

王智瑶,秦渝,方志刚,等.团簇 Co_3MoS 电子性质密度泛函分析[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2023,38(2):109-116. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.02.015

WANG Z Y, QIN Y, FANG Z G, et al. Density Functional Analysis of Electronic Properties of Cluster Co_3MoS [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2023,38(2):109-116. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.02.015

团簇 Co_3MoS 电子性质密度泛函分析

王智瑶,秦渝,方志刚*,吕孟娜,吴庭慧,曾鑫渔

(辽宁科技大学 化学工程学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要:为了探究微观状态下,团簇 Co_3MoS 内部电子的变化情况及其流动机理,在 B3LYP 泛函高水平条件下,采用 Lanl2DZ 基组对团簇 Co_3MoS 的电子性质进行了分析.优化分析后得到 8 种稳定构型,其中二重态和四重态各 4 种,含有四棱锥型、三角双锥型、单帽三角锥型 3 种形态.通过对团簇 Co_3MoS 的电荷、布居数、原子及原子间的电子自旋密度和自旋密度图进行分析,可以得到:金属原子 Co 和 Mo 一般作为电子供体,非金属原子 S 一般作为电子受体,金属原子的存在对构型内部电子流动的贡献最大;团簇 Co_3MoS 各原子主要由 p 轨道接受电子,s 轨道提供电子,d 轨道较为复杂,既有构型接受电子又有构型提供电子; α 电子 and β 电子的分布情况对构型的稳定性会有一定的影响.

关键词:密度泛函;电荷;布居数;自旋密度

中图分类号:O641.12

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2023)02-0109-08

Density Functional Analysis of Electronic Properties of Cluster Co_3MoS

WANG Zhiyao, QIN Yu, FANG Zhigang, LYU Mengna, WU Tinghui, ZENG Xinyu

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

Abstract: In order to investigate the variation of the electrons inside the cluster Co_3MoS and its flow mechanism in the microstate, the electronic properties of the cluster Co_3MoS are analyzed by using the Lanl2DZ group under the B3LYP generalized high level condition. After the optimization analysis, 8 stable configurations are obtained, containing 4 of the double and quadruple states, including three shapes of quadrangular pyramid, triangular double pyramid, and single-hat triangular pyramid. Through the analysis of the charge, population number, atom and electron spin density and spin density diagrams of the cluster Co_3MoS , it is concluded that metal atoms Co and Mo generally act as electron donors, while non-metal atoms S generally act as electron acceptors, with the presence of metal atoms contributing most to the electron flow within the configuration; the cluster Co_3MoS is mainly composed of p orbitals accepting electrons in each atom, s orbitals providing electrons, and more complex orbitals, both conformationally accepting and providing electrons; the distribution of α electrons and β electrons will have certain influences on the stability of the configuration.

Keywords: density functional; charge; population; spin density

收稿日期:2021-05-25

基金项目:国家自然科学基金重点项目资助(51634004);国家级大学生创新创业训练计划资助项目(202010146009;202010146016)

*通信作者,E-mail:Lnfzg@163.com

进入21世纪以来,开发新型催化剂是催化学的研究热点之一.新型催化剂既要性质丰富、功能多样,又要成本适中、绿色环保,因此,过渡金属类催化剂走进了人们的视线^[1-2].过渡金属化合物作为催化剂在有机合成中的应用,促进了先进合成方法的发展,并且在生物科学、药物合成等方面都发挥着重要作用^[3].在酸性介质中,过渡金属类催化剂成功析出了过氧化氢^[4],提高了过氧化氢的生产率.近年来,过渡金属硫化物被用来作为替代贵金属的材料,其中,过渡金属化合物 Co-Mo-S 体系被证实有较高的析氢性能和催化活性^[5-7],在化学和电化学领域中被认定为是非常有潜力的催化剂.此外,WANG 等^[8-10]的研究表明 Co-Mo-S 体系有着优异的电催化性能、导电性和机械性能,应用前景广泛;LIU 等^[11-12]研究发现 Co-Mo-S 体系有较高的选择性,在加氢脱硫反应中表现良好;GUO 等^[13-14]的研究表明 Co-Mo-S 体系作为锂电池阳极材料被发现具有出色的性能,如循环稳定性和倍率性能;LU 等^[15]认为纳米尺寸的 Co-Mo-S 材料缩短了离子传输途径,加快了锂电池中的反应.超级电容器在开发绿色和可再生新能源中扮演着重要角色,它有超高的功率密度和良好的循环稳定性^[16-17],但是具有优异电化学性能的电极材料的缺失制约着超级电容器的发展.Co-Mo-S 体系的发现并作为电极材料促进了超级电容器的进一步发展,与具有高电容的 Mn-Co-S 相比,Co-Mo-S 体系具有更好的机械稳定性^[18].以上研究表明,了解 Co-Mo-S 体系的结构和电子间复杂的相互作用是非常有必要的.

