

Ni₂Fe₂P 团簇结构及电子性质的 DFT 研究

胡红智 方志刚* 刘冬杰 郭景雪 王金东 高玉英

(鞍山科技大学化学工程学院, 鞍山 114044)

摘要: 利用 DFT(密度泛函理论)方法对原子簇模型 Ni₂Fe₂P 的二十余种可能构型分别在二、四重态下进行优化计算, 分析比较了优化结果的能量、成键及电荷分布情况。结果表明: 原子簇 Ni₂Fe₂P 二重态比四重态稳定, 二重态时以变形的四方锥构型最稳定, 四重态时以变形的三角双锥构型最稳定; 无论是二重态, 还是四重态, Fe-P 间的成键能力均要强于其它键; 随着 P 原子周围成键金属原子的增加, P 原子所带正电荷逐渐增加。

关键词: 非晶态合金 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀; 局域结构; 电子性质; DFT(密度泛函理论)

中图分类号: O614.81⁺1; O614.81⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)06-0830-06

DFT Study on Structure and Electron Property in Cluster Ni₂Fe₂P

HU Hong-Zhi FANG Zhi-Gang* LIU Dong-Jie GUO Jing-Xue WANG Jin-Dong GAO Yu-Ying

(School of Chemical Engineering, Anshan University of Science and Technology, Anshan 114044)

Abstract: Amorphous alloy Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ has attracted extensive interest owing to its unique local structure and chemical properties. However it is very difficult to study in a lab because of its complex structure and transitory of growth process. Therefore, according to the structure feature of Ni₄₀Fe₄₀P₂₀, we designed a series of clusters Ni₂Fe₂P and studied the stability of local structure, charge distribution and chemical bond. Using the method of DFT, clusters Ni₂Fe₂P have been optimized and analyzed. The results show that for clusters Ni₂Fe₂P the deformed square pyramid is more stable than others in duplicate states; the deformed triangle dipyrmaid is more stable than others in fourfold states. The Fe-P bond plays an important role for the stability of clusters Ni₂Fe₂P. Decreasing with the metal atoms around atom P, the positive charge of atom P becomes poorer.

Key words: amorphous alloy; local structure; electron Property; DFT

上世纪 70 年代以来催化学科的重要发展趋向是: 对过渡金属原子簇络合物催化剂的研究日益增多, 用量子化学计算方法检验活性中心模型和反应途径的合理性, 加强对金属中心的模拟、设计和研究计算。近年来, 随着计算方法和计算机硬件的迅速发展, 理论计算作为一种有效的方法已经广泛用于固体催化材料的研究中, 并在催化剂结构与活性中心、表面吸附、扩散与反应性能、催化反应机理等研究中取得了很大的成功^[1-3]。Ni 和 Fe 都具有良好的催化

活性, 以 NiFe 合金为基底的多元合金更是被大家广泛关注^[4-7]。尤其组成为 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ 的非晶态合金作为一种高效、环保的催化剂, 在催化加氢这一重要化工反应中显现的良好催化活性已经引起了国内外科学家广泛关注^[8-11]。但是由于非晶态合金 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ 形成时间短暂, 很难用现代实验手段进行跟踪研究。目前人们对它的成长路线、空间结构和电子结构等问题还处于探索阶段, 对其规律的认识仍是一个巨大的挑战。因此有必要对非晶态合金 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ 进行

收稿日期: 2004-11-15。收修改稿日期: 2005-03-03。

鞍山科技大学科学研究计划资助(No.2003001)。

*通讯联系人。E-mail: Lnfzg@163.com

第一作者: 胡红智, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 非晶态合金局域结构的模拟计算。

合理的简化,设计出适当的原子簇模型^[12],对其稳定构型、成键情况以及电子性质进行理论计算,从而找出规律性的东西。但目前国内外在这一领域很少有报道,有鉴于此本文根据非晶态合金 Ni-Fe-P 体系各原子配比的实验数据^[8],并结合前人对相关体系的研究成果^[13-16],用 DFT^[17](密度泛函理论)方法分析了原子簇模型 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 在二、四重态时的稳定构型、成键及电荷分布情况,以便更好地了解非晶态合金 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$ 的可能局域结构和电子性质。

