

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190273

团簇 NiMo_3P 的稳定性及成键分析

王美玲, 方志刚, 廖 薇
(辽宁科技大学化学工程学院, 鞍山 114051)

摘要: 在 B3LYP/Lan12dz 水平下, 运用密度泛函理论(DFT)对团簇 NiMo_3P 进行优化计算, 得到四重态 4 种、二重态 5 种, 共 9 种稳定构型. 其中三角双锥型为团簇 NiMo_3P 的优势构型. 对团簇 NiMo_3P 的稳定性与键长、键级进行研究, 结果表明: 构型 1⁽⁴⁾ 的热力学稳定性最好, 自发形成的趋势最大; 团簇 NiMo_3P 各原子间成键强度大小顺序为 Ni—P 键 > Mo—P 键 > Mo—Mo 键 > Ni—Mo 键; 金属原子与非金属原子间的成键强度、对团簇稳定性的贡献度远大于金属—金属原子, 但金属原子间的成键对于团簇 NiMo_3P 稳定性的贡献同样不可忽略.

关键词: 密度泛函理论; 团簇 NiMo_3P ; 稳定性; 键长; 键级

中图分类号: O641.12⁺¹ 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2021)02-0076-05

Stability and Bonding Analysis of NiMo_3P Cluster

WANG Meiling, FANG Zhigang, LIAO Wei

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

Abstract: At the B3LYP/Lan12dz level, the density functional theory (DFT) was used to optimize the calculation of NiMo_3P cluster. Four kinds of quadruple state, five kinds of double state and nine kinds of stable configurations were obtained. The triangle biconical type is the dominant configuration of NiMo_3P cluster. The study of the stability, bond length and bond level of NiMo_3P cluster shows that the thermodynamic stability of configuration 1⁽⁴⁾ is the best and the tendency of its spontaneous formation is the largest. The order of bonding strength among the atoms of NiMo_3P cluster is Ni-P bond > Mo-P bond > Mo-Mo bond > Ni-Mo bond. The bonding strength between metal atoms and nonmetal atoms gives much more contribution to cluster stability than that of metal-metal atoms, but the latter can not be ignored.

Key words: density functional theory (DFT); cluster NiMo_3P ; stability; bond length; bond level

纳米材料的研究是目前科学界的热门领域之一, 由于使用无机分子描述纳米材料并不准确, 由此引入了团簇这一概念. 团簇是介于原子、分子与宏观固体物质之间的物质结构的新层次, 是绝对单分散且结构可定的纳米颗粒^[1-2]. 由于贵金属催化剂的高成本性与稀缺性, 寻找可以替代贵金属催化剂的催化材料是十分必要的^[3]. 过渡金属材料由于具有高硬度、高延展性、较好的导热、导电性与耐腐蚀性等特性而受到了广泛的关注^[4-5]. 此外, 过渡金属催化剂以其优异的催化性能与易回收利用等特点, 为寻找贵金属催化剂的有效代替指明了方向^[6]. Ni-Mo 系列催化剂是目

前工业上应用最广泛的加氢脱硫催化剂之一^[7]. 目前, 已有的研究成果多数是对 Ni-Mo 系列合金的物理性质方面进行研究, 如王梅玲等^[8]通过自组装层法在 SiO_2 基底上制备了 Ni-Mo-P 薄膜, 通过 X 射线荧光仪进行相关测定, 实验结果表明在 400 ~ 500 °C 热处理后, Ni-Mo-P 薄膜仍具有良好的稳定性; Cao 等^[9]采用价电子从头计算的方法对使用少量 Mo 掺杂八面体 Pt-Ni 纳米粒子的可能性进行探究, 研究表明少量 Mo 的掺杂有助于保持纳米颗粒的形状并限制了 Ni 原子从粒子中溶解的速率; Zhen 等^[10]采用双溶剂法 (DSM) 制备了新型高效光催化析氢反应

收稿日期: 2019-11-07; 修回日期: 2019-12-31

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 (201910146032)