1 模型和计算方法

以拓扑学原理为基础,运用密度泛函理论^[19-25],利用 Gaussian09^[26]量子化学软件分别在二重态和四重态下对团簇 Co_3MoS 设计的 20 种初始构型进行优化分析,并经过频率验证后,最终得到 8 种稳定构型,即二重态和四重态各 4 种稳定构型.从 Multiwfn 和 Gaussian09 软件运行后的数据中提取出各稳定构型的原子电荷量、布居数、原子及原子间的电子自旋密度等数据对其进行进一步分析.Gaussian09 运行程序对该体系原子 Co 的 $3d^74s^2$, Mo 的 $4d^55s^1$, S 的 $3s^23p^4$ 的电子描述采用的是 B3LYP 泛函和 LanL2DZ 基组.在以上条件下,对 Co, Mo 和 S 原子采用 HAY 等^[27-28]的 18-eECP 双 ξ 基组(3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d).S 原子加极化函数 $\xi_{s,d}=0.55$ ^[29].所有运行和计算均在计算机 HP-Z440 上完成.

2 分析和结论

2.1 团簇 Co_3MoS 稳定构型分析

团簇 Co_3MoS 的基本初始结构主要有单帽三角锥型、三角双锥型和四棱锥型 3 种,通过改变构型内部不同原子的排列方式,设计出团簇 Co_3MoS 可能存在的 20 种构型.通过对上述 20 种构型的优化分析排除相同构型和虚频后,最终得到 8 种稳定构型,即二重态和四重态下各 4 种稳定构型.校正能最低构型为构型 1⁽⁴⁾,将其能量设为 0 kJ/mol 并作为研究的基准.将 8 种稳定构型按照能量从小到大进行排序,得到的团簇 Co_3MoS 优化构型及能量如图 1 所示.图 1 括号内的数字分别代表重态和能量.

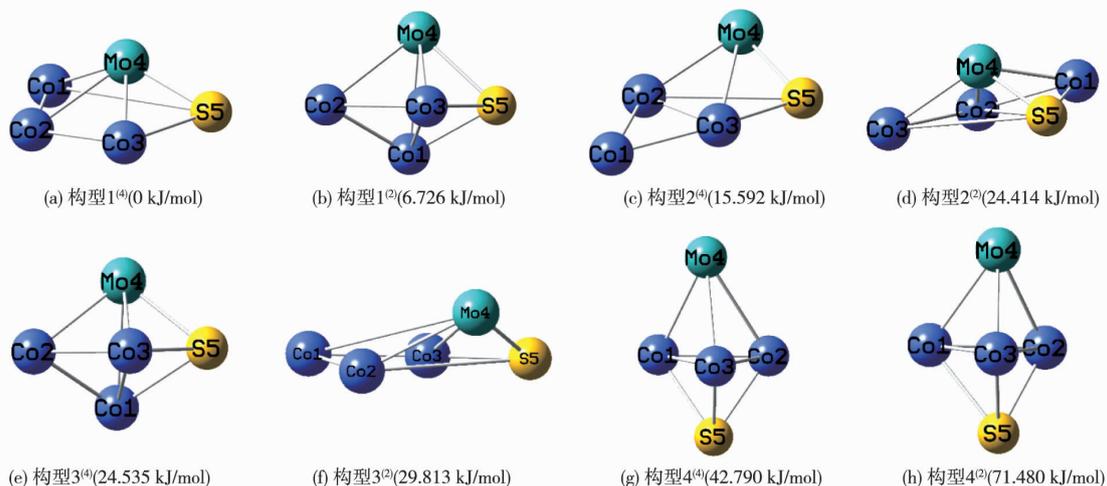


图 1 团簇 Co_3MoS 优化构型及能量

由图 1 可知:得到的 8 种稳定构型中,四重态 4 种构型中含有 1 种四棱锥型和 3 种三角双锥型;二重态 4 种构型中含有 1 种四棱锥型、1 种单帽三角锥型和 2 种三角双锥型.图 1 中,构型 $1^{(4)}$,构型 $3^{(2)}$ 为四棱锥型;构型 $2^{(2)}$ 为唯一的单帽三角锥型;构型 $1^{(2)}$,构型 $2^{(4)}$,构型 $3^{(4)}$,构型 $4^{(4)}$,构型 $4^{(2)}$ 为稳定构型中占比较多的三角双锥型,其中构型 $1^{(2)}$ 和构型 $3^{(4)}$,构型 $4^{(4)}$ 和构型 $4^{(2)}$ 是在不同重态下的相同构型.不难看出,设计的平面构型都以优化出的立体构型存在,因此,立体构型一般要比平面构型更加稳定.由上述 8 种稳定构型的能量大小关系可知:构型 $1^{(4)}$ 的热力学稳定性最优,构型 $4^{(2)}$ 的热力学稳定性最差.