1 模型和计算方法

1.1 模型

非晶态合金具有短程有序、长程无序的基本特

征,原子在三维空间呈拓扑无序状态排列,不存在通常晶态合金所存在的晶界、位错和偏析等缺陷,组成元素之间以金属键相连并在几个晶格常数范围内保持短程有序,形成一种类似原子簇的结构。在原子簇内原子之间存在较强的化学作用,而原子簇之间的相互作用相对较弱。目前利用密度泛函理论,采用原子簇模型对二元非晶态合金 Ni-B 、 Ni-P 、 Fe-B 、 Fe-P 及三元合金 Ni-Co-B 的研究已取得了很好的结果^[13-16],说明这种方法对非晶态合金的研究是可靠的。为此,本文根据非晶态合金 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$ 的实际配比,设计一系列 Ni 、 Fe 、 P 比例为 2:2:1 的原子簇模型(见图 1)。

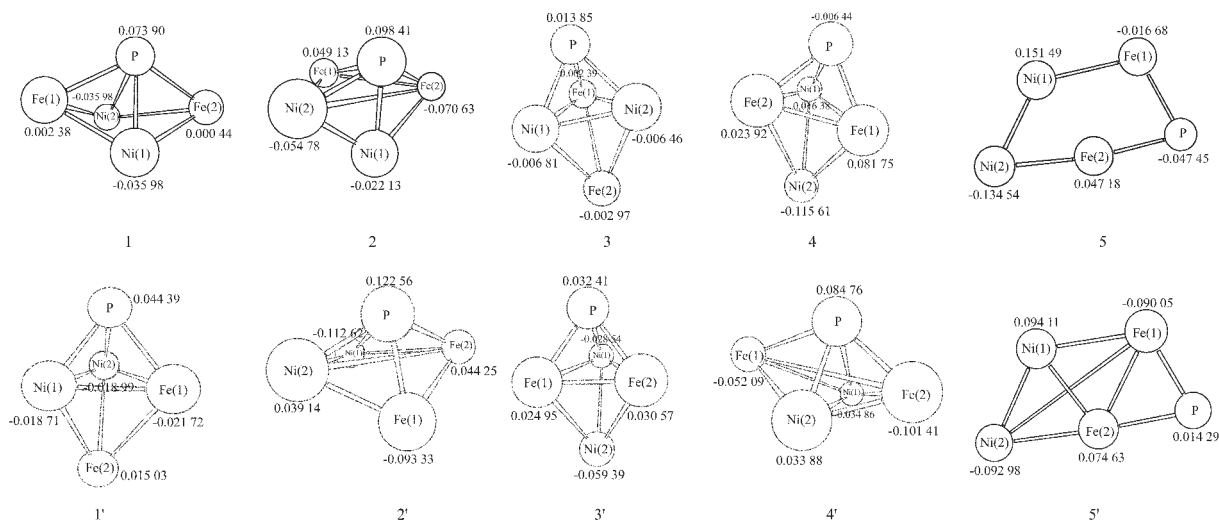


图 1 原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 各异构体的结构图

Fig.1 Optimized structures of cluster $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$

1.2 计算方法

根据实验配比 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$, 设计了 20 余种原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 构型,利用含相关校正的 DFT 方法(密度泛函理论)在 B3LYP 水平下分别对其进行二、四重态时的全参数优化和频率计算,获得一系列稳定构型。计算中对金属 Ni 、 Fe 采用 Hay^[18]等人的含相对论校正的有效核电势价电子从头算基组,即 18-eECP 双 ξ 基组,对类金属 P 采用 Dunning/Huzinaga 双 ξ 基组,并且添加了极化函数 $\xi=0.6$,增加考虑 P 原子 $3d$ 轨道。所有计算采用 Gaussian98 计算程序,在 Pentium350 微机上完成。