作者简介: 王美玲 (1996—), 女, 辽宁铁岭人, 硕士研究生; 通信作者: 方志刚, 教授, LNFZG@163.com

(HER) 的 NiMo@MIL-101 催化剂, 实验结果表明 NiMo@MIL-101 催化剂具有优异的光催化性能、高表观量子效率、较高的瞬态光电流、较低过电位、较长的荧光寿命与较好的稳定性. 故本文基于 Ni-Mo 体系, 引入非金属原子 P 进行掺杂, 以文献[11]为基础, 确定以团簇 NiMo₃P 为模型进行研究. 实验可以反映出物质的宏观现象, 却无法体现物质的内部微观作用, 而理论研究能够很好地提供实验无法得到的信息. 因此, 为更好地将物质的微观作用表现出来, 本文从微观角度出发对团簇 NiMo₃P 进行了细致且深入的理论研究, 并希望能够为进一步研究 Ni-Mo-P 体系提供有价值的参考.

1 模型和计算方法

根据拓扑学原理, 运用密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[12], 利用 Gaussian09 程序对二、四重态下团簇 NiMo₃P 的 20 种构型进行优化计算, 获得 9 种稳定构型, 其中四重态 4 种、二重态 5 种. 利用 Gaussian09 程序提取各构型的校正能、吉布斯自由能、各原子间的键长、键级等数据. 在 B3LYP 泛函的条件下, 采用 Lanl2dz 基组对 Ni 的 3d⁸4s² 价

电子、Mo 的 4d⁵5s¹ 价电子及 P 的 3s²3p³ 价电子进行描述. P 原子的核外电子排布为 1s²2s²2p⁶3s²3p³, 其价电子没有 d 轨道的存在, 但大量实验表明, 计算过程中第 3 周期元素存在 d 轨道, 其 d 轨道为价轨道, 参与 s、p、d 杂化成键^[13]. 本文在 B3LYP/Lanl2dz 水平下, 对 Ni、Mo 原子采用 Hay 的 18-eECP 双 ζ 基组 (3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d)^[14]; P 原子采用 Dunning/Huzinaga 双 ζ 基组 (9s, 5p/3s, 2p), 且 P 加极化函数 $\zeta_{P,d} = 0.55$ ^[15]. 以上所有计算均在启天计算机 M4390 上完成.

2 结果与讨论

2.1 团簇 NiMo₃P 的构型与稳定性

以三角双锥型、四棱锥型和平面五边形构型为基础, 改变不同原子的相对位置, 设计出团簇 NiMo₃P 的 20 种可能存在的构型, 将 20 种构型进行优化并排除相同构型与含虚频的不稳定构型后, 得到 9 种稳定构型, 其中四重态 4 种、二重态 5 种. 将能量最低的构型 1⁽⁴⁾ 作为基准 (设其能量为 0 kJ/mol), 按能量由低到高将所有构型依次排序, 如图 1 所示. 各构型括号内的数字表示重态^[16].

