

团簇 NiCo_2S_4 极性及其成键性质

曾鑫渔, 方志刚, 井润田, 王倩, 毛智龙, 朱依文
(辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:依据密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/Lan12dz 水平下对团簇 NiCo_2S_4 进行优化计算,确定 11 种优化构型,分析其极性和成键性质,结果表明:构型 1⁽³⁾ 极性最大,构型 4⁽³⁾ 极性最小。键长分析中,Ni-Co 和 Co-Co 键存在拮抗作用,Ni-S、Co-S 和 S-S 键存在协同作用,同种金属原子成键效果最佳,同种非金属原子最差。键级分析中,构型 4⁽¹⁾ 和构型 6⁽¹⁾ 的各键键级全为正值,成键强度高。态密度图分析得到主要存在的化学键杂化方式:三重态构型中,Ni-Co 键和 Co-Co 键存在 d-d 杂化、p-p 杂化,Ni-S 键和 Co-S 键存在 p-d 杂化,S-S 键存在 p-p 杂化;单重态构型中,Ni-Co 键、Ni-S 键、Co-S 键、Co-Co 键和 S-S 键存在 d-d 杂化,且 Ni-Co 键和 Co-Co 键还存在 p-p 杂化。

关键词:团簇 NiCo_2S_4 ; 极性; 成键性质; 密度泛函理论; 态密度图

DOI:10.15938/j.jhust.2023.01.016

中图分类号: O641.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2023)01-0129-08

Polarity and Bonding Properties of Cluster NiCo_2S_4

ZENG Xinyu, FANG Zhigang, JING Runtian, WANG Qian, MAO Zhilong, ZHU Yiwen
(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract:Based on density functional theory (DFT), the cluster NiCo_2S_4 was optimized at B3LYP/Lan12dz level in order to determine eleven optimized configurations and analyze their polarity and bonding properties. The results showed that the polarity of configuration 1⁽³⁾ is the largest and the polarity of configuration 4⁽³⁾ is the smallest. In the bond length analysis, Ni-Co and Co-Co bonds have antagonistic effect, and Ni-S, Co-S and S-S bonds have synergistic effect. The bonding effect of the same metal atom is the best, and the same non-metallic atom is the worst. In the bond level analysis, the bond levels of configuration 4⁽¹⁾ and configuration 6⁽¹⁾ are all positive, and the bonding strength is strong. The main chemical bond hybridization modes are obtained by density of states diagram analysis; in the triplet configurations, there are d-d and p-p hybridization in Ni-Co bond and Co-Co bond, p-d hybridization in Ni-S bond and Co-S bond, and p-p hybridization in S-S bond; in the singlet configurations, there is d-d hybridization in Ni-Co bond, Ni-S bond, Co-S bond, Co-Co bond and S-S bond, and p-p hybridization in Ni-Co bond.

Keywords: cluster NiCo_2S_4 ; polarity; bonding properties; density functional theory; state density map

0 引言

近年来,过渡金属硫化物因具有合适的能带结构和良好的可见光性^[1]被认为是一类新型可应用于

超级电容器^[2-3]的高电容活性材料而受到广泛关注。与此同时,Ni-Co 氧化物纳米结构因其具有灵活的离子交换性、良好的氧化还原活性、低成本和环境友好型而被认为是一种极具吸引力的电活性材料,而硫的电负性比氧低,用硫代替氧可以形成更灵活的结

收稿日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51634004); 国家级大学生创新创业训练计划(202110146027、202010146009、20201014016); 辽宁省大学生创新创业训练计划(202110146055、202110146052、202110146030、202110146056、202110146040、202110146049)。

作者简介: 曾鑫渔(2000—),女,本科生;

井润田(2000—),女,本科生。

通信作者: 方志刚(1964—),男,博士,教授,博士研究生导师,E-mail:lnfzg@163.com。

构,防止电解质离子插入引起的结构解体^[4]。因此以 Ni-Co-S 为主的非晶态合金^[5-6] 由于能够提供丰富的氧化还原反应^[7]、具有比相应金属更高的导电率且为非贵金属^[8] 硫化物等方面的优势而成为研究热点。在目前已有的科研成果来看,大多是通过改变其原子比例和材料结构来对其电化学方面的性质进行优化探究。如 Hui 等^[9] 采用环氧树脂填充、炭化和水热生长 NiCo_2S_4 纳米棒的方法,制备出具有更优异电化学储能性能的电极材料;两组 Wang 等^[10-11] 均是通过改变硫空位量来影响材料性能,寻找出具有最佳的析氢活性和电化学性质的硫空穴位量;Li 等^[12] 通过调节水和乙二醇的比例来改变 NiCo_2S_4 的结构从而增强其电化学性质和循环稳定性。通过实验虽能表现材料的宏观性质,却无法体现其微观结构。因此将在现有团簇模型 NiCo_2S_4 ^[13] 的基础上,从微观角度研究其极性和成键性质,期望可以为 Ni-Co-S 三元体系的进一步探索提供理论参考。

