

引用格式:宋静丽,方志刚,毛智龙,等. 团簇  $\text{NiPS}_3$  光谱性质的密度泛函分析[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(4):39–47.

SONG JingLi, Fang ZhiGang, MAO ZhiLong, et al. Density functional analysis of the spectral properties of the  $\text{NiPS}_3$  cluster[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(4):39–47.

# 团簇 $\text{NiPS}_3$ 光谱性质的密度泛函分析

宋静丽 方志刚\* 毛智龙 井润田 曾鑫渔 刘立娥

(辽宁科技大学 化学工程学院, 鞍山 114051)

**摘要:** 运用密度泛函理论,在 B3LYP/def2-tzvp 水平下,对团簇  $\text{NiPS}_3$  的初始构型进行优化计算,获得 9 种优化构型。从红外光谱、偶极矩、拉曼光谱和极化率这 4 个方面对团簇  $\text{NiPS}_3$  的光谱学性质进行分析,结果表明:团簇  $\text{NiPS}_3$  的所有优化构型均为 C1 对称,二重平面非对称构型 1<sup>(2)</sup> 最为稳定;二重立体戴帽三角锥构型 5<sup>(2)</sup> 和四重立体戴帽三角锥构型 3<sup>(4)</sup> 的红外活性和拉曼活性均相近;二重立体三角双锥构型 2<sup>(2)</sup>、四重立体三角双锥构型 1<sup>(4)</sup> 的红外特征振动最高峰以及二重平面非对称构型 4<sup>(2)</sup>、四重立体戴帽三角锥构型 3<sup>(4)</sup> 的拉曼特征振动最高峰均发生了红移现象;团簇  $\text{NiPS}_3$  的红外活性受其几何形态的影响,拉曼活性受其极化率张量大小的影响。

**关键词:** 团簇  $\text{NiPS}_3$ ; 密度泛函理论; 红外光谱; 偶极矩; 拉曼光谱; 极化率

**中图分类号:** O641 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.04.005

## 引 言

随着现代社会的飞速发展,各种新型材料层出不穷。2004 年,曼彻斯特大学 Geim 小组成功分离出单原子层的石墨材料——石墨烯<sup>[1]</sup>,此后,以石墨烯为代表的二维原子晶体材料开始出现在人们的视野中。二维材料由于具有优异的光学<sup>[2]</sup>、电学<sup>[3–4]</sup>、力学<sup>[5]</sup>、异构性<sup>[6]</sup>等性质,在材料学<sup>[7]</sup>、微纳加工<sup>[8]</sup>、能源<sup>[9]</sup>和生物医学<sup>[10]</sup>等领域具有广阔的应用前景,促使科研人员在凝聚态物理学中对其进行广泛的研究。

近年来,过渡金属磷酸盐(MPTs)材料<sup>[11]</sup>作为一种新型的二维材料,引起了人们的广泛关注。MPTs 材料不仅具有二维材料的众多优点,而且由于

金属与非金属的耦合而展现出独特的能带和电子结构,具有优异的光学、催化、电子和磁性等物理化学性质。二维层状晶体  $\text{NiPS}_3$  作为众多过渡金属磷酸盐材料的代表<sup>[12]</sup>,由于具有诸多优良的性能而逐渐成为研究热点。Ismail 等<sup>[13]</sup>通过固相反应在真空硅管内培养出单相  $\text{NiPS}_3$ ,发现  $\text{NiPS}_3$  化合物呈层状单斜结构,这种结构允许粉末在其面间空间储存氢,证实了  $\text{NiPS}_3$  材料具有可行的储氢能力。Xue 等<sup>[14]</sup>制备了  $\text{NiPS}_3$  纳米片-石墨烯( $\text{NiPS}_3$ -G)复合材料,发现由于协同效应,其电催化析氧反应(OER)的性能更高且更稳定,综合性能远远优于 2D 材料,甚至优于许多传统材料,这揭示了  $\text{NiPS}_3$ -G 复合材料可以作为高效 OER 电催化剂。Liu 等<sup>[15]</sup>制备了少层  $\text{NiPS}_3$  纳米薄片,对其进行锁模光纤激光器评估和表征,揭示了  $\text{NiPS}_3$  纳米薄片具有非线性光学特性,表明  $\text{NiPS}_3$  材料具有应用于光子学领域的潜能。Suto 等<sup>[16]</sup>合成了亚微米级  $\text{NiPS}_3$  粒子,并将其作为硫化基金全固态锂电池的正极活性材料,研究了其电化学性能,发现  $\text{NiPS}_3$  尺寸的减小可以提高其自身的电化学性能,表明  $\text{NiPS}_3$  是一种高性能的全固态锂电池活性材料。