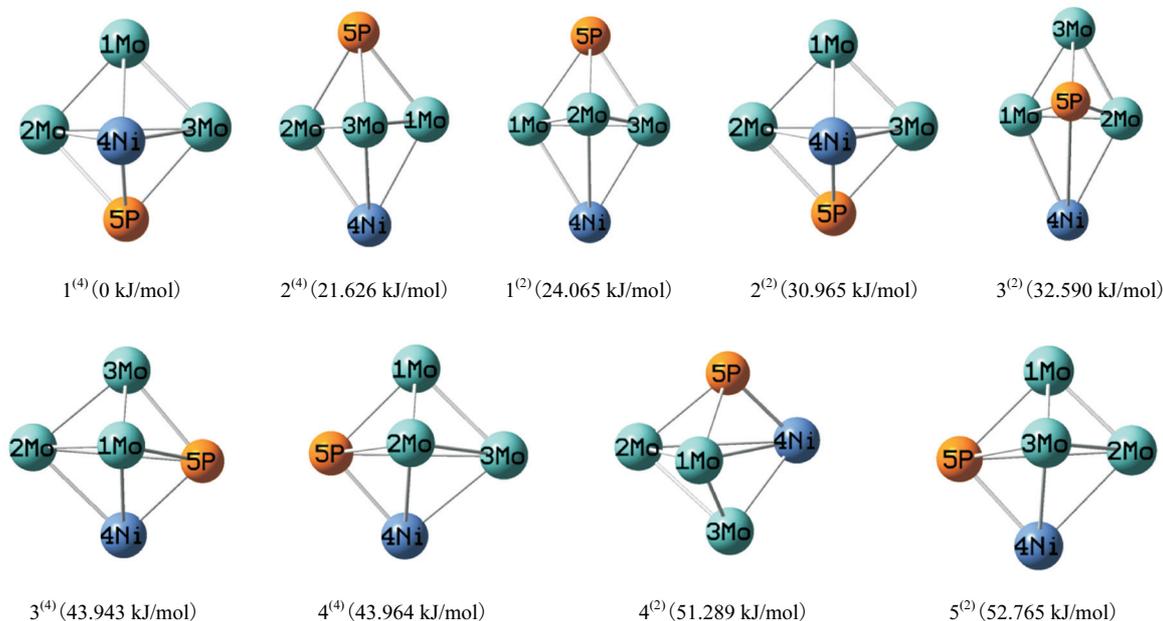


图 1 团簇 NiMo₃P 的优化构型图

Fig. 1 The optimized configurations of NiMo₃P cluster

从图 1 中可以发现团簇 NiMo₃P 的 9 种优化构型皆为三角双锥型, 这说明三角双锥型为团簇 NiMo₃P 的优势构型. 由于三角双锥型较四棱锥型与平面五边形构型来说更加稳定, 且这 9 种构型的能量

相差不大, 故团簇 NiMo₃P 的 9 种优化构型皆可能稳定存在. 其中构型 1⁽⁴⁾ 和 2⁽²⁾、2⁽⁴⁾ 和 1⁽²⁾、4⁽⁴⁾ 和 5⁽²⁾ 皆为不同多重态下的相同构型, 其中构型 1⁽⁴⁾ 和 2⁽²⁾ 以 Ni-Mo₍₂₎-Mo₍₃₎ 为基准面, Mo₍₁₎ 为锥顶原子, P 为锥底原

子; 构型 2⁽⁴⁾和 1⁽²⁾以 Mo₍₁₎-Mo₍₂₎-Mo₍₃₎为基准面, P 为锥顶原子, Ni 为锥底原子; 构型 4⁽⁴⁾和 5⁽²⁾以 P-Mo₍₂₎-Mo₍₃₎为基准面, Mo₍₁₎为锥顶原子, Ni 为锥底原子; 虽然构型 3⁽²⁾、3⁽⁴⁾与 4⁽⁴⁾、5⁽²⁾皆是以两个 Mo 原子同 P 原子共同构成构型的基准面, 且同样以 Mo 原子作为锥顶原子, Ni 原子作为锥底原子, 但各原子空间位置不同, 所以构型 3⁽²⁾、3⁽⁴⁾与 4⁽⁴⁾、5⁽²⁾并不是相同构型; 构型 4⁽²⁾与 1⁽⁴⁾、2⁽²⁾同理。

团簇 NiMo₃P 的合成路线为 Ni + 3 Mo + P → NiMo₃P. 表 1 列出了团簇 NiMo₃P 的校正能 (E_{ZPE})、吉布斯自由能 (G)、结合能 (E_{BE})与吉布斯自由能变 (ΔG)的具体数值. 其中构型 1⁽⁴⁾的能量最低 (-993 239.778 kJ/mol), 故构型 1⁽⁴⁾的热力学稳定性最好, 而构型 5⁽²⁾的校正能最高 (-993 187.268 kJ/mol), 说明构型 5⁽²⁾最不稳定. 但由表 1 可知: 团簇 NiMo₃P 各种构型的能量相差非常小, 能量最低的 1⁽⁴⁾构型与能量最高的 5⁽²⁾构型仅相差 52.51 kJ/mol, 且团簇 NiMo₃P 的各个构型均为最稳定的三角双锥型, 故团簇 NiMo₃P 9 个优化构型的稳定性均处在较好的水平. 各构型的结合能 (E_{BE})与吉布斯自由能变 (ΔG)可以通过表 1 下方公式计算得到, 其中:

$$\begin{aligned} E_{ZPE}(\text{Ni}) &= -444\ 360.624\ \text{kJ/mol} \\ E_{ZPE}(\text{Mo}) &= -176\ 777.541\ \text{kJ/mol} \\ E_{ZPE}(\text{P}) &= -16\ 860.961\ \text{kJ/mol} \\ G(\text{Ni}) &= -444\ 405.258\ \text{J/mol} \\ G(\text{Mo}) &= -176\ 822.174\ \text{kJ/mol} \\ G(\text{P}) &= -16\ 902.969\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

