨道贡献,为 s-p-d 杂化.

对于第 2 组五棱双锥构型 2⁽²⁾、3⁽⁴⁾、4⁽²⁾、4⁽⁴⁾,从态密度图分析可知:构型 4⁽⁴⁾在 A 峰处原子轨道贡献情况有些不同,由 Co-3d、Mo-5p、P-3s 轨道重组,其余 3 个构型在 A 峰处均由 Co-3d 和 P-3p 贡献,M-4d 也有一定的贡献,即 3 种构型的内部都存在 p-d 杂化;在 B 峰处,Mo 原子的 d 轨道贡献更突出,Mo 的 4d 和 P 的 3p 轨道也有一定的贡献,可得构型内部的原子间存在 p-d-d 杂化;第 2 组构型在 C 峰处贡献比较复杂,构型 2⁽²⁾由 Co-3d、Mo-4d 和 P-3p 提供,即构型内部含有 p-d-d 杂化方式;构型 3⁽⁴⁾的杂化方式是 p-p 杂化,构型 4⁽²⁾的杂化方式是 p-p-p 杂化,构型 4⁽⁴⁾的杂化方式是 s-s-p 杂化.

综上所述,在团簇 Co₂Mo₂P₃ 中存在 p-p、p-d、

p-p-d、d-d-p 和 p-d-d 5 种不同的轨道杂化模式,其中 p-p、p-d、p-p-d 3 种杂化模式对构型的稳定性有较大的贡献.总体而言,由于 s 电子层相对 p 和 d 电子层处于内侧,相对稳定,不容易进行轨道重组,且 3 个原子的 s 轨道在各构型中均很少参与轨道的重组.

2.3 团簇 Co₂Mo₂P₃ 极化率分析

电子云是一种概率密度,它反映了在一个原子或分子中的电子分布状况.因为在外部电场中,电子很容易受到电场的影响.所以,当外电场作用时,电子云的形状也会随之改变.极化率是一种常见的物理量,它反映了外界的电场对物体的影响.用极化率测量电子云形态变化的物理量,这种方法不但可以从某种意义上反映出极化的难易,也可以利用这种对团簇结构非常敏感的特征来研究其变形.同时,色散力、诱导力、定向力等力的相互关系和影响也在某种程度上反映了材料的形变特性.

在团簇的主方向上,通过 *xx*、*yy*、*zz* 3 个轴线得到了极化率张量平均值($\langle \alpha \rangle$).极化率张量的平均值越低,则表示团簇结构越紧密,原子之间的相互作用越强烈,容易维持其原来的形态,团簇的变形越少;而极化率张量的平均值越大,则团簇的变形越严重.极化率的各向异性不变量($\Delta \alpha$)能反映材料的结构与变形,其数值越大,则表示材料的各种异质性反应越弱,其所代表的物质结构越趋稳定.用各向异性不变性计算极化率的公式为

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3,$$
$$\Delta \alpha = (((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2))/2)^{1/2}.$$

表 1 团簇 Co₂Mo₂P₃ 各构型极化率

构型	极化率/a. u.							$\Delta \alpha$
	<i>xx</i>	<i>xy</i>	<i>yy</i>	<i>xz</i>	<i>yz</i>	<i>zz</i>	$\langle \alpha \rangle$	
1 ⁽²⁾	234.566	-4.777	213.841	0.980	-4.426	191.327	362.713	111.606
1 ⁽⁴⁾	291.800	-10.601	238.303	-7.779	-6.622	158.565	229.556	41.281
2 ⁽²⁾	237.991	-2.475	277.055	-11.670	0.361	165.027	226.691	152.396
3 ⁽²⁾	243.617	-2.956	196.569	-19.277	11.193	223.049	221.078	90.493
2 ⁽⁴⁾	297.152	-8.330	193.589	-9.482	-1.017	186.969	225.903	38.299
3 ⁽⁴⁾	228.227	12.207	224.479	-16.273	-17.526	210.258	220.988	117.598
4 ⁽⁴⁾	350.608	-0.154	235.893	0.112	-5.665	159.764	248.755	19.865
4 ⁽²⁾	249.666	4.563	222.241	5.538	1.471	187.552	219.820	58.137

从表 1 可以看出:团簇 Co₂Mo₂P₃ 的极化率张量主要分布在 *xx* (228.227 ~ 350.608 a. u.)、*yy* (193.589 ~ 277.055 a. u.)和 *zz* (158.565 ~ 223.049 a. u.)这 3 条

主轴方向上,并且在主轴方向上的极化率张量远大于 *xy* (-10.601 ~ 12.207 a. u.)、*xz* (-19.277 ~ 5.538 a. u.)、*yz* (-17.526 ~ 11.193 a. u.)3 条非主轴