2 结果与讨论

2.1 优化构型和能量

以三角双锥、四方锥和平面五边形构型为基础,

依次交换不同原子间的位置,设计二十余种原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 构型分别进行二、四重态的优化计算,经频率验证,去除有虚频的不稳定构型,获得一系列稳定构型。结果发现几组能量不同的优化构型,而同组优化结果间能量和几何构型相差极小。说明原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 的 Morse 势能曲线的开口跨度比较大,使不同的设计构型都落入了相同的井深中。

我们将同组能量最低的构型作为代表构型,分别列出其几何构型、能量(E)、零点能(ZPE)、零点校正能(E_{ZPE})、HOMO(E_{HOMO})、LUMO(E_{LUMO})及能隙差(E_{Gap})于图 1 和表 1 中。从表 1 中可知,二重态异构体的能量都低于与之构型相对应的四重态能量,同时相应构型二重态的 HOMO、LUMO 能隙差要高于四重态,由于能隙差的大小在一定程度上代表了分子参与化学反应的能力,能隙差越大其反应能力越差、活性越

表 1 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 各异构体的能量(E)、零点能(ZPE)、校正能(E_{ZPE})、HOMO(E_{HOMO})、LUMO(E_{LUMO})和能隙差(E_{Gap})Table 1 Energy (E), zero point of energy (ZPE), corrected energy (E_{ZPE}), HOMO(E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) and gap between HOMO and LUMO (E_{gap}) for clusters $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$

Isomers	Multiplicity	E / a.u	ZPE / a.u	E_{ZPE} / a.u	E_{HOMO} / a.u	E_{LUMO} / a.u	E_{Gap} / a.u
1	2	-591.987 95	0.00379	-591.984 16	-0.170 32	-0.096 36	0.073 96
2	2	-591.985 67	0.003 56	-591.982 11	-0.166 07	-0.089 39	0.076 68
3	2	-591.984 07	0.003 86	-591.980 21	-0.182 17	-0.109 25	0.072 92
4	2	-591.980 85	0.003 40	-591.977 44	-0.164 49	-0.100 35	0.064 14
5	2	-591.962 53	0.003 43	-591.959 09	-0.182 01	-0.113 08	0.068 93
1'	4	-591.974 84	0.003 68	-591.971 16	-0.166 83	-0.111 75	0.055 08
2'	4	-591.974 54	0.003 55	-591.970 99	-0.162 17	-0.092 05	0.070 12
3'	4	-591.971 97	0.003 58	-591.968 39	-0.163 84	-0.111 70	0.052 14
4'	4	-591.968 74	0.003 48	-591.965 26	-0.146 16	-0.095 63	0.050 53
5'	4	-591.919 39	0.003 32	-591.916 06	-0.180 30	-0.113 62	0.066 71

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

小,二者均说明原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 二重态比四重态稳定。

从图 1 (1,2,3,4,5 表示二重态各稳定构型,能量依次增加;1',2',3',4',5'表示四重态各稳定构型,能量依次增加)的几何构型来看,二、四重态的空间构型和成键情况相差不大。如图 1 所示,二重态时,稳定构型的能量从低到高排序为四方锥(1 和 2) < 三角双锥(3 和 4) < 平面五边形的(5)。这些构型的对称性都比较差,都为 C_1 群。构型 1 与 2 具有相似的几何形状,都是 P 原子与四个金属原子成键,仅相互交换了 Ni、Fe 原子的空间位置,构型 1 中两个异核金属原子成键,构型 2 中两个同核金属原子成键。构型 3、4 也是在相同几何形状下交换 Ni、Fe 原子的空间位置而产生的三角双锥,其中 P 原子和一个金属原子分别为两个锥顶,构型 3 中 P 原子与两个 Ni 原子及一个 Fe 原子成键,构型 4 中 P 原子与两个 Fe、一个 Ni 原子成键。构型 5 是 P 原子仅与两个 Fe 原子成键的平面构型。总之,在二重态中具有 C_1 对称性的 Ni、Fe 原子交替排列的变形四方锥最为稳定。四重态时的优化结果,其几何形状与二重态比较没有太大变化,但能量的排列却有了区别。四重态时,稳定构型的能量从小到大为 1'(三角双锥) < 2'(四方锥) < 3'(三角双锥) < 4'(四方锥) < 5'(平面五边形)。四重态中即使最稳定构型 1'的能量也高于二重态中构型 4,说明原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 应以二重态最有可能存在。综合以上所述,非晶态合金 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$ 中应以构型 1、2 为最有可能的局域结构。