表 1 团簇 NiMo₃P 的能量参数
Tab. 1 Energy parameters of NiMo₃P cluster

构型	能量/(kJ·mol ⁻¹)			
	E_{ZPE}	G	E_{BE}	ΔG
1 ⁽⁴⁾	-993 239.778	-993 342.172	1 698.699	-1 564.798
2 ⁽⁴⁾	-993 218.774	-993 318.543	1 677.695	-1 543.794
1 ⁽²⁾	-993 216.148	-993 313.292	1 675.069	-1 535.918
2 ⁽²⁾	-993 208.272	-993 308.041	1 667.193	-1 530.667
3 ⁽²⁾	-993 208.272	-993 305.415	1 667.193	-1 528.041
3 ⁽⁴⁾	-993 195.144	-993 300.164	1 654.065	-1 522.790
4 ⁽⁴⁾	-993 195.144	-993 300.164	1 654.065	-1 522.790
4 ⁽²⁾	-993 189.893	-993 287.037	1 648.814	-1 512.288
5 ⁽²⁾	-993 187.268	-993 287.037	1 646.189	-1 509.663

注: 表中 $E_{BE} = E_{ZPE}(\text{Ni}) + 3E_{ZPE}(\text{Mo}) + E_{ZPE}(\text{P}) - E_{ZPE}(\text{NiMo}_3\text{P})$;
 $\Delta G = G(\text{NiMo}_3\text{P}) - G(\text{Ni}) - 3G(\text{Mo}) - G(\text{P})$.

由表 1 可以明显看出团簇 NiMo₃P 各构型 E_{BE} 与 ΔG 呈现出相反的变化趋势, 各构型 E_{BE} 均为正值且不断减小, ΔG 为负值且不断增大. ΔG 是判断反应能否自发进行的重要标准, 由于团簇 NiMo₃P 各构型

ΔG 皆小于 0, 故团簇 NiMo₃P 的 9 个优化构型皆可以自发形成, 但随着 ΔG 数值的增大, 构型的生成难度也不断增加. 其中构型 1⁽⁴⁾的 ΔG 值最小, 说明该构型最有可能自发形成; 而构型 5⁽²⁾的 ΔG 值最高, 说明此构型的形成难度最大. E_{BE} 是判断构型稳定性的重要标准之一, E_{BE} 值越高, 形成团簇时释放的能量越大, 构型结合越紧密, 稳定性越好. 从表中可以明显看出构型 1⁽⁴⁾的 E_{BE} 值最大, 故构型 1⁽⁴⁾的稳定性最好; 构型 5⁽²⁾的 E_{BE} 值最小, 稳定性最差.

不同多重态下的相同构型 1⁽⁴⁾和 2⁽²⁾、2⁽⁴⁾和 1⁽²⁾、4⁽⁴⁾和 5⁽²⁾中, 构型 2⁽⁴⁾和 1⁽²⁾的能量、 E_{BE} 与 ΔG 均十分接近, 但构型 1⁽⁴⁾和 2⁽²⁾、4⁽⁴⁾和 5⁽²⁾则相差较远, 这说明原子的空间排布对构型的稳定性会造成一定影响, 但不起决定性作用.

2.2 团簇 NiMo₃P 的成键分析

原子间键长与键级是判断各原子间成键强度的重要依据. 其中原子间的成键强度与键长有着密切关系, 键长越短, 原子间成键重叠程度越高, 成键强度越强. 根据各原子的原子半径可以得到, 在团簇 NiMo₃P 中, Ni-Mo 原子半径之和为 0.339 nm, Mo-Mo 原子半径之和为 0.380 nm, Ni-P 原子半径之和为 0.247 nm, Mo-P 原子半径之和为 0.288 nm. 当原子间键长小于原子半径之和时, 原子间成键的重叠程度更高, 成键强度更强. 团簇 NiMo₃P 各原子间的平均键长见表 2.