1 计算方法

根据拓扑学原理^[14-15] 设计出团簇 NiCo_2S_4 的初始构型近 50 种,运用密度泛函理论^[16-17] 在 B3LYP 杂化和 Lanl2dz 赝势基组下对初始构型进行结构优化和频率等参数运算,其中对 Co、Ni、S 三个原子采用含相对论修正的有效核电势价电子从头计算基组^[18],即采用 18-eECP 的双 ξ 基组 (3s、3p、3d/2s、2p、2d),并在 S 原子上添加极化函数 $\xi_{s,d} = 0.55$ ^[19]。偶极矩采用基于密度泛函理论的有限电场法^[20] 结合笛卡尔坐标计算得到。

优化收敛条件为最大作用力小于 0.000 45,均方根作用力小于 0.000 3,最大位移小于 0.001 8,均方根位移小于 0.001 2。

以上计算过程均通过 Gaussian09 程序在 HP-Z440 计算机上完成。

2 结果及讨论

2.1 团簇 NiCo_2S_4 优化构型

将团簇 NiCo_2S_4 进行空间立体结构设计,并分为单、三重态后进行优化和计算,通过排除含虚频的不稳定构型及相同构型,共得到 11 种优化构型,其中单重态 6 种,三重态 5 种。

如图 1 所示,将其根据能量由低到高排序,编号

右上角括号内数字表示重态,编号后括号内的数字表示相对能量,其数值以能量最低的构型 1⁽³⁾ 为参考零点(设其能量值为 0 kJ/mol)计算得出。这 12 种优化构型的空间结构有六棱锥、五棱双锥、单帽四棱双锥,其中又以五棱双锥结构居多。空间结构为六棱锥的构型分别是 3⁽¹⁾、6⁽¹⁾,五棱双锥的构型分别是 1⁽³⁾、4⁽³⁾、5⁽³⁾、1⁽¹⁾、4⁽¹⁾,单帽四棱双锥的构型分别是 2⁽³⁾、3⁽³⁾、5⁽¹⁾、2⁽¹⁾。图 1 中相对能量较低且空间结构较多的为五棱双锥,因此可以判断五棱双锥是团簇 NiCo_2S_4 的优势结构。

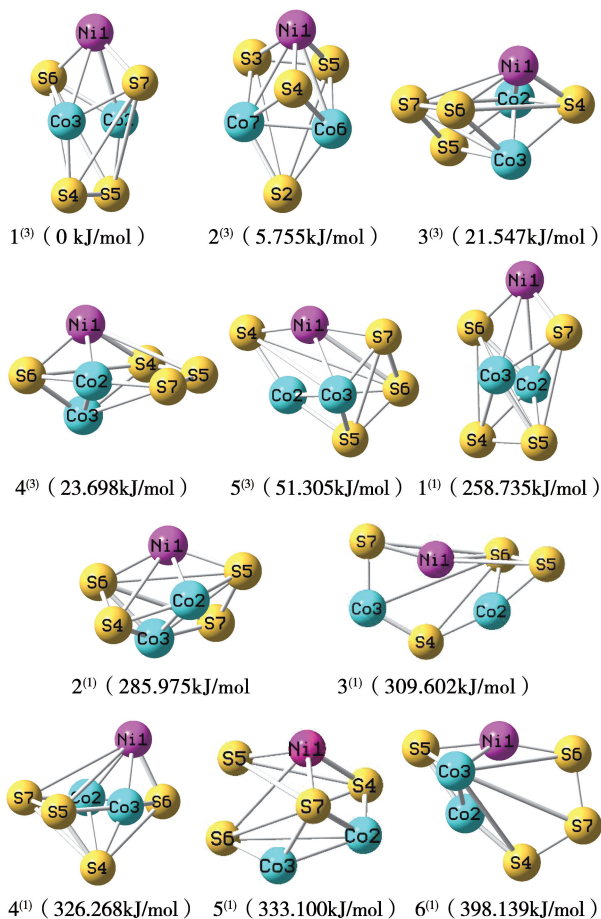


图 1 团簇 NiCo_2S_4 优化构型图

Fig. 1 Optimized configuration of cluster NiCo_2S_4

2.2 团簇 NiCo_2S_4 的极性

偶极矩定义为正、负电荷中心间的距离 d 和电荷中心所带电量 q 的乘积,数学表达式为 $\mu = qd$,单位是德拜(D),正方向规定为从正电中心指向负电中心,可以衡量分子的极性大小,一般来说,偶极矩越大,分子极性越大。将团簇 NiCo_2S_4 的各方向上的偶极矩和总偶极矩数据列于下表。在 X 方向上,除构型 2⁽³⁾、3⁽³⁾ 和 2⁽¹⁾ 外,其余构型的偶极矩方向均是从负电中心指向正点中心,且除构型 3⁽¹⁾ 的剩余

构型向负电中心的偏移较大。在 Y 方向上,三重态中除构型 3⁽³⁾ 外,偶极矩方向均从正电中心指向负电中心;单重态虽一半为负,一半为正,但从绝对值大小即中心偏移情况来看,整体还是以从正电中心指向负电中心的方向为主。在 Z 方向上,同上述分析方法一致,三重态整体以从正电中心指向负电中心的方向为主,而单重态 2 个方向上的构型从数量到数值大小都较为均衡,因而整体并无明确指定方向。

表 1 团簇 NiCo_2S_4 优化构型的偶极矩 (D)
Tab. 1 Dipole moment of optimized configuration of cluster NiCo_2S_4