方向上的极化率张量. 其中极化率张量最大 xx 分量 (350.608 a. u.) 为构型 $4^{(4)}$, 最大 yy 分量 (277.055 a. u.) 为构型 $2^{(2)}$, 最大 zz 分量 (223.049 a. u.) 为构型 $3^{(2)}$. 在非主轴方向上, 极化率张量一般都很小, 有些构型的张量是负的, 如构型 $1^{(4)}$ 的 xy 分量为 -10.601 a. u., 构型 $3^{(2)}$ 的 xz 分量为 -19.277 a. u., 构型 $3^{(4)}$ 的 yz 分量为 -17.526 a. u.. 在 3 个非主轴方向上的极化率张量最大值是构型 $3^{(4)}$ 的 xy 分量, 其数值只有 12.207 a. u., 与主轴张量相比差很多.

通过对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的各个优化构型的极化率张量平均值 ($\langle \alpha \rangle$) 进行分析, 结果表明: 构型 $1^{(2)}$ 具有最大的极化率张量平均值 (362.713 a. u.), 这表明构型 $1^{(2)}$ 内部原子之间的键合力很强, 而且其光学效果也比其他构型更好, 所以在外加电场的情况下, 构型 $1^{(2)}$ 最易于被极化; 构型 $4^{(2)}$ 的平均极化率 (219.820 a. u.) 最小, 在这个构型中的原子之间的结合作用较弱, 且光效应较差, 在外部电场中极化的可能性较低. 由表 1 可以看出: 极化率的各向异性不变量 ($\Delta\alpha$) 值最大的是构型 $2^{(2)}$, 说明构型 $2^{(2)}$ 在外加电场作用下的各向异性反应最弱, 这也进一步证明了构型 $2^{(2)}$ 是比较稳定的, 不容易变形; 构型 $4^{(4)}$ 的各向异性不变量最小, 这说明这种构型尽管具有良好的各向异性反应, 但其结构稳定性不佳, 且易受到外部环境的影响而产生变形.

2.4 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 偶极矩分析

由特定数量、不同类型的原子按照复杂的空间排列可形成团簇, 如果在团簇中的原子位置发生了变化, 则相应的电子分布也会发生变化. 偶极矩不仅能反映在物质分子中的正负电荷的分布状况和运动规律, 同时还能反映物质的极性并测量团簇的极性. 团簇的偶极矩和它的极性有很大的关系, 随着偶极矩的增大, 其极性也随之增强. 在 x 、 y 、 z 轴上的偶极矩成分和偶极矩成分之间的关系为 $\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$, μ_x 、 μ_y 和 μ_z 分别为 x 、 y 和 z 轴的偶极矩分量, μ 为物质的总偶极矩. 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 各优化构型的偶极矩及总偶极矩数据如表 2 所示.

从表 2 可以看出: 在 x 、 y 、 z 轴方向上, 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 8 种优化构型的偶极矩都不为 0, 这表明团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的各优化构型都是极性分子. 构型 $4^{(4)}$ 具有最大的总偶极矩 (5.265 2 D), 这表明构型 $4^{(4)}$ 具有最大的分子极性; 而与之相对的构型 $4^{(4)}$ 的总偶极矩最小 (1.475 5 D). 结果表明: 在所有的优化构型中, 构型 $4^{(2)}$ 的极性是最弱的. 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 各优化构型的极性排列顺序为 $4^{(4)} > 2^{(4)} > 3^{(2)} >$

$1^{(4)} > 1^{(2)} > 2^{(2)} > 3^{(4)} > 4^{(2)}$. 此外, x 轴、 y 轴和 z 轴方向偶极矩的绝对值的平均值满足 $y(2.237\ 3\ \text{D}) > x(1.713\ 6\ \text{D}) > z(0.888\ 0\ \text{D})$, 表明 y 轴正、负电中心偏离量最大, z 轴正、负电中心偏离量最小, 这说明 y 轴对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的偶极矩的贡献最大, 而 z 轴对 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的贡献最小.

另外, 偶极矩是分子的静态特性, 在点群对称条件下, 偶极矩的大小和方向都是恒定不变的, 这说明偶极矩可以间接地反映出团簇的结构对称性. 研究还发现该团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 8 个优化构型点群都是 C_1 , 这说明了该团簇的优化构型的偶极矩均在其相应的构型中的一重对称轴线上.