表 2 团簇 NiMo₃P 各原子间的平均键长
Tab. 2 Average bond length between atoms of NiMo₃P cluster

构型	平均键长/nm			
	Ni—Mo	Mo—Mo	Ni—P	Mo—P
1 ⁽⁴⁾	0.275	0.260	0.237	0.277
2 ⁽⁴⁾	0.266	0.248	0.417	0.244
1 ⁽²⁾	0.283	0.244	0.425	0.245
2 ⁽²⁾	0.262	0.258	0.241	0.270
3 ⁽²⁾	0.327	0.233	0.384	0.246
3 ⁽⁴⁾	0.297	0.245	0.227	0.277
4 ⁽⁴⁾	0.297	0.245	0.227	0.277
4 ⁽²⁾	0.306	0.240	0.224	0.270
5 ⁽²⁾	0.292	0.241	0.229	0.274
平均值	0.289	0.246	0.290	0.264

从表 2 中可以看出: 团簇 NiMo₃P 9 个优化构型的 Ni-Mo、Mo-Mo、Mo-P 原子间平均键长均小于原子半径之和, 故 Ni-Mo、Mo-Mo、Mo-P 原子间成键的重叠程度高, 使构型稳定性增强. 9 种构型 Ni-P 原子键长的平均值虽然大于原子半径之和, 但其中仅有构型 2⁽⁴⁾、1⁽²⁾与 3⁽²⁾的平均键长值呈现出此现象(2⁽⁴⁾);

0.417 nm; 1⁽²⁾: 0.425 nm; 3⁽²⁾: 0.384 nm), 故构型 2⁽⁴⁾、1⁽²⁾与 3⁽²⁾的 Ni—P 键重叠程度较差, 但从整体来说, 团簇 NiMo₃P 的 Ni—P 键对构型稳定性仍具有促进作用. 从表 2 中可以看出: Ni—P 键与 Ni—Mo 键的平均键长波动较为剧烈, Mo—Mo 键、Mo—P 键的变化趋势较为平稳, 且 Ni—Mo 键与 Mo—P 键的变化趋势恰好相反, 这说明 Ni—Mo 键与 Mo—P 键间可能相互抑制, 存在拮抗作用; Mo—Mo 键与 Mo—P 键具有相同的变化趋势, 故 Mo—Mo 键与 Mo—P 键间可能相互促进对方的形成, 存在协同作用.

键级是衡量化学键强弱的重要参数, 表示团簇相邻两原子间的成键强度, 团簇稳定性与原子间成键键级有着密切关系, 键级为正表示电子集中在成键轨道上, 使团簇能量降低, 对团簇稳定性有促进作用, 键级越大, 原子的化学键越稳定; 键级为负表示电子集中在反键轨道上, 反键使团簇能量升高, 对原子间成键有着抑制作用. 团簇 NiMo₃P 各原子间的平均键级见表 3.

表 3 团簇 NiMo₃P 各原子间的平均键级

Tab. 3 Average bond order between the atoms of NiMo₃P cluster

构型	原子间平均键级			
	Ni—Mo	Mo—Mo	Ni—P	Mo—P
1 ⁽⁴⁾	0.070	0.142	0.235	0.178
2 ⁽⁴⁾	0.128	0.127	0.024	0.251
1 ⁽²⁾	0.099	0.147	0.019	0.253
2 ⁽²⁾	0.106	0.117	0.173	0.191
3 ⁽²⁾	0.097	0.166	0.008	0.250
3 ⁽⁴⁾	0.040	0.189	0.331	0.158
4 ⁽⁴⁾	0.040	0.188	0.331	0.158
4 ⁽²⁾	0.023	0.195	0.351	0.157
5 ⁽²⁾	0.046	0.178	0.321	0.156
平均值	0.072	0.161	0.199	0.195

从表 3 中可以看出: 团簇 NiMo₃P 各成键键级皆为正值, 表示各原子间成键对团簇稳定性皆具有促进作用, 团簇能量降低. 其中 Ni—P 键与 Mo—P 键的平均键级最大, 对团簇稳定性的促进作用最强, 成键强度也最强; 其次为 Mo—Mo 键; Ni—Mo 键键级最小, 说明成键强度最弱, 但对于团簇的稳定性亦具有一定促进作用. 综上, 团簇 NiMo₃P 各原子间成键强度大小顺序为 Ni—P 键 > Mo—P 键 > Mo—Mo 键 > Ni—Mo 键.