2.2 Mulliken 键级和电荷分布

从表 2 列出的原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 二重态稳定构型

的各键键级和金属-P 的成键键级占总成键键级的比例中,可以发现原子簇中的主要成键由金属-非金属提供,二重态的最稳定构型 1 中金属-P 的成键键级占总成键键级的百分比高达 95.13%,即使能量最高的构型 5 中百分比也达到了 60.86%,可以看出 P 的引入对于合金中的成键影响是非常大的。

构型 1、2、3、4、5 中 Fe-P 键间 Mulliken 键级均大于相应的 Ni-P 键。尤其在构型 5 中,P 原子仅与两个 Fe 原子成键,而 P 仅与两个 Ni 原子成键的平面构型根本不存在。以上计算结果可以说明原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 在二重态时,Fe-P 键间的成键能力要强于 Ni-P 键,这与 Messmer 所得结果一致^[8]。

最稳定的原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 异构体 1 中,Ni(1)-Fe(2)键、Ni(1)-Ni(2)键、Fe(1)-Fe(2)键的键长分别为 0.251 nm、0.250 nm、0.404 nm,均长于相同水平下(B3LYP) Ni_2Fe_2 优化计算值(Ni-Fe、Ni-Ni、Fe-Fe 键的键长分别为 0.234 nm、0.248 nm 和 0.225 nm)。这种差异在其它异构体金属键间也有充分的体现,这说明 P 的引入使原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 各异构体中金属间键长伸长,从而降低了金属间的 Mulliken 键级。比较 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 原子簇各异构体中金属-金属间的 Mulliken 键级,发现数值都比较小,而 Ni-Fe 间 Mulliken 键级大于 Ni-Ni、Fe-Fe 间键级,也就是说各异构体中同种金属原子间作用力不大^[9],而金属间主要作用力由 Ni-Fe 键提供。

观察四重态时金属-P 的成键键级占总成键键级的百分比、Fe-P 和 Ni-P 键间的 Mulliken 键级以及金属间的键长,会发现四重态和二重态有极为相似的特点。

表 2 原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 各异构体的键长、键级和金属-P 的成键级占总成键级的百分比Table 2 Bond length, bond order and TM-P% for clusters $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$

Isomers	Bondlength / nm							
	Ni(1)-P	Ni(2)-P	Fe(1)-P	Fe(2)-P	Ni(1)-Fe(1)	Ni(1)-Fe(2)	Ni(1)-Ni(2)	Fe(1)-Fe(2)
1	0.236	0.236	0.228	0.242	0.251	0.251	0.250	0.404
2	0.233	0.240	0.232	0.236	0.268	0.252	0.239	0.266
3	0.228	0.229	0.226	0.375	0.249	0.263	0.256	0.262
4	0.232	0.382	0.229	0.231	0.265	0.254	0.250	0.272
5	0.390	0.479	0.224	0.227	0.253	0.458	0.242	0.275
1'	0.225	0.257	0.231	0.380	0.256	0.262	0.263	0.268
2'	0.232	0.244	0.230	0.237	0.262	0.256	0.250	0.249
3'	0.226	0.372	0.228	0.232	0.271	0.263	0.251	0.264
4'	0.234	0.242	0.235	0.237	0.254	0.254	0.262	0.407
5'	0.401	0.480	0.219	0.230	0.251	0.451	0.247	0.260