光谱学性质是一种适用于光电子应用的基础特性<sup>[17]</sup>,近年来,不乏对  $\text{NiPS}_3$  晶体的光谱学如红外和

收稿日期: 2022-01-21

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(202110146027/202010146009/202010146016); 辽宁省大学生创新创业训练计划项目(202110146049/202110146052/202110146030/202110146055/202110146040/202110146056)

第一作者: 女, 2002 年生, 本科生

\* 通信联系人

E-mail: lnfzg@163.com

拉曼光谱的研究。Neal 等<sup>[18]</sup>基于同步辐射的近场红外纳米光谱,研究了 MPS<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Ni) 系列材料的对称交叉,发现这类材料的单斜性是长程堆积、温度效应和局部晶格畸变的结果。Chu 等<sup>[19]</sup>对不同基底上的不同纳米片进行了拉曼光谱分析,发现拉曼光谱强度与材料厚度之间存在线性关系;此外,他们利用少层二维 NiPS<sub>3</sub> 纳米片制备了紫外光探测器,其性能优于传统的宽带隙紫外探测仪,从而为 NiPS<sub>3</sub> 纳米片应用于超快紫外光检测奠定了基础。Kuo 等<sup>[20]</sup>利用机械剥离法首次成功分离出单层和多层复合 NiPS<sub>3</sub> 样品,发现 NiPS<sub>3</sub> 的层数影响其拉曼光谱的表征, NiPS<sub>3</sub> 薄片的拉曼光谱与本体材料有很大的不同,并且不同层数的 NiPS<sub>3</sub> 薄片的拉曼光谱差异很大。

不难看出,对于 NiPS<sub>3</sub> 材料进行的光谱学分析均基于层状晶体材料 NiPS<sub>3</sub>。由于 NiPS<sub>3</sub> 单层薄膜暴露环境大气中,在采集到拉曼光谱和红外光谱之前,薄膜就可能发生了降解。而且,目前利用传统的红外技术剥离样品的方法并非适用于所有复杂的硫族化合物,尤其是 NiPS<sub>3</sub> 材料,因此对 NiPS<sub>3</sub> 材料的光学性质的分析受到了限制。为了弥补这一缺陷,本文以团簇 NiPS<sub>3</sub> 为局域模型,模拟了单层过渡金属磷酸盐材料 NiPS<sub>3</sub> 的微观结构组成,并基于密度泛函理论,从红外光谱、偶极矩、拉曼光谱和极化率方面对其光谱学性质进行分析,以期得到其结构特征和规律,为后续实验研究提供一定的理论支撑与参考。

## 1 模型设计与计算方法

### 1.1 理论模型设计

以拓扑学原理为理论基础对团簇 NiPS<sub>3</sub> 进行分析,以平面五边形、四棱锥和三角双锥为基础构型,通过改变不同原子间的相对位置,设计出团簇 NiPS<sub>3</sub> 在二、四重态下的初始构型。

### 1.2 计算方法

基于密度泛函理论<sup>[21-22]</sup>中的 B3LYP 杂化<sup>[23-24]</sup>,使用 def2-tzvp 基组对团簇 NiPS<sub>3</sub> 的所有初始构型在二、四重态下进行全参数优化计算,得到可以稳定存在的优化构型。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 30,最大位移小于 0.001 80,均方根位移小于 0.001 20,其中对 P 和 S 加极化函数。以上所有的运行计算和数据处理过程均在 HP-Z440 计算机上利用 Gaussi-

an09 程序完成,并使用洛伦兹函数  $L(\omega)$  (式(1))对通过优化计算和频率分析得到的稳定构型进行数据分析和处理,以此绘制出团簇 NiPS<sub>3</sub> 各优化构型连续的红外光谱图和拉曼光谱图。

$$L(\omega) = \frac{W_{\text{FWHM}}}{2\pi} \times \frac{1}{(\omega - \omega_i)^2 + 0.25 \times W_{\text{FWHM}}^2} \quad (1)$$

式中:  $W_{\text{FWHM}}$  为半高全宽 ( $8 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\omega$  为波数,  $\omega_i$  为跃迁能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 优化构型

对团簇 NiPS<sub>3</sub> 初始构型进行优化计算并排除虚频及相同构型后,共得到 9 种可稳定存在的优化构型。以能量最低的构型 1<sup>(2)</sup> 为基准(设其能量为 0 kJ/mol),对其他构型的能量重新计算后得到其相对能量,并按照相对能量由低到高的顺序对优化构型排序,结果如图 1 所示。