构型	X	Y	Z	Total
1 ⁽³⁾	-4.486	0.281	0.073	4.496
2 ⁽³⁾	2.563	0.448	-0.001	2.602
3 ⁽³⁾	1.474	-1.061	-1.126	2.137
4 ⁽³⁾	-1.221	0.06	-0.166	1.234
5 ⁽³⁾	-2.028	0.464	3.406	3.991
1 ⁽¹⁾	-2.059	-0.002	-0.003	2.059
2 ⁽¹⁾	0.631	-0.736	0.78	1.244
3 ⁽¹⁾	-0.558	1.543	-0.196	1.652
4 ⁽¹⁾	-2.756	1.515	-2.374	3.940
5 ⁽¹⁾	-2.562	1.544	-0.064	2.992
6 ⁽¹⁾	-2.444	-0.449	2.846	3.778

从总偶极矩大小可以看出各构型的极性大小,从大到小依次排列为:1⁽³⁾ > 5⁽³⁾ > 4⁽¹⁾ > 6⁽¹⁾ > 5⁽¹⁾ > 2⁽³⁾ > 3⁽³⁾ > 1⁽¹⁾ > 3⁽¹⁾ > 2⁽¹⁾ > 4⁽³⁾, 所以团簇 NiCo_2S_4 中构型 1⁽³⁾ 极性最大,构型 4⁽³⁾ 极性最小。

2.3 团簇 NiCo_2S_4 的成键性质

2.3.1 键长

根据价键理论可知,原子形成分子时,原子轨道重叠越多,成键越牢固,而原子间键长越短,键级越强,原子间所成键的重叠程度就会越高,成键强度也就越强,因此原子间键长与键级是判断原子间成键强度的重要依据。从键长的角度来说,可以通过比较原子间的距离和实际成键长度来判断成键强度强弱。若键长小于原子间的距离,则成键的重叠程度较高,成键强度较强。已知在团簇 NiCo_2S_4 中 Ni-Co 原子间的距离为 0.301 nm, Ni-S 为 0.237 nm, Co-Co 为 0.304 nm, Co-S 为 0.240 nm, S-S 为 0.176 nm。

为简便分析,将团簇 NiCo_2S_4 各优化构型的键

长平均值列于表 2,其中 d_1 为三重态中各键键长平均值-原子间距离, d_2 为单重态各键键长平均值-原子间距离, d 为各键的总平均值-原子间距离。相比较表中的 d 而言, Ni-Co 键和 Co-Co 键为负值,说明原子间所成键的重叠程度较高,成键强度较强;其余 3 种键数据均为正值,表明其原子间所成键的重叠程度较低,成键强度较弱。因此在团簇 NiCo_2S_4 中,金属键的成键效果较好,对团簇整体的成键强度起促进作用,而 X-S 键 (X: Ni, Co, S) 成键效果较差,对团簇整体的成键强度起削弱作用。又各键键长表现情况为: Co-Co 键表现最好, S-S 键表现最差,同时这两者均为同种原子成键,所以推测在团簇中,同种金属原子间成键效果最佳,同种非金属原子间效果最差。

表 2 团簇 NiCo_2S_4 优化构型的键长平均值 /nm
Tab. 2 Average bond length of optimized configuration of cluster NiCo_2S_4 /nm

构型	Ni-Co	Ni-S	Co-Co	Co-S	S-S	
三重态	1 ⁽³⁾	0.292	0.358	0.262	0.259	0.355
	2 ⁽³⁾	0.296	0.289	0.347	0.288	0.326
	3 ⁽³⁾	0.325	0.268	0.246	0.273	0.355
	4 ⁽³⁾	0.259	0.299	0.274	0.294	0.348
	5 ⁽³⁾	0.259	0.287	0.305	0.321	0.360
单重态	1 ⁽¹⁾	0.314	0.351	0.214	0.236	0.336
	2 ⁽¹⁾	0.267	0.267	0.226	0.257	0.349
	3 ⁽¹⁾	0.245	0.257	0.376	0.314	0.389
	4 ⁽¹⁾	0.240	0.366	0.220	0.261	0.339
	5 ⁽¹⁾	0.292	0.248	0.232	0.293	0.339
	6 ⁽¹⁾	0.232	0.284	0.229	0.319	0.357
d	-0.002	0.061	-0.023	0.046	0.120	

为进一步探究团簇 NiCo_2S_4 中的键长特点,将 5 种化学键根据成键的原子种类划分成金属键和 X-S 键,同时为便于分析绘制出如图 2、图 3 所示的折线图。在团簇 NiCo_2S_4 中金属键有 Ni-Co 和 Co-Co 键,根据图 3 可以看出这两种金属键在各构型中的键长变化趋势除构型 6⁽³⁾ ~ 1⁽¹⁾ 和构型 3⁽¹⁾ ~ 4⁽¹⁾ 外其余正好相反,则两者可能相互抑制,而图 4 中 Ni-S、Co-S 和 S-S 键的变化趋势除构型 1⁽³⁾ ~ 2⁽³⁾ 构型 3⁽¹⁾ ~ 4⁽¹⁾ 外完全一致,则三者可能相互促进。分析过程中发现构型 3⁽¹⁾ ~ 4⁽¹⁾ 的走势比较特别,从构型 3⁽¹⁾ ~ 4⁽¹⁾ 的 Ni-Co 和 Ni-S 键的键长增长,其余各键长减短。联系 2.2 节中部分结论可知构型 4⁽¹⁾ 的结构五