2.2 团簇 Co_3MoS 的电子性质

2.2.1 团簇 Co_3MoS 各原子电荷量

原子电荷量是反映团簇构型内部电子性质的一个基本参数.团簇 Co_3MoS 各稳定构型原子的电荷量见表 1.表 1 中 ΣCo 表示团簇 Co_3MoS 中 3 个 Co 原子电荷量的总和.团簇 Co_3MoS 为中性分子,因此,8 个稳定构型都呈电中性,表 1 中各构型 3 类原子的电荷量之和为 0,这和李历红等^[30]的研究结论是一致的.原子电荷量为正值表示电子从该原子流出,原子电荷量为负值表示有电子流入到该原子.由表 1 可知:8 个构型中,Co 原子电荷量都为正值,说明 Co 原子为电子供体,为其他原子提供电子;构型 $4^{(4)}$ 较为特殊,其 Mo 原子电荷量为负,表现为接受电子,而其他 7 个构型中 Mo 原子的电荷量都为正值,作为提供电子的供体;S 原子的电子流向情况和 Co 原子相反,8 个构型的电荷量全为负值,说明 Co 原子是接受电子的电子受体.整体来看,团簇 Co_3MoS 的 8 个稳定构型内部的电子流向除构型 $4^{(4)}$ 较为特殊外,其余 7 个构型的内部电子流向的情况一致.构型 $1^{(4)}$,构型 $1^{(2)}$,构型 $2^{(4)}$,构型 $2^{(2)}$,构型 $3^{(4)}$,构型 $3^{(2)}$,构型 $4^{(2)}$ 的电子流动方向为 $\text{Co}, \text{Mo} \rightarrow \text{S}$,构型 $4^{(4)}$ 的电子流动方向为 $\text{Co} \rightarrow \text{Mo}, \text{S}$.根据上述结论可以进一步分析出:在团簇 Co_3MoS 构型中,金属原子一般作为构型中的电子供体,非金属原子一般作为构型中的电子受体.

表 1 团簇 Co_3MoS 各原子电荷量

构型	电荷量/e		
	ΣCo	Mo	S
$1^{(4)}$	0.152	0.169	-0.322
$1^{(2)}$	0.058	0.212	-0.270
$2^{(4)}$	0.153	0.190	-0.343
$2^{(2)}$	0.102	0.194	-0.295
$3^{(4)}$	0.017	0.271	-0.287
$3^{(2)}$	0.236	0.101	-0.337
$4^{(4)}$	0.317	-0.051	-0.265
$4^{(2)}$	0.128	0.140	-0.269

为了更加直观地观察团簇 Co_3MoS 各稳定构型的电子流动情况,以构型为横坐标,电荷量为纵坐标,绘制如图 2 所示的折线图.电子流动性强弱是根据各构型原子间的电荷量差值大小来判断的.由图 2 可知:Mo 原子与 S 原子电荷量的变化趋势基本相同;Mo 原子、S 原子与 Co 原子电荷量的变化趋势相反;只有在构型 $3^{(2)}$ 和构型 $4^{(4)}$ 处的变化情况较为特殊,在这 2 处 Co 原子和 S 原子电荷量的变化趋势基本相同,而 Co 原子、S 原子与 Mo 原子电荷量的变化趋势相反.结合原子内电子流动方向的结论,可以进一步推断:构型 $1^{(4)}$,构型 $1^{(2)}$,构型 $2^{(4)}$,构型 $2^{(2)}$,构型 $3^{(4)}$,构型 $4^{(2)}$ 的 Mo 原子为构型内部电子流动的主要贡献者,Co 原子贡献次之;构型 $3^{(2)}$,构型 $4^{(4)}$ 的电子流动的主要贡献者为 Co 原子.由图 2 可得出 8 种稳定构型的电子流动性强弱关系:构型 $4^{(4)}$ > 构型 $3^{(4)}$ > 构型 $1^{(2)}$ > 构型