在探究各原子间成键键级对团簇 NiMo₃P 稳定性的贡献程度时, 研究过程中采用了对 9 个优化构型的键级平均值进行分析的方法, 但平均值导致各构型

数据间的差异被抹消, 且易受到极端值的影响, 故为了更加全面且直观地分析团簇 NiMo₃P 9 个优化构型中各原子成键键级对团簇稳定性的贡献情况, 作出了团簇 NiMo₃P 9 个优化构型中各原子间成键键级对总成键键级的贡献率图, 如图 2 所示. 在构型 2⁽⁴⁾、1⁽²⁾、2⁽²⁾和 3⁽²⁾中 Mo—P 键对总成键键级的贡献率远远高于其他化学键 (32.54% ~ 48.84%), 故在构型 2⁽⁴⁾、1⁽²⁾、2⁽²⁾和 3⁽²⁾中 Mo—P 键成键强度最大, 为构型稳定性作出了主要贡献; 在构型 1⁽⁴⁾、3⁽⁴⁾、4⁽⁴⁾、4⁽²⁾与 5⁽²⁾中, Ni—P 键的贡献率最高 (37.60% ~ 48.35%), 成键强度最大, 使团簇能量降低, 为团簇 NiMo₃P 稳定性的主要贡献者; 在团簇 NiMo₃P 9 个优化构型中 Mo—Mo 键处于中等水平 (19.93% ~ 31.86%), 仅次于贡献程度最高的 Ni—Mo 键与 Ni—P 键; 而在所有优化构型中 Ni—Mo 键的键级对总成键键级的贡献率最小 (3.17% ~ 24.15%), 对团簇稳定性的贡献最少, 成键强度最弱. 在不同多重态下的相同构型 2⁽⁴⁾和 1⁽²⁾中, 皆是 Mo—P 键对构型稳定性作出主要贡献; 构型 4⁽⁴⁾和 5⁽²⁾皆是 Ni—P 键为稳定性的主要贡献者; 但在构型 1⁽⁴⁾和 2⁽²⁾中为稳定性作出主要贡献的却并不是同一种化学键. 这说明原子的空间结构对于团簇的成键强度与稳定性造成一定的影响, 但并不起到决定性作用.

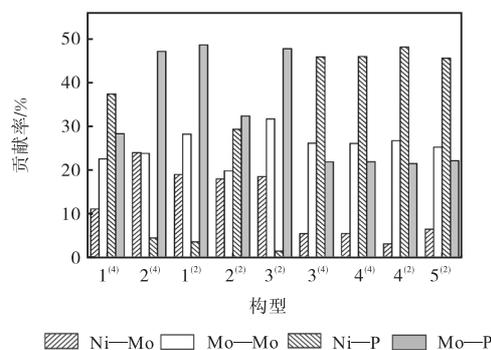


图 2 团簇 NiMo₃P 各键对总键级的贡献率

Fig. 2 Contribution of each bond of NiMo₃P cluster to the total bond order

从整体来看, 在团簇 NiMo₃P 中, 金属原子与非金属原子间的成键强度远远大于金属原子间的成键强度. 对于团簇 NiMo₃P 稳定性的贡献情况, 亦是金属原子与非金属原子间的成键作出主要贡献. 虽然金属原子间的成键强度较小, 且对于总成键键级的贡献率少, 但由于各金属原子间的成键键级皆为正值, 说明金属原子间的成键对于团簇 NiMo₃P 稳定性的贡献同样不可忽略.