棱双锥为优势结构,但构型 4⁽¹⁾ 的稳定性却弱于构型 3⁽¹⁾,推测其一部分原因是构型 3⁽¹⁾ 中多数键长构型 4⁽¹⁾ 短,这导致其成键效果更好,成键强度更大。但这仅为特例,因此成键强度与原子的空间排布对稳定性具有一定的影响力但是否为决定性作用还有待商榷。

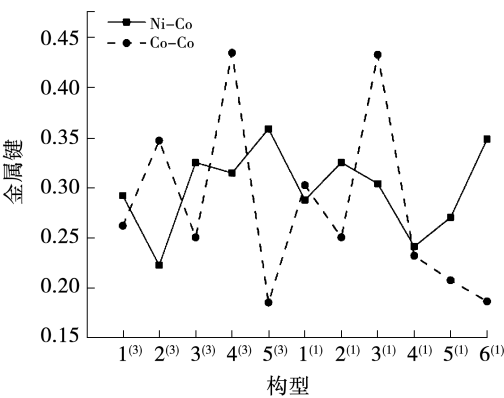


图 2 团簇 NiCo_2S_4 各优化构型的金属键长
Fig. 2 Metal bonds of optimized configurations of cluster NiCo_2S_4

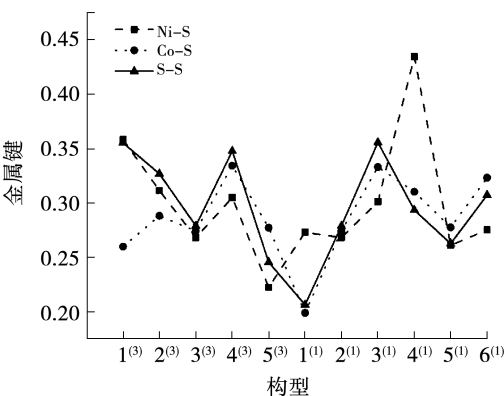


图 3 团簇 NiCo_2S_4 各优化构型的 X-S 键长
Fig. 3 X-S bonds of optimized configurations of cluster NiCo_2S_4

2.3.2 键级

键级是衡量化学键相对强弱的参数,在形成化学键时,键级对化学键的形成有两种作用,当其数值为正时呈成键作用,成键强度强;数值为负时呈反键作用,成键强度弱。收集并处理 out 文件的键级数据,得到表 3 的键级平均值。并从构型角度分析发现,只有构型 4⁽¹⁾ 和构型 6⁽¹⁾ 的各键级均为正值,故在两种构型中所有化学键均呈成键作用,成键强度较强;但是依据表 1 数据可知,构型 4⁽¹⁾ 和构型 6⁽¹⁾ 的热力学稳定性相对较差,这说明了成键强度对热

力学稳定性虽然有一定影响,但并不起决定性作用。从化学键来看,各构型中 Ni-S 和 Co-S 键的键级值均为正值,因而这两种键在团簇 NiCo_2S_4 中表现最好,均呈成键作用;Ni-Co 和 Co-Co 键的负值相对较多,因而这两种键表现相对较差,在各构型中呈反键作用的较多。因此,推测各构型的金属原子间成键与金属与硫的成键效果相比相对较差。

为便于分析各键级对团簇成键强度的贡献程度,处理表 3 数据得出键级贡献率如表 4 所示。表 3 中键级数值为负表示此键级对所对应键成键强度的贡献率为零,而表 4 每一列数据中零值越多表明存在该键对成键强度没有贡献的构型越多。

表 3 团簇 NiCo_2S_4 优化构型的键级平均值
Tab. 3 Average bond order values of optimized configuration of cluster NiCo_2S_4

	Ni-Co	Ni-S	Co-Co	Co-S	S-S
1 ⁽³⁾	-0.140	0.141	0.003	0.164	0.006
2 ⁽³⁾	-0.087	0.154	0.027	0.152	-0.003
3 ⁽³⁾	-0.035	0.106	-0.080	0.121	0.019
4 ⁽³⁾	-0.035	0.104	-0.027	0.112	0.027
5 ⁽³⁾	0.006	0.113	-0.037	0.108	0.025
1 ⁽¹⁾	-0.050	0.150	0.108	0.160	-0.001
2 ⁽¹⁾	-0.020	0.094	0.132	0.109	0.030
3 ⁽¹⁾	-0.027	0.101	-0.005	0.174	0.015
4 ⁽¹⁾	0.047	0.073	0.081	0.111	0.028
5 ⁽¹⁾	-0.044	0.164	0.102	0.139	0.015
6 ⁽¹⁾	0.041	0.092	0.112	0.089	0.035