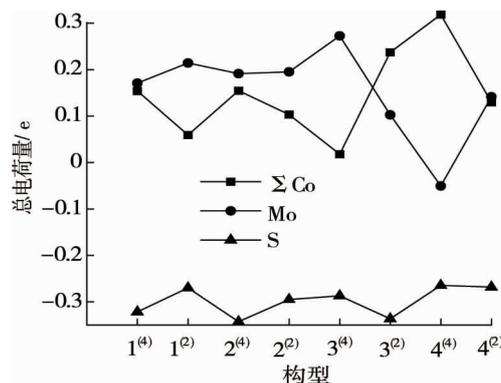


图 2 团簇 Co_3MoS 中每个原子变化趋势

$3^{(2)} > \text{构型 } 2^{(2)} > \text{构型 } 2^{(4)} > \text{构型 } 1^{(4)} > \text{构型 } 4^{(2)}$,其中同为三角双锥构型的构型 $4^{(4)}$ 和构型 $4^{(2)}$ 分别为稳定构型中的最优电子流动性构型和最差电子流动性构型,说明空间结构对团簇 Co_3MoS 内部的电子流动性的影响有限.通过对上述电子流动的关系式分析,发现重态对电子流动性强弱的影响没有表现出明显的规律,自旋多重度对各构型中原子间的电子流动情况还需进一步探究.

2.2.2 团簇 Co_3MoS 各原子轨道布居数变化分析

为了更清楚地解释微观下的分子化学现象,Mulliken提出将分子的电子密度看成由分子各原子轨道上的电子组成,电荷在各个原子轨道上都有一个分布或布居.分析这种布居数,可以得出电荷在原子轨道上分布的差异性,推导出轨道上电子分布的状态和电子转移等问题.团簇 Co_3MoS 各构型的布居数见表2.布居数的数值为正值,表示电子流入该轨道;布居数的数值为负值,表明电子流出其对应的轨道.由表2可知:团簇 Co_3MoS 的Co原子的3d与4p轨道、Mo原子的5p轨道、S原子的3p与3d轨道上的布居数都为正值,表明上述的原子轨道有电子流入,其吸引电子能力较强;Co原子的4s轨道上的布居数都为负值,Mo原子除构型 $3^{(4)}$ 和 $4^{(2)}$ 外其余构型的4d轨道上的布居数都为负值,在Mo原子的5s轨道上除构型 $4^{(4)}$ 外其余构型的布居数都为负值,S原子的3s轨道上的布居数的变化量全为负值,表明这些轨道都有电子流出.从原子对应轨道上的布居数的整体情况来看:在团簇 Co_3MoS 内部,主要由原子的p轨道接受电子,s轨道提供电子.根据Pauli原理、能量最低原理及Hund规则可知:Co、Mo和S原子的4s、5s和3s轨道处于原子轨道的外层,相比内层而言不太稳定,于是位于s轨道不断运动的电子便会向外层的p轨道转移,这就导致该团簇形成后,Co、Mo、S原子的p轨道的布居数增加,p轨道得电子,即s轨道的布居数减少,电子运动到了p轨道,同时反映出电子运动的不确定性;d轨道电子的变化情况较为复杂,Co和S原子表现为得到电子,Mo原子既有得电子构型又有失电子构型,说明了微观电子运动情况的复杂性和不确定性.

表2 团簇 Co_3MoS 各构型布居数

构型	Co_1			Co_2			Co_3		
	3d	4s	4p	3d	4s	4p	3d	4s	4p
$1^{(4)}$	0.786	-0.874	0.150	0.832	-1.235	0.276	0.862	-1.247	0.355
$1^{(2)}$	0.919	-1.348	0.345	0.829	-0.793	0.129	0.919	-1.348	0.345
$2^{(4)}$	0.747	-0.819	0.148	0.674	-1.168	0.434	0.670	-1.365	0.578
$2^{(2)}$	0.752	-1.095	0.361	0.804	-1.260	0.280	0.766	-0.883	0.233
$3^{(4)}$	0.843	-1.200	0.331	0.815	-1.019	0.308	0.880	-1.266	0.350
$3^{(2)}$	0.849	-0.942	0.130	0.894	-1.308	0.262	0.845	-1.389	0.479
$4^{(4)}$	0.884	-1.297	0.354	0.868	-1.329	0.336	0.888	-1.312	0.346
$4^{(2)}$	0.809	-1.179	0.395	0.815	-1.252	0.342	0.585	-1.066	0.472
构型	ΣCo	Mo			ΣMo	S			ΣS
		4d	5s	5p		3s	3p	3d	
$1^{(4)}$	-0.096	-0.134	-0.466	0.438	-0.162	-0.095	0.377	0.040	0.322
$1^{(2)}$	-0.002	-0.009	-0.387	0.195	-0.201	-0.123	0.351	0.042	0.270
$2^{(4)}$	-0.103	-0.080	-0.302	0.205	-0.177	-0.129	0.433	0.038	0.343
$2^{(2)}$	-0.044	-0.006	-0.553	0.374	-0.185	-0.075	0.329	0.042	0.295
$3^{(4)}$	0.0410	0.025	-0.475	0.191	-0.259	-0.115	0.360	0.042	0.287
$3^{(2)}$	-0.180	-0.074	-0.288	0.273	-0.090	-0.119	0.417	0.039	0.337
$4^{(4)}$	-0.262	-0.122	0.123	0.067	0.067	-0.129	0.361	0.034	0.265
$4^{(2)}$	-0.077	0.028	-0.198	0.049	-0.122	-0.135	0.372	0.031	0.269