3 结 语

对团簇 NiMo_3P 进行优化后得到 9 种稳定构型, 其中四重态 4 种、二重态 5 种, 且团簇 NiMo_3P 的 9 种优化构型皆为最稳定的三角双锥型. 构型 1⁽⁴⁾ 的热力学稳定性最好, 自发形成的趋势最大; 构型 5⁽²⁾ 稳定性最差, 自发形成的趋势最小. 对团簇 NiMo_3P 的键长、键级进行分析, 团簇 NiMo_3P 各原子间成键强度大小顺序为 Ni—P 键 $>$ Mo—P 键 $>$ Mo—Mo 键 $>$ Ni—Mo 键. Mo—P 键与 Ni—P 键对团簇 NiMo_3P 稳定性的贡献程度最大, 其次为 Mo—Mo 键, Ni—Mo 键的贡献程度最小. 团簇 NiMo_3P 各原子的空间排列结构对于团簇的成键强度与稳定性造成一定的影响, 但并不起到决定性作用. 金属原子与非金属原子间的成键强度、对团簇稳定性的贡献度远远大于金属—金属原子, 但金属原子间的成键对于团簇 NiMo_3P 稳定性的贡献同样不可忽略.

参考文献:

- [1] Korobeishchikov N G, Nikolaev I V, Roenko M A. Materials surface smoothing to sub-nanometer level of roughness by argon cluster ion beam[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2017, 927(1): 012026.
- [2] Ou Z Y, Guo J. Effect of surface stress on the deformation of an half-plane applied to nanometer materials[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1119: 66–69.
- [3] Ahmadjo S, Dehghani S, Zohuri G H, et al. Thermal behavior of polyethylene reactor alloys polymerized by Ziegler-Natta/Late transition metal hybrid catalyst[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2015, 9(1): 8–18.
- [4] Wang S X, Jin S, Yang S, et al. Total structure determination of surface doping $[\text{Ag}_{46}\text{Au}_{24}(\text{SR})_{32}](\text{BPh}_4)_2$ nanocluster and its structure-related catalytic property[J]. Science Advances, 2015, 1(7): e1500441.
- [5] Schulman D S, May-Rawding D, Zhang F, et al. Superior electro-oxidation and corrosion resistance of monolayer transition metal disulfides[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(4): 4285–4294.
- [6] Frenzel R A, Romanelli G P, Blanco M N, et al. Transition metal-modified polyoxometalates supported on carbon as catalyst in 2-(methylthio)-benzothiazole sulfoxidation[J]. Journal of Chemical Sciences, 2015, 127(1): 123–132.
- [7] Koklyukhin A S, Mozhaev A V, Sal'nikov V A, et al. Promoter nature effect on the sensitivity of Ni-Mo/ Al_2O_3 , Co-Mo/ Al_2O_3 , and Ni-Co-Mo/ Al_2O_3 catalysts to dodecanoic acid in the co-hydrotreating of dibenzothiophene and naphthalene[J]. Kinetics and Catalysis, 2017, 58(4): 463–470.
- [8] 王梅玲, 杨志刚, 张弛, 等. Ni-Mo-P/Cu 薄膜的热稳定性[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(7): 182–187.
- [9] Cao L, Mueller T. Theoretical insights into the effects of oxidation and Mo-doping on the structure and stability of Pt-Ni nanoparticles[J]. Nano Letters, 2016, 16(12): 7748–7754.
- [10] Zhen W, Gao H, Tian B, et al. Fabrication of low adsorption energy Ni-Mo cluster cocatalyst in metal-organic frameworks for visible photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(17): 10808–10819.
- [11] Santolalla-Vargas C, Santes V, Meneses-Domínguez E, et al. Effect of 2, 6-bis-(1-hydroxy-1, 1-diphenylmethyl)pyridine as organic additive in sulfide NiMoP/ γ - Al_2O_3 catalyst for hydrodesulfurization of straight-run gas oil[J]. Molecules, 2017, 22(8): 1332.
- [12] Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J]. Physical Review Letters, 1985, 55(22): 2471.
- [13] Hehre W J. Ab initio molecular orbital theory[J]. Accounts of Chemical Research, 1976, 9(11): 399–406.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Vallone G, Pomarico E, Mataloni P, et al. Realization and characterization of a two-photon four-qubit linear cluster state[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(18): 180502.

责任编辑: 周建军