由表 3 可见,Ni-Co 和 Co-Co 键没有贡献的情况最多,初步推断是因为金属原子间成键排斥作用更大,成键强度更小。此外,根据表 4 计算结果可以直接得出,各键贡献率的平均值的大小顺序为:Co-S > Ni-S > Co-Co > Ni-Co > S-S,这表明了 Co-S 键的成键作用最大,增强团簇成键强度的程度最大;S-S 键的成键作用最小,在一定程度上削弱成键强度。值得一提的是,Co-Co 键对三重态中构型的成键强度几乎没有贡献;而在单重态的各个构型中该键贡献程度除构型 3⁽¹⁾ 为零外其余值均略大于平均值,综合单、三重态计算出的整体平均值相对其他键级平均值却并不算小;同时这种情况也表现在 Ni-Co 和 S-S 键的对比上,Ni-Co 键在有多数零值的前提下,因个

别数据的贡献率比 S-S 键大多数数据要大,而导致 Ni-Co 键平均贡献率高于 S-S 键。

表 4 团簇 NiCo_2S_4 优化构型中各键键级贡献率 / %
Tab. 4 Contribution rate of each bond order in optimized configuration of cluster NiCo_2S_4 / %

	Ni-Co	Ni-S	Co-Co	Co-S	S-S
1 ⁽³⁾	0	44.84	1.05	52.23	1.88
2 ⁽³⁾	0	42.86	7.40	49.74	0
3 ⁽³⁾	0	43.04	0	49.05	7.91
4 ⁽³⁾	0	40.89	0	48.45	10.65
5 ⁽³⁾	2.27	44.83	0	42.77	10.14
1 ⁽¹⁾	0	35.84	25.78	38.38	0
2 ⁽¹⁾	0	25.79	36.05	29.99	8.17
3 ⁽¹⁾	0	34.88	0	59.95	5.17
4 ⁽¹⁾	13.78	21.50	23.91	32.61	8.20
5 ⁽¹⁾	0	39.00	24.31	33.00	3.69
6 ⁽¹⁾	11.20	25.03	30.31	24.01	9.45
平均值	9.08	36.23	21.26	41.83	7.25

2.3.3 态密度图

态密度图可以反映出电子在各个轨道的分布状况和原子间的相互作用情况,还可以揭示化学键的重要信息,因此在图 4 绘制出总态密度图(TDOS)和分波态密度图(PDOS)来讨论团簇 NiCo_2S_4 的成键性质。其中 TDOS 表征构型在不同能量区间的电子分布情况,PDOS 表征构型内各原子在不同能量区间的各轨道电子状态,对比两类图可以得出各构型的不同轨道在指定能量区间内对总体电子分布的贡献情况,再根据贡献情况可以进一步得出同一构型内原子轨道间的杂化情况。图中竖直虚线表示费米能级即 E_{Fermi} ,其附近的电子云密度越大即图中虚线两端附近峰值越高,表明原子轨道电子得失能力越强。

将团簇 NiCo_2S_4 的 TDOS 分成最多 5 个峰,小于 -10 eV 能量区间的峰设为 A 峰;-10 ~ -5 eV 区间为 B 峰;-5 ~ 0 区间为 C 峰;0 ~ 5 eV 区间为 D 峰;5 eV 附近为 E 峰。大多数构型 5 个峰都是存在的,其中三重态的 C 峰更靠近高能量区 0 eV,单重态更靠近低能量区 -5 eV。从 TDOS 峰对应的 PDOS 同步峰可以进一步分析出原子间的轨道杂化情况。

在 A 峰中,构型 1⁽³⁾、2⁽³⁾ 和 5⁽³⁾ 对应 TDOS 中同步峰的对应该轨道为 Ni-4d、Co-4d、S-3p,说明 Ni-Co 键和 Co-Co 键存在 d-d 杂化,Ni-S 键和 Co-S 键存在 p-

d 杂化,S-S 键存在 p-p 杂化;构型 3⁽³⁾ 和 4⁽³⁾ 对应轨道中 Ni-4d 没有明显突起即 Ni-Co 键基本不存在 d-d 杂化;所有单重态构型对应峰处没有轨道杂化。

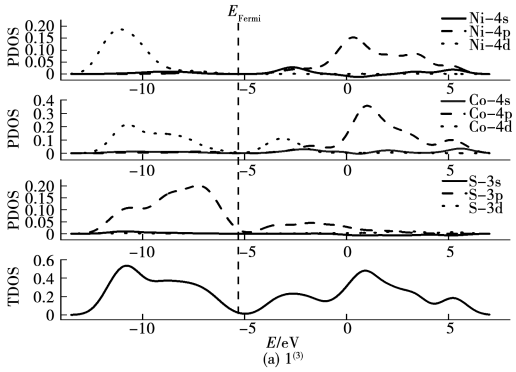
在 B 峰中,构型 1⁽³⁾ 和 5⁽³⁾ 对应轨道为 Co-4d 和 S-3p 即 Co-S 键存在 p-d 杂化,Co-Co 键存在 d-d 杂化,S-S 键存在 p-p 杂化;构型 3⁽³⁾ 和 4⁽³⁾ 对应轨道为 Ni-4d 和 S-3d 即 Ni-S 键和 S-S 键存在 d-d 杂化;所有单重态对应轨道均是 Ni-4d、Co-4d、S-3d,表明 Ni-Co 键、Ni-S 键、Co-S 键、Co-Co 键和 S-S 键存在 d-d 杂化。