为了进一步探究团簇 Co_3MoS 内的电子流动情况,根据每个原子三类轨道的布居数的极值差,将各个稳定构型原子的布居数的总变化量整理于表2.由表2可知:Co原子的布居数的总变化量除构型 $3^{(4)}$ 外,其

余构型的总变化量全为负值,表明整体上电子流出其原子轨道;Mo 原子的布居数的总变化量除构型 $4^{(4)}$ 外,其余构型的总变化量也全为负值,说明总体上 Mo 原子的轨道上有电子流出,为其他原子提供电子;S 原子的所有构型的布居数的总变化量为正,表示有电子流入.根据上述团簇内的电子流动现象,不难得出团簇 Co_3MoS 的内部电子流向主要由金属原子 Co 和 Mo 原子流向非金属原子 S.而对于较为特殊的构型 $3^{(4)}$ 和构型 $4^{(4)}$,则说明其原子的外层轨道的电子运动情况较为复杂,受其他因素的影响较大,如原子间作用力、磁场等因素.

为了进一步判断团簇 Co_3MoS 各原子电子流动的强弱程度,通过对表 2 中的数据进行处理得到表 3.由表 3 中各原子轨道布居数的变化情况可判断各原子轨道电子流动性强弱:Co-4s 轨道>Mo-5s 轨道>Co-3d 轨道>Co-4p 轨道>Mo-5p 轨道>Mo-4d 轨道>S-3p 轨道>S-3s 轨道>S-3d 轨道.不难看出,金属原子 Co 和 Mo 内的电子流动性要优于非金属原子 S 的电子流动性,即在团簇 Co_3MoS 内部的电子流动过程中,金属原子 Co 和 Mo 是主要贡献者.通过分析电子的流动性规律,发现自旋多重态和空间结构对团簇 Co_3MoS 的原子轨道上的电子流动没有明显影响.

表 3 团簇 Co_3MoS 各原子轨道布居数变化量

Co			Mo			S		
3d	4s	4p	4d	5s	5p	3s	3p	3d
0.577	0.700	0.428	0.162	0.676	0.390	0.060	0.104	0.011

通过对电荷和布居数的分析发现:在团簇 Co_3MoS 中,金属原子 Co 和 Mo 是提供电子的主要供体,是团簇内部电子流动性较强的主要贡献者,金属原子增加了团簇内部电子的流动性,这也是金属原子在锂离子电池、超级电容器等应用材料方面表现出良好性质的原因.

2.3 团簇 Co_3MoS 电子自旋密度分析

2.3.1 团簇 Co_3MoS 各原子的电子自旋密度

团簇 Co_3MoS 中各原子的电子自旋密度是对团簇稳定性产生影响的重要因素之一,分析各原子的自旋密度对研究团簇的结构稳定性具有十分重要的意义.团簇 Co_3MoS 各原子的电子自旋密度见表 4.原子的电子自旋密度正负值分别表示 α 成单电子出现的净概率密度和 β 成单电子出现的净概率密度.由表 4 可知:构型 $1^{(4)}$,构型 $1^{(2)}$,构型 $2^{(4)}$,构型 $3^{(4)}$,构型 $3^{(2)}$ 的 3 个 Co 原子的电子分布都是自旋向上的 α 电子,构型 $2^{(2)}$ 有 2 个自旋向上的 α 电子,构型 $4^{(4)}$,构型 $4^{(2)}$ 只有 1 个自旋向上的 α 电子;Mo 原子在构型 $1^{(4)}$ ~构型 $3^{(2)}$ 中的电子分布都为自旋向下的 β 单电子,其余 2 个构型 $4^{(4)}$ 和构型 $4^{(2)}$ 的电子分布则为 α 电子;S 原子的电子分布情况和 Mo 原子完全相反,构型 $4^{(4)}$ 和构型 $4^{(2)}$ 的电子分布为 β 电子,其余构型电子分布为 α 电子.不难发现:稳定构型 $1^{(4)}$ 和构型 $1^{(2)}$ 中各 Co 原子的电子自旋密度数值十分接近,说明 2 个构型的 Co 原子的 α 电子分布较为均匀,促进了 2 个构型的稳定性.而最不稳定的 2 个构型 $4^{(4)}$ 和构型 $4^{(2)}$,其 Co 原子的电子自旋密度数值相差较大,既有自旋向上的电子又有自旋向下的电子,与构型 $1^{(4)}$ 和构型 $1^{(2)}$ 相比,构型 $4^{(4)}$ 和构型 $4^{(2)}$ 不太稳定.