Isomers	Bond order							
	Ni(1)-P	Ni(2)-P	Fe(1)-P	Fe(2)-P	Ni-Fe(max)	Ni(1)-Ni(2)	Fe(1)-Fe(2)	TM-P%
1	0.093	0.094	0.348	0.253	0.000	-0.001	0.040	95.13
2	0.132	0.184	0.290	0.179	0.084	-0.037	-0.043	90.36
3	0.263	0.263	0.324	-0.040	0.013	-0.022	0.059	90.95
4	0.232	-0.048	0.337	0.259	0.037	0.009	-0.047	88.30
5	0.004	-0.002	0.338	0.369	0.129	0.133	-0.077	60.86
1'	0.274	0.274	0.277	-0.017	-0.016	-0.049	0.060	93.19
2'	0.157	0.144	0.284	0.172	0.095	-0.054	0.046	84.22
3'	0.280	-0.047	0.309	0.269	0.048	-0.011	0.012	93.48
4'	0.146	0.100	0.268	0.257	0.037	-0.057	0.080	86.86
5'	0.010	0.000	0.342	0.324	0.107	0.136	-0.053	58.38

* TM-P%, Percent of bond order Metal-P in total bond order for cluster $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$

表 3 中列出了原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 各异构体中原子所带电荷量。总体而言, Ni、Fe、P 原子所带电荷很小, 一般很难用仪器测出。从二、四重态时 P 原子的电荷和原子簇的几何构型来看, 随着 P 原子周围成键金属原子的减少, P 原子所带正电荷逐渐减少。二

重态时, 在构型 1、2 中, P 原子与四个金属原子成键, 所带电荷分别为 0.073 90、0.098 41; 在构型 3、4 中, P 原子与三个金属原子成键, 所带电荷分别为 0.013 85、-0.006 44; 在构型 5 中, P 原子仅与两个 Fe 原子成键, 所带电荷为 -0.047 45。构型 3、4 具有相似

表 3 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 各异构体的原子所带电荷量Table 3 Charge of each atom for clusters $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$

Isomers	Charge				
	P	Ni(1)	Ni(2)	Fe(1)	Fe(2)
1	0.073 90	-0.035 98	-0.035 98	0.002 38	0.000 44
2	0.098 41	-0.022 13	-0.054 78	0.049 13	-0.070 63
3	0.0138 5	-0.006 81	-0.006 46	0.002 39	-0.002 97
4	-0.006 44	0.016 38	-0.115 61	0.081 75	0.023 92
5	-0.047 45	0.151 49	-0.134 54	-0.016 68	0.047 18
1'	0.044 40	-0.018 71	-0.018 99	-0.021 72	0.015 03
2'	0.122 56	-0.112 62	0.039 14	-0.093 33	0.044 25
3'	0.032 41	-0.028 54	-0.059 39	0.024 95	0.030 57
4'	0.084 76	0.034 86	0.033 88	-0.052 09	-0.101 41
5'	0.014 29	0.094 11	-0.092 98	-0.090 55	0.074 63

的几何构型,但构型 3 的 P 原子电荷大于构型 4,可能是因为构型 3 中 P 与两个 Ni 原子、一个 Fe 原子成键;构型 4 中 P 与两个 Fe 原子、一个 Ni 原子成键。在四重态时,也能发现同样计算结果。这也就说明,原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 中,P 原子所带正电荷与 P 原子周围成键金属原子数成正比,且与 P 原子成键的 Ni 原子越多,P 原子所带的正电荷越高。

为了进一步弄清楚体系中 Ni、Fe、P 原子之间的电子微观流动方向,表 4 列出了原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 各异构体 Ni、Fe 和 P 原子的外层轨道布居数及其变化情况。与单个 Ni、Fe、P 原子的轨道布居数 $\text{Ni}3d^{9.0}4s^{1.0}4p^{0.0}$, $\text{Fe}3d^{6.0}4s^{2.0}4p^{0.0}$, $\text{P}3s^{2.0}3p^{3.0}3d^{0.0}$ 相比较,计算结果表明对于各异构体无论是二重态还是四重