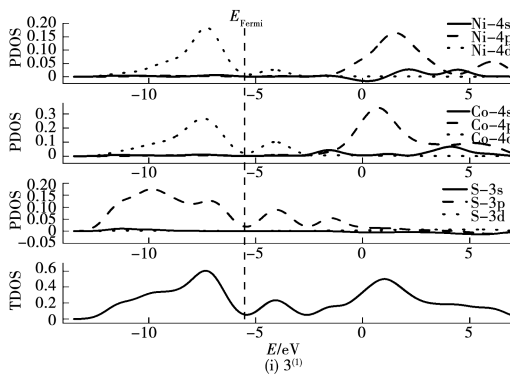
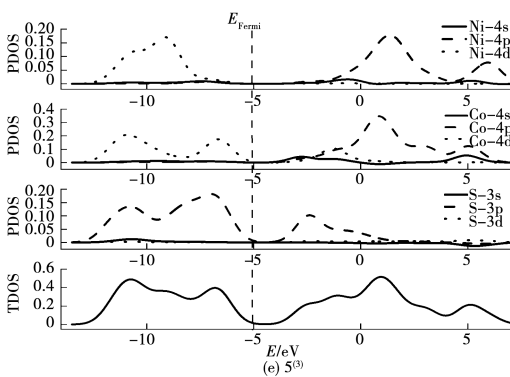
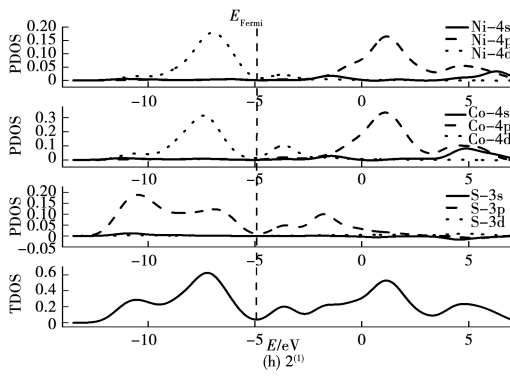
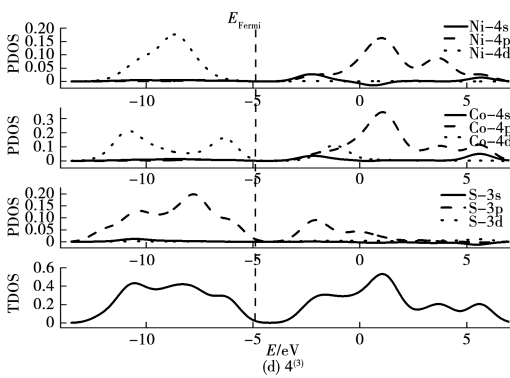
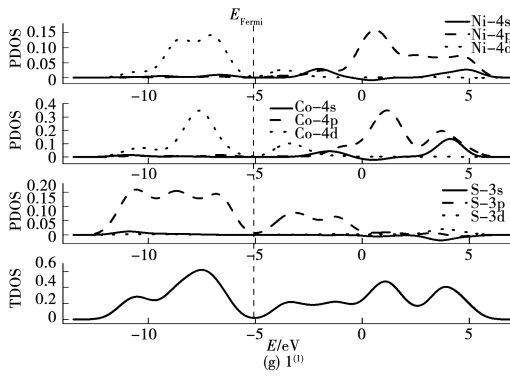
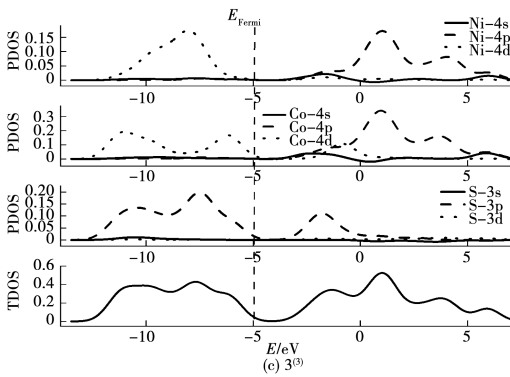
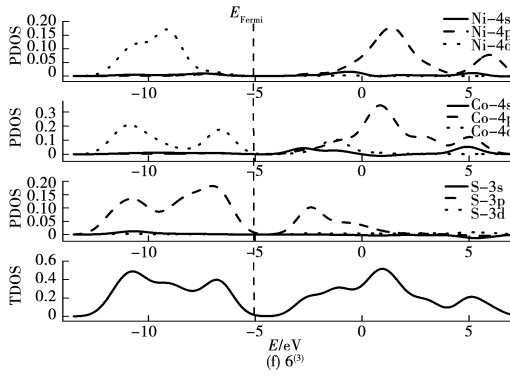
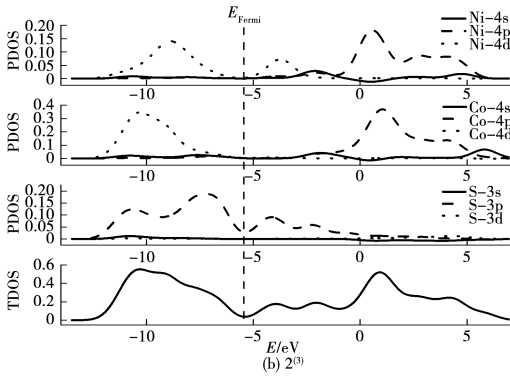
在 C 峰中,所有构型对应轨道为 Ni-4s、Ni-4p、Co-4d、S-3p,但 Ni-4s、Ni-4p 轨道贡献率低,因此以 Co-S 键的 p-d 杂化、Co-Co 键的 d-d 杂化和 S-S 键的 p-p 杂化为主。