表 4 团簇 Co_3MoS 各原子的电子自旋密度

构型	Co ₁	Co ₂	Co ₃	Mo	S
$1^{(4)}$	2.196	2.120	2.102	-3.472	0.053
$1^{(2)}$	1.908	1.958	1.910	-4.782	0.005
$2^{(4)}$	2.169	2.558	2.352	-4.190	0.110
$2^{(2)}$	2.273	-2.143	2.263	-1.410	0.017
$3^{(4)}$	2.274	2.304	2.148	-3.789	0.063
$3^{(2)}$	1.768	1.894	1.919	-4.596	0.015
$4^{(4)}$	-2.068	2.084	-2.043	5.072	-0.045
$4^{(2)}$	-2.349	2.099	-2.779	4.162	-0.134

2.3.2 团簇 Co_3MoS 各原子间的电子自旋密度

为了更全面、更深入地分析团簇稳定性这一性质,引入团簇 Co_3MoS 各原子间的电子自旋密度来进行进一步辨析.原子间的电子自旋密度是判断构型原子间成键强度的一个重要依据,电子自旋密度数值的绝对值可以反映原子间成键强度的强弱.团簇 Co_3MoS 各原子间的电子自旋密度数据见表 5.表 5 中数值为正表示两原子成键时是 α 电子过剩,数值为负表明两原子成键时是 β 电子过剩.由表 5 可知:最稳定构型 1⁽⁴⁾ 的 $\text{Co}_1\text{-Co}_2$, $\text{Co}_1\text{-Co}_3$, $\text{Co}_1\text{-Mo}$, $\text{Co}_2\text{-Mo}$, $\text{Co}_2\text{-S}$, $\text{Co}_3\text{-S}$ 成键时 β 电子过剩, $\text{Co}_1\text{-S}$, $\text{Co}_2\text{-Co}_3$, $\text{Co}_3\text{-Mo}$, Mo-S 成键时 α 电子过剩;最不稳定构型 4⁽²⁾ 的 $\text{Co}_1\text{-Co}_2$, $\text{Co}_1\text{-Mo}$, $\text{Co}_2\text{-Co}_3$, $\text{Co}_2\text{-S}$, $\text{Co}_3\text{-Mo}$, Mo-S 成键时 β 电子过剩, $\text{Co}_1\text{-Co}_3$, $\text{Co}_1\text{-S}$, $\text{Co}_2\text{-Mo}$, $\text{Co}_3\text{-S}$ 成键时 α 电子过剩.构型 1⁽⁴⁾ 的 $\text{Co}_1\text{-Co}_2$ 和 $\text{Co}_1\text{-Mo}$, $\text{Co}_3\text{-S}$ 和 Mo-S , $\text{Co}_2\text{-Mo}$ 和 $\text{Co}_2\text{-S}$ 相互之间的电子自旋密度绝对值相差不大,对该构型的稳定性起到了一定的促进作用.