态,Fe 原子的 $3d$ 、 $4s$ 轨道变化较大,其中它的 $3d$ 轨道布居数上升(0.68~0.92), $4s$ 轨道布居数下降(-0.95~-1.34)。而 Ni 原子 $3d$ 、 $4s$ 轨道布居数变化相对小些,其中 $3d$ 轨道布居数下降(-0.03~-0.19), $4s$ 轨道布居数也下降(-0.01~-0.35)。在二、四重态时 Ni、Fe 原子的 $4p$ 轨道布居数都有一定的增加(0.13~0.58),说明在形成原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 的过程中 Ni、Fe 原子的 $3d$ 、 $4s$ 、 $4p$ 轨道均参与了成键作用。P 原子轨道的主要变化是 $3s$ 轨道布居数下降(0.17~0.23), $3p$ 轨道布居数稍有上升(0.09~0.21),而 $3d$ 轨道变化不明显。也是说 P 原子的 $3s$ 、 $3p$ 在其成键中起主要作用。

表 4 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 异构体各原子轨道的 Mulliken 布居数及其变化

Table 4 Mulliken population and Change of Mulliken population of each atom for clusters $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$

Isomers	Mulliken Population														
	P			Ni(1)			Ni(2)			Fe(1)			Fe(2)		
	3s	3p	3d	3d	4s	4p	3d	4s	4p	3d	4s	4p	3d	4s	4p
1	1.77	3.11	0.05	8.97	0.74	0.33	8.97	0.74	0.32	6.77	0.93	0.30	6.86	0.82	0.32
2	1.78	3.08	0.05	8.97	0.70	0.35	8.96	0.84	0.25	6.75	0.87	0.33	6.84	0.91	0.32
3	1.79	3.16	0.04	8.93	0.76	0.32	8.93	0.75	0.32	6.80	1.05	0.15	6.68	0.91	0.41
4	1.80	3.18	0.03	8.93	0.73	0.32	8.82	1.15	0.15	6.68	0.83	0.40	6.83	0.83	0.32
5	1.81	3.21	0.03	8.88	0.65	0.32	8.81	1.18	0.14	6.70	0.90	0.42	6.70	0.67	0.58
1'	1.80	3.12	0.03	8.85	0.82	0.35	8.85	0.82	0.35	6.86	0.83	0.35	6.80	1.02	0.17
2'	1.79	3.05	0.04	8.87	0.99	0.25	8.88	0.75	0.33	6.86	0.94	0.29	6.92	0.72	0.32
3'	1.80	3.13	0.04	8.84	0.84	0.34	8.86	1.04	0.16	6.85	0.80	0.33	6.88	0.76	0.33
4'	1.78	3.09	0.04	8.87	0.73	0.37	8.85	0.78	0.34	6.86	0.89	0.30	6.86	0.94	0.30
5'	1.83	3.13	0.03	8.84	0.71	0.35	8.83	1.13	0.13	6.88	0.89	0.32	6.71	0.66	0.56
Isomers	Δ Mulliken Population														
	P			Ni(1)			Ni(2)			Fe(1)			Fe(2)		
	Δs	Δp	Δd	Δd	Δs	Δp	Δd	Δs	Δp	Δd	Δs	Δp	Δd	Δs	Δp
1	-0.23	0.11	0.05	-0.03	-0.26	0.33	-0.03	-0.26	0.32	0.77	-1.07	0.30	0.86	-1.18	0.32
2	-0.22	0.08	0.05	-0.03	-0.30	0.35	-0.04	-0.16	0.25	0.75	-1.13	0.33	0.84	-1.09	0.32
3	-0.21	0.16	0.04	-0.07	-0.24	0.32	-0.07	-0.25	0.32	0.80	-0.95	0.15	0.68	-1.09	0.41
4	-0.20	0.18	0.03	-0.07	-0.27	0.32	-0.18	0.15	0.15	0.68	-1.17	0.40	0.83	-1.17	0.32
5	-0.19	0.21	0.03	-0.12	-0.35	0.32	-0.19	0.18	0.14	0.70	-1.10	0.42	0.70	-1.33	0.58
1'	-0.20	0.12	0.03	-0.15	-0.18	0.35	-0.15	-0.18	0.35	0.86	-1.17	0.35	0.80	-0.98	0.17
2'	-0.21	0.05	0.04	-0.13	-0.01	0.25	-0.12	-0.25	0.33	0.86	-1.06	0.29	0.92	-1.28	0.32
3'	-0.20	0.13	0.04	-0.16	-0.16	0.34	-0.14	0.04	0.16	0.85	-1.20	0.33	0.88	-1.24	0.33
4'	-0.22	0.09	0.04	-0.13	-0.27	0.37	-0.15	-0.22	0.34	0.86	-1.11	0.30	0.86	-1.06	0.30
5'	-0.17	0.13	0.03	-0.16	-0.29	0.35	-0.17	0.13	0.13	0.88	-1.11	0.32	0.71	-1.34	0.56