由图 1 可以发现,在团簇 NiPS<sub>3</sub> 的优化构型中,二重态构型有 4 种,四重态构型有 5 种,并且团簇 NiPS<sub>3</sub> 的所有优化构型都呈 C<sub>1</sub> 对称。团簇 NiPS<sub>3</sub> 优化构型的几何形态为平面五边形型(构型 1<sup>(2)</sup> 和 4<sup>(2)</sup>)、三角双锥型(构型 1<sup>(4)</sup> 和 2<sup>(2)</sup>)、戴帽三角锥型(构型 3<sup>(4)</sup>、4<sup>(4)</sup>、5<sup>(4)</sup> 和 5<sup>(2)</sup>)、四棱锥型(构型 2<sup>(4)</sup>)。由以上分析不难看出,平面形构型仅存在于二重态,说明团簇 NiPS<sub>3</sub> 的平面形在二重态下更容易稳定存在。比较各优化构型的相对能量大小可知,构型 1<sup>(2)</sup> 的相对能量最小,相较其他优化构型更为稳定,而构型 1<sup>(2)</sup> 与文献[18-20]所报导的 NiPS<sub>3</sub> 结构同为平面型,并且与 Kuo 等<sup>[20]</sup>报道的单层 NiPS<sub>3</sub> 结构极为相似。

### 2.2 团簇 NiPS<sub>3</sub> 的红外光谱分析

#### 2.2.1 红外光谱图

当体系满足入射红外光子能量与发生振动跃迁时所需的能量相等,且红外光与体系分子间产生耦合时,体系便表现出红外活性。在产生红外活性时,含有不同原子个数的体系由于分子自由度的不同,其理论振动峰的数目也不同。对于非线性分子体系团簇 NiPS<sub>3</sub> 而言,在产生红外活性时,理论上 9 个红外吸收振动峰,图 2 为由团簇 NiPS<sub>3</sub> 各优化构型的红外数据拟合得到的红外光谱图。

由于发生谱带简并,吸收峰的数量会少于振动自由度。观察图 2 可得,构型 1<sup>(2)</sup> 有 7 个振动峰,构型 1<sup>(4)</sup> 有 5 个振动峰,构型 2<sup>(2)</sup> 有 5 个振动峰,构型