为了进一步探究原子间的成键类型对稳定性的影响,为方便讨论,将构型 1⁽⁴⁾,构型 1⁽²⁾ 和构型 2⁽⁴⁾ 定义为第一类构型(稳定构型),构型 2⁽²⁾,构型 3⁽⁴⁾,构型 3⁽²⁾ 定义为第二类构型(一般稳定构型),构型 4⁽⁴⁾ 和构型 4⁽²⁾ 定义为第三类构型(相对不稳定构型).深入分析表 5 中的数据发现:第一类和第二类构型的 $\text{Co}_3\text{-Mo}$ 和 Mo-S 成键时均为 α 电子过剩,而与之相比不太稳定的第三类构型的 $\text{Co}_3\text{-Mo}$ 和 Mo-S 成键时为 β 电子过剩,这说明 $\text{Co}_3\text{-Mo}$ 和 Mo-S 成键时 α 电子过剩对团簇的稳定性具有一定的积极意义,而它们成键时的 β 电子过剩可能会对稳定性有一定的负面作用;除构型 2⁽⁴⁾ 外,前 2 类构型的 $\text{Co}_2\text{-Co}_3$ 成键时 α 电子过剩起主要作用,而第三类构型该键成键时均为 β 电子过剩,表明该键成键时 α 电子过剩对稳定性起正面作用,而 β 电子过剩表现为相反作用; $\text{Co}_1\text{-Co}_3$ 和 $\text{Co}_3\text{-S}$ 成键时前 2 类构型 β 电子过剩起主要作用,而第三类构型 $\text{Co}_1\text{-Co}_3$ 和 $\text{Co}_3\text{-S}$ 键成键时均为 α 电子过剩,说明该 2 种键成键时的 β 电子过剩对构型稳定性起正面作用; $\text{Co}_1\text{-Co}_2$, $\text{Co}_1\text{-Mo}$, $\text{Co}_2\text{-Mo}$, $\text{Co}_1\text{-S}$, $\text{Co}_2\text{-S}$ 这 5 种键成键时 α 电子和 β 电子的过剩分布比较复杂,具体对构型稳定性的作用需在后续进行更深层次的研究,这反映微观粒子运动的不确定性.因此, $\text{Co}_3\text{-Mo}$, Mo-S , $\text{Co}_2\text{-Co}_3$ 成键时的 α 电子过剩和 $\text{Co}_1\text{-Co}_3$, $\text{Co}_3\text{-S}$ 成键时的 β 电子过剩对构型稳定性起到不同程度的正面促进作用.

表 5 团簇 Co_3MoS 各原子间的电子自旋密度

构型	$\text{Co}_1\text{-Co}_2$	$\text{Co}_1\text{-Co}_3$	$\text{Co}_1\text{-Mo}$	$\text{Co}_1\text{-S}$	$\text{Co}_2\text{-Co}_3$	$\text{Co}_2\text{-Mo}$	$\text{Co}_2\text{-S}$	$\text{Co}_3\text{-Mo}$	$\text{Co}_3\text{-S}$	Mo-S
1 ⁽⁴⁾	-0.015 4	-0.000 4	-0.014 6	0.001 7	0.079 5	-0.008 1	-0.005 0	0.042 6	-0.032 6	0.034 7
1 ⁽²⁾	0.024 0	-0.009 9	0.027 1	-0.025 9	0.025 4	0.033 6	0.009 4	0.026 4	-0.026 0	0.064 3
2 ⁽⁴⁾	-0.008 5	0.048 9	-0.009 8	0.000 3	-0.030 0	0.050 5	-0.000 3	0.042 8	-0.046 7	0.062 9
2 ⁽²⁾	-0.004 1	0.009 4	0.011 5	-0.034 1	0.005 4	0.048 7	0.007 1	0.032 5	0.007 3	0.018 0
3 ⁽⁴⁾	0.063 6	-0.052 7	0.045 7	-0.043 8	0.076 4	0.000 8	-0.003 9	0.050 4	-0.037 0	0.072 9
3 ⁽²⁾	0.003 8	-0.007 1	-0.010 1	0.001 2	0.027 9	0.008 6	-0.001 5	0.054 7	-0.038 4	0.068 2
4 ⁽⁴⁾	-0.032 1	0.017 6	-0.069 5	0.035 7	-0.032 4	-0.003 7	-0.004 7	-0.055 7	0.031 8	-0.027 2
4 ⁽²⁾	-0.054 4	0.028 4	-0.041 5	0.040 2	-0.028 6	0.001 5	-0.009 6	-0.035 5	0.032 0	-0.011 9

3 结论

1) 团簇 Co_3MoS 各个构型呈现电中性.在团簇 Co_3MoS 中,一般金属原子作为提供电子的供体,是构型内部电子流动的主要贡献者,非金属原子作为接受电子的受体,吸引金属原子的外层电子.

2) 团簇 Co_3MoS 中的各原子主要由 p 轨道接受电子,s 轨道提供电子,d 轨道存在接受和提供电子两种形式;金属原子的电子流动性要优于非金属原子,即金属原子 Co 和 Mo 的电子主要流向 S 原子.

3) 团簇 Co_3MoS 的各个构型内, α 电子和 β 电子的分布情况等因素会影响构型的稳定性,但不是决定性因素.