* $\Delta d(\text{Ni, Fe, P})=d(\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P})-d(\text{Ni, Fe, P})$, $\Delta s(\text{Ni, Fe, P})=s(\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P})-s(\text{Ni, Fe, P})$, $\Delta p(\text{Ni, Fe, P})=p(\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P})-p(\text{Ni, Fe, P})$

3 结 论

原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 二重态时稳定性强于四重态,在

二重态时以变形的四方锥为稳定构型;在四重态时以变形的三角双锥为稳定构型。无论是在二重态时,还是四重态时,Fe-P 键间的成键能力均要强于其它

键。随着 P 原子周围成键金属原子的增加, P 原子所带正电荷逐渐增加。

参考文献:

- [1] Orue I, Gorria P, Pizzini S. *Phys. Rev. B*, **2000**,**62**(9):5740~5750
- [2] Bruschi M, De Gioia L, Zampella G, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2004**,**9**:873~884
- [3] DONG Kun-Ming(董昆明), WANG Yi-Ping(王艺平), LIN Meng-Hai(林梦海), et al. *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chem. Phys.)*, **2001**,**2**:0163~168
- [4] Namkung J, Kim M C, Park C G, et al. *Mater. Sci. Eng.*, **2004**, **375~377**:1116~1120
- [5] Shen T D, He Y, Schwarz R B. *J. Mater. Res.*, **1999**,**14**:2107~2115
- [6] Yokoyama A, Komiyama H, Inoue H, et al. *J. Catal.*, **1981**,**68**:355~361
- [7] Bohonyey A, Huhn G, Kiss L F. *J. Non-Crys Solids*, **1998**, **232~234**:490~501
- [8] Messmer R P. *Phys. Rev. B*, **1981**,**23**:1616~1632
- [9] Li H X, Luo H S, Zhuang L. *J. Mol Catal A: Chem.*, **2003**, **203**:267~275
- [10] Asami K, Kimurs H M, Hashimoto K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**,**64**:149~161
- [11] Wang L L, Huang W Q, Huang G F, et al. *Z. Metallkd*, **2002**, **93**:298~302
- [12] Lu X, Xu X, Wang N, et al. *Chem. Phys Lett*, **1998**,**292**:445~452
- [13] FANG Zhi-Gang(方志刚), SHEN Bai-Rong(沈百荣), FAN Kang-Nian(范康年). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1999**,**57**:1246~1251
- [14] FANG Zhi-Gang(方志刚), SHEN Bai-Rong(沈百荣), LU Jin(陆靖), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim Sinica)*, **1999**, **57**:894~900
- [15] FANG Zhi-Gang(方志刚), SHEN Bai-Rong(沈百荣), FAN Kang-Nian(范康年), et al. *Huaxue Shijie(Chem. World)*, **2002**,**43**(1):3~8
- [16] FANG Zhi-Gang(方志刚), SHEN Bai-rong(沈百荣), FAN Kang-Nian(范康年), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1999**,**57**:366~371
- [17] Beck A. *J. Chem. Phys*, **1993**,**98**:5648~5662
- [18] Hay P J, Wadt W R. *J Chem. Phys*, **1985**,**82**:270~284
- [19] MA Yan-Feng(马延凤), ZHANG Ming-Hui(张明慧), LI Wei(李伟) et al. *Ranliao Huaxue Xuebao(J. Fuel Chem. Tech.)*, **2004**,**3**:351~357