表 2 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 优化构型偶极矩 D

构型	x	y	z	总偶极矩
$1^{(2)}$	2.901 2	-0.278 7	0.441 1	2.947 7
$1^{(4)}$	-2.562 2	1.808 4	0.952 9	3.277 7
$2^{(2)}$	-1.614 7	1.275 9	-0.517 7	2.122 0
$3^{(2)}$	-1.382 4	-4.212 3	0.175 6	4.436 9
$2^{(4)}$	2.785 5	2.983 9	2.547 0	4.811 4
$3^{(4)}$	-1.593 3	1.231 2	-0.373 5	2.047 9
$4^{(4)}$	0.033 5	5.046 0	-1.503 2	5.265 2
$4^{(2)}$	-0.835 6	1.061 6	0.593 3	1.475 5
绝对值的平均值	1.713 6	2.237 3	0.888 0	3.298 0

3 结论

在团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 中存在 p-p、p-d、p-p-d、d-d-p 和 p-d-d 5 种不同的轨道杂化模式, 其中 p-p、p-d、p-p-d 3 种杂化方式对构型的稳定性有很大的贡献. 总体而言, 由于 s 电子层相对于 p 和 d 电子层处于内侧, 相对稳定, 不容易进行轨道重组, 且 3 个原子的 s 轨道在各构型中都很少参与轨道的重组.

从极化率角度分析发现: 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的主轴极化率张量要远大于非主轴的极化率张量; 构型 $1^{(2)}$ 具有最大的极化率张量平均值, 构型 $1^{(2)}$ 内部原子之间的键合力很强, 而且其光学效果也比其他构型更好, 所以在外加电场的情况下, 构型 $1^{(2)}$ 最易于被极化; 极化率的各向异性不变量 ($\Delta\alpha$) 值最大的是构型 $2^{(2)}$, 构型 $2^{(2)}$ 在外加电场作用下的各向异性反应最弱, 这进一步说明了构型 $2^{(2)}$ 是比较稳定的, 不容易变形.

4 参考文献

- [1] LI Dan, LIU Dongyu, ZHAO Shuang, et al. Tuning of metallic valence in CoMoP for promoting electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(59): 31072-31081.
- [2] LU Xianwei, HU Zhongpan, REN Jintao, et al. Self-supported Al-doped cobalt phosphide nanosheets grown on three-dimensional Ni foam for highly efficient water reduction and oxidation [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(1): 74-81.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] MA Yuanguan, WU Caixia, FENG Xiaojia, et al. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by a low-cost and stable CoMoP@C electrocatalyst superior to Pt/C [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(3): 788-798.
- [8] THENUWARA A C, DHEER L, ATTANAYAKE N H, et al. Co-Mo-P based electrocatalyst for superior reactivity in the alkaline hydrogen evolution reaction [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(21): 4832-4837.
- [9] ZHANG Yupeng, JIN Zhiliang, SU Yanfang, et al. Charge separation and electron transfer routes modulated with Co-Mo-P over g- C_3N_4 photocatalyst [J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 462: 46-55.
- [10] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇 Co_3NiB_2 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.
- [11] JIANG Deli, XU Yan, YANG Rong, et al. $\text{CoP}_3/\text{CoMoP}$ heterogeneous nanosheet arrays as robust electrocatalyst for pH-universal hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9309-9317.
- [12] ZHANG Weiguo, LIU Yanhui, ZHOU Haibin, et al. A high-performance electrocatalyst of CoMoP@NF nanosheet arrays for hydrogen evolution in alkaline solution [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(17): 11585-11595.
- [13] XU Haoran, ZHAO Lanling, LIU Xiaomeng, et al. CoMoP₂ nanoparticles anchored on N, P doped carbon nanosheets for high-performance lithium-oxygen batteries [J]. *Flat Chem*, 2020, 25(4): 100221.
- [14] HOU Mengyu, XU Ying, LI Xi, et al. Coralline-like CoP_3 @Cu as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in acidic and alkaline solutions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(43): 18601-18607.
- [15] 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)*, 2022, 39(1): 17-24.
- [16] 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.
- [17] FANG Zhigang, HU Hongzhi, GUO Jingxie. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni_4P [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2006, 25(1): 7-16.

The Stable Polarizability of Cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ Structure

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

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

Abstract: In order to further study the correlation and polarity strength of the internal structure stability of cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$, based on the topological principle and density functional theory, a series of calculations are carried out by using Gaussian09 software at the high quantitative level of B3LYP/Lanl2dz. Cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ is analyzed by density of state diagram, polarizability and dipole moment. The results show that there are five different orbital hybridization modes that are p-p, p-d, p-p-d, d-d-p and p-d-d, among which p-p, p-d and p-p-d are the configurations. $1^{(2)}$ configuration is most prone to polarization under the action of external electric field, and its structural stability is better than other configurations. Each stable configuration of cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ is a polar molecule, and the dipole moment and polarity of configuration $4^{(4)}$ are the largest.

Key words: density functional theory; polarization rate; dipole moment; state density diagram

(责任编辑: 刘显亮)