4)整体来看,金属原子 Co 和 Mo 是团簇 Co_3MoS 内部电子流动性较强的主要贡献者,是该团簇在电池和电容器等领域展现出良好性质的主要原因。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 徐诗浩,方志刚,韩建铭,等.团簇 V_3B_2 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.
- [3] CHENG W M, SHANG R. Transition metal-catalyzed organic reactions under visible light: recent developments and future perspectives [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(16): 9170-9196.
- [4] GAO J J, YANG H B, HUANG X, et al. Enabling direct H_2O_2 production in acidic media through rational design of transition metal single atom catalyst [J]. Chem, 2020, 6(3): 658-674.
- [5] FAN J, EKSPONG J, ASHOK A, et al. Solid-state synthesis of few-layer cobalt-doped MoS_2 with CoMoS phase on nitrogen-doped graphene driven by microwave irradiation for hydrogen electrocatalysis [J]. RSC Advances, 2020, 10(56): 34323-34332.
- [6] WU Z, GUO J, WANG J, et al. Hierarchically porous electrocatalyst with vertically aligned defect-rich CoMoS nanosheets for the hydrogen evolution reaction in an alkaline medium [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(6): 5288-5294.
- [7] SUN Y, WANG C, DING T, et al. Fabrication of amorphous CoMoS_4 as a bifunctional electrocatalyst for water splitting under strong alkaline conditions [J]. Nanoscale, 2016, 8(45): 18887-18892.
- [8] WANG B, LIU Y, HAO J, et al. Synergetic optimization via composition-dependent nanostructuring in Co-Mo-S electrocatalysts for efficient hydrogen evolution in alkaline solution [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13: 3501-3515.
- [9] GANESH R S, DURGADEVI E, SILAMBARASAN K, et al. Effect of ethylenediamine on morphology of 2D Co-Mo-S@NG hybrids and their enhanced electrocatalytic activity for DSSCs application [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 105:104725.
- [10] PATIL S J, LEE D W. Scalable and ascendant synthesis of carbon cloth coated hierarchical core-shell $\text{CoMoS}@ \text{Co}(\text{OH})_2$ for flexible and high-performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(20): 9592-9603.
- [11] LIU B, LIU L, CHAI Y, et al. Highly active $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts ex situ presulfided with ammonium sulfide for selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking gasoline [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(6): 2041-2049.
- [12] SALAZAR N, SCHMIDT S B, LAURITSEN J V. Adsorption of nitrogenous inhibitor molecules on MoS_2 and CoMoS hydrodesulfurization catalysts particles investigated by scanning tunneling microscopy [J]. Journal of Catalysis, 2019, 370: 232-240.
- [13] GUO G, SONG Z, CONG C, et al. CoMoS_4 Nanoflowers as Anode for Secondary Lithium Batteries [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2006, 9(4): 653-656.
- [14] DOMINGUEZ N, TORRES B, BARRERA L A, et al. Bimetallic CoMoS Composite Anchored to Biocarbon Fibers as a High-Capacity Anode for Li-Ion Batteries [J]. ACS Omega, 2018, 3(8): 10243-10249.
- [15] LU Y, FONG E. Biomass-mediated synthesis of carbon-supported nanostructured metal sulfides for ultra-high performance lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(7): 2738-2745.
- [16] BALAMURUGAN J, LI C, PEERA S G, et al. High-energy asymmetric supercapacitors based on free-standing hierarchical Co-Mo-S nanosheets with enhanced cycling stability [J]. Nanoscale, 2017, 9(36): 13747-13759.
- [17] WU S, CHEN Y, JIAO T, et al. An aqueous Zn-ion hybrid supercapacitor with high energy density and ultrastability up to 80 000 cycles [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(47): 1902915.
- [18] YANG J, XUAN H, YANG G, et al. Formation of a flower-Like Co-Mo-S on reduced graphene oxide composite on nickel foam with enhanced electrochemical capacitive properties [J]. ChemElectroChem, 2018, 5(23): 3748-3756.

- [19] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471–2474.
- [20] HOHENBERG P, KOHN W. Density functional theory (DFT) [J]. *Physical Review*, 1964, 136: B864.
- [21] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140: A1133.
- [22] BECK A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [23] 李桃梅, 易平贵, 于贤勇, 等. N-(2-羟基苯亚甲基)苯胺衍生物分子内质子转移取代基效应的密度泛函理论研究[J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 32(4): 84–89.
- [24] 李雯博, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Co_5B_2 反应活性的 DFT 研究[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(4): 76–83.
- [25] 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.
- [26] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A.1 [CP]. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
- [27] HAY P J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 66(10): 4377–4384.
- [28] HAY P J, WADT W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 270–283.
- [29] FANG Z G, HU H Z, GUO J X. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni_4P [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2006, 25(1): 7–16.
- [30] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni_3CoP 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): 54–60.