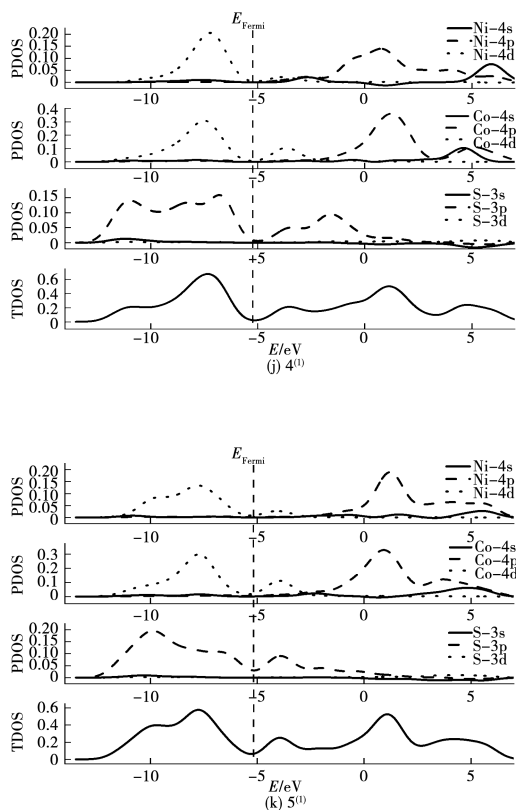
在 D 峰中,所有构型对应轨道中对应轨道为 Ni-4p 和 Co-4p 即 Ni-Co 键和 Co-Co 键存在 p-p 杂化。

在 E 峰中,构型 1⁽³⁾ 对应轨道为 Ni-4s、Ni-4p 和 Co-4p 即 Ni-Co 键存在 s-p-p 杂化、Co-Co 键存在 p-p 杂化,构型 2⁽³⁾、3⁽³⁾ 和 4⁽³⁾ 对应轨道为 Ni-4p、Co-4p 即 Ni-Co 键和 Co-Co 键存在 p-p 杂化;构型 5⁽³⁾ 对应轨道为 Co-4s 和 Co-4p 即 Co-Co 键存在 s-p、s-s 和 p-p 杂化;单重态中除构型 3⁽¹⁾ 外,其余构型对应轨道均为 Ni-4s、Co-4s 和 Co-4p 即 Ni-Co 键存在 s-s-p 杂化、Co-Co 键存在 s-p、s-s 和 p-p 杂化。

三重态构型的 A、D 峰最高,因此在三重态构型中主要存在 A、D 峰对应的成键杂化方式。单重态构型中的 B、D 峰最高,因此在单重态构型中主要存在 B、D 峰对应的成键杂化方式。综合 2.3.1 节部分结论分析:Co-S 键在三重态中的 p-d 杂化相比单重态中的 d-d 杂化程度更深,从而与“Co-S 键在三重态的优势明显更大”结论相吻合;“Ni-Co、Co-Co 和 S-S 键两者在两种重态间相差并不大”的结论在杂化解释是因为:这 3 种键在两重态均存在相同杂化。





图 4 团簇 NiCo_2S_4 态密度图Fig. 4 Density of states diagram of cluster NiCo_2S_4

3 结 论

团簇 NiCo_2S_4 共有 12 种优化构型。其中单重态 6 种,三重态 5 种,构型空间结构有六棱锥、五棱双锥、单帽四棱双锥共 3 种。

1) 构型 1⁽³⁾ 极性最大,构型 4⁽³⁾ 极性最小。在不同方向上偶极矩的方向并不一致,X 方向上大都从负电中心指向正点中心;Y 方向上大都与 X 方向相反;Z 轴方向不能从整体概括。

2) 在键长分析中,金属键的成键效果较好,对团簇整体的成键强度起促进作用,而 X-S 键成键效果较差,对团簇整体的成键强度起削弱作用;同种金属原子成键效果最佳,同种非金属原子最差,同时金属原子间成键与金属与硫的成键效果相比相对较好。

3) 在键级分析中,各构型中 Ni-S 和 Co-S 键表现较好,Ni-Co 和 Co-Co 键表现较差,表明各构型的金属原子间成键与金属与硫的成键效果相比相对较差。

4) 在单、三重态中,键级与键长所得结论不同,键级中 Co-S 键在团簇中表现最好且各键在三重态

中表现明显更为稳定,说明了团簇整体实际的成键强度并不由任何一个单一因素决定,而是由多个复杂因素共同影响着。

5) 主要存在的化学键杂化方式:三重态构型中,Ni-Co 键和 Co-Co 键存在 d-d 杂化、p-p 杂化,Ni-S 键和 Co-S 键存在 p-d 杂化,S-S 键存在 p-p 杂化;单重态构型中,Ni-Co 键、Ni-S 键、Co-S 键、Co-Co 键和 S-S 键存在 d-d 杂化,且 Ni-Co 键和 Co-Co 键还存在 p-p 杂化。

参考文献:

- [1] ZHAO S, XU J, LIU Z Y, et al. A Hollow Core Shell Structure Material $\text{NiCo}_2\text{S}_4 @ \text{Ni}_2\text{P}$ with Uniform Heterojunction for Efficient Photocatalytic H_2 evolution Reaction [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(47): 18876.
- [2] 韩曼舒,周志浩,李誉,等. 钛基材料在超级电容器中的研究进展 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2021, 26(4): 1.
HAN Manshu, ZHOU Zhihao, Li Yu, et al. Research Progress of Titanium Based Materials in Supercapacitors [J]. Journal of Harbin University of Technology, 2021, 26(4): 1.
- [3] 陈明华,刘威铎,范鹤,等. 钼基化合物超级电容器电极材料研究进展 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2020, 25(6): 1.
CHEN Minghua, LIU Weiduo, FAN He, et al Research Progress of Molybdenum Based Compound Supercapacitor Electrode Materials [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2020, 25(6): 1.
- [4] LI I Y, KAMDEMB P, JIN X J. In Situ Growth of Chrysanthemum Like NiCo_2S_4 on Mxenes for High Performance Supercapacitors And A Non Enzymatic H_2O_2 Sensor [J]. Dalton Transaction, 2020, 49(23): 7807.
- [5] 朱泓宇,杨慧敏. V 对 $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_3\text{Fe}$ 合金组织及力学性能的影响 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2021, 26(4): 9.
Zhu Hongyu, Yang Huimin. Effect of V on Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_3\text{Fe}$ Alloy [J]. Journal of Harbin University of Science And Technology, 2021, 26(4): 9.
- [6] 姜越,周广泰,程思梦. CrFeCoNiTi_x 高熵合金组织与性能 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2020, 25(6): 112.
JIANG Yue, ZHOU Guangtai, CHENG Simeng Microstructure and Properties of CrFeCoNiTi_x High Entropy Alloy [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2020, 25(6): 112.
- [7] 郭佳奇,郭二军,冯义成,等. Na_2WO_4 浓度对 ZM_6 镁

- 合金微弧氧化膜层性能的影响 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2021, 26(3): 115.
- GUO Jiaqi, GUO Erjun, FENG Yicheng, et al Effect of Na_2WO_4 Concentration on Properties of Micro Arc Oxidation Coating of Zn_6 Magnesium Alloy [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2021, 26(3): 115.
- [8] 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.
- QIN Yu, FANG Zhigang, ZHANG Wei, et al. Study on Catalytic Hydrogen Evolution Activity of Cluster Co_3NiB [J]. Journal of Jiangxi Normal University of Science and Technology, 2020, 44(1): 56.
- [9] HUI S J, JI T, LIN X M, et al. Fabrication of NiCo_2S_4 Carbon Filled Nickel Foam Complex as an Advanced Binder-free Electrode for Supercapacitors [J]. Dalton Transaction, 2020, 49(35): 12345.
- [10] WANG X X, ZHOU E S, ZHANG C M, et al. Plasma Induced on Surface Sulfur Vacancies in NiCo_2S_4 Enhance the Energy Storage Performance of Supercapatteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(18): 9278.
- [11] WANG Z B, HAO Y H, ZHANG W J, et al. Facile Fabrication of Carbon-coated Spinel Nickel-cobalt-sulfide Hollow Spheres to Achieve high-performance Supercapacitors [J]. New Journal of Chemistry. 2021, 45(24): 12150.
- [12] LI Y H, LIU H, XU J, et al. Hierarchical Nanostructure-tuned Superhigh Electrochemical Stability of Nickel Cobalt Sulfide [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 6(40): 19788.
- [13] QU G M, LI C L, HOU P Y, et al. HierArchically Hollow Structured $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{Ni}$ for High-performance Flexible Hybrid Supercapacitors [J]. Nanoscale, 2020, 12(7): 4686.
- [14] 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.
- FANG Zhigang, WANG Zhiyao, ZHENG Xinxi, et al Study on Polarizability, Dipole Moment and Density of States of Cluster Co_3NiB_2 [J]. Journal of Guizhou University of Science and Technology, 2022, 39(1): 17.
- [15] 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.
- ZHENG Xinxi, FANG Zhigang, QIN Yu, et al Electronic Properties of Cluster Fe_3Ni_3 [J]. Journal of Guizhou University of Science and Technology, 2021, 38(5): 7.
- [16] 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.
- QIN Yu, FANG Zhigang, ZHAO Lulu, et al Kinetics and Thermodynamics of Isomerization of Cluster Co_3NiB_2 [J]. Journal of Jiangxi Normal University of Science and Technology, 2021, 45(1): 67.
- [17] 侯欠欠, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe_4P 的成键及极化率探究 [J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 39(6): 140.
- HOU Xiangqian, FANG Zhigang, QIN Yu, et al Study on Bonding and Polarizability of Cluster Fe_4P [J]. Journal of Guangxi Normal University of Science and Technology 39(6): 140.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] KURTZ H A, Dieter K M. Calculation of the Nonlinear Optical Properties of Molecules [J]. J. Comput. Chem., 1990, 11(1): 82.

(编辑:温泽宇)