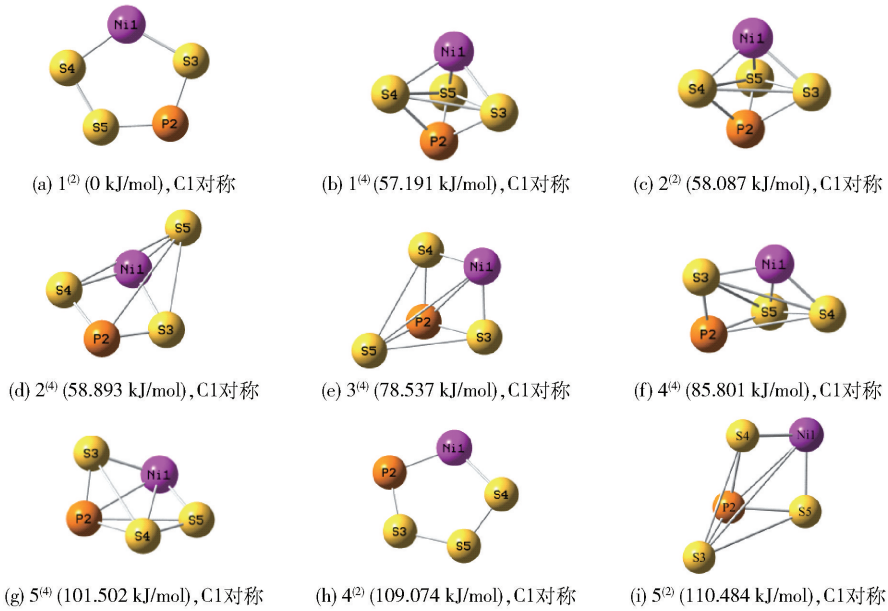


图 1 团簇  $\text{NiPS}_3$  的优化构型图

Fig. 1 Optimized configuration diagrams of the  $\text{NiPS}_3$  cluster

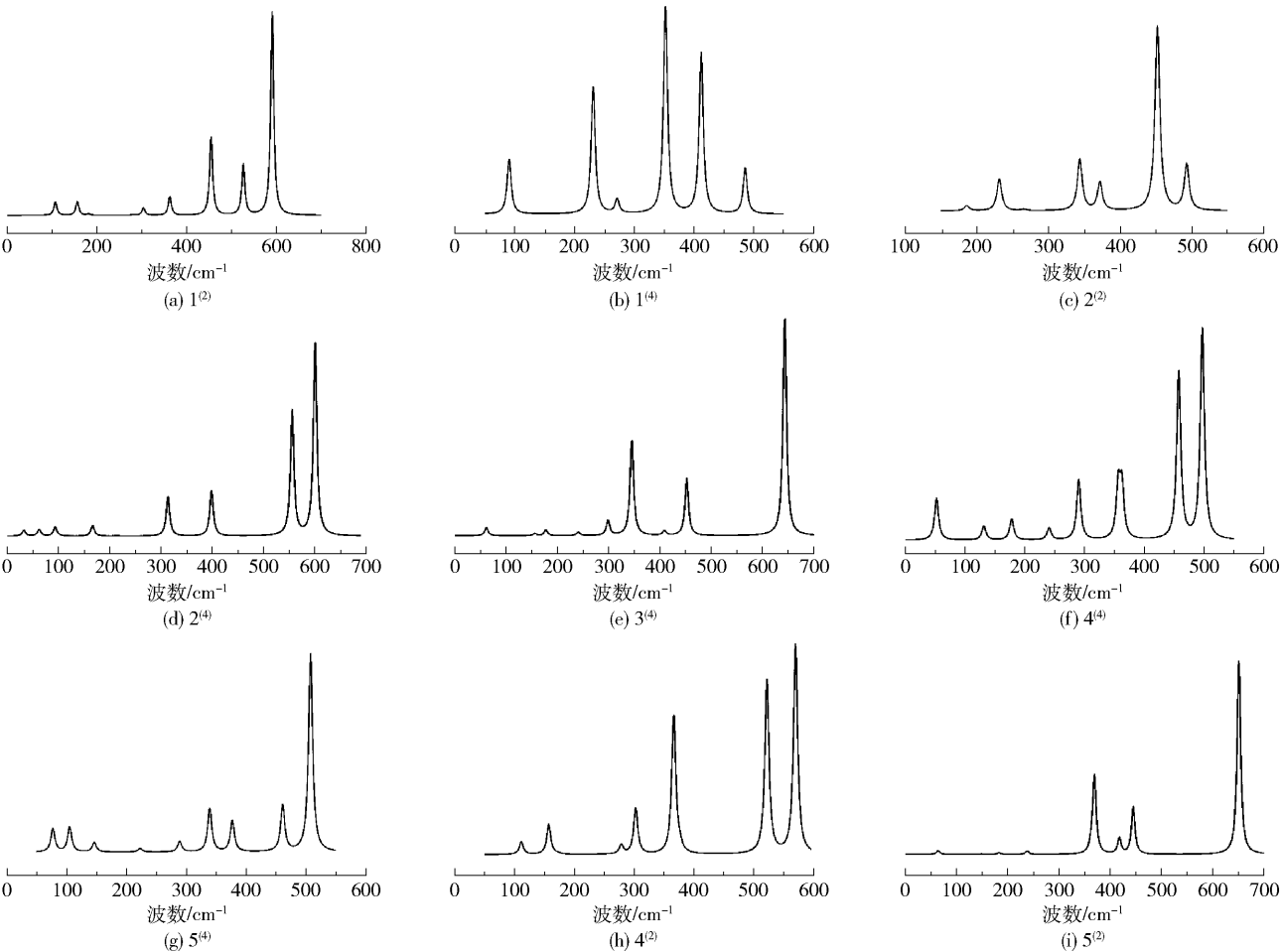


图 2 团簇  $\text{NiPS}_3$  各优化构型的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of optimized configurations of the  $\text{NiPS}_3$  cluster

2<sup>(4)</sup>有4个振动峰,构型3<sup>(4)</sup>有4个振动峰,构型4<sup>(4)</sup>有5个振动峰,构型5<sup>(4)</sup>有6个振动峰,构型4<sup>(2)</sup>有5个振动峰,构型5<sup>(2)</sup>有4个振动峰。各个优化构型的吸收峰数量与振动自由度均不相等,说明在团簇NiPS<sub>3</sub>的各优化构型中均发生了谱带简并。例如,在最稳定的构型1<sup>(2)</sup>中有2个振动峰被简并:波数为181.35 cm<sup>-1</sup>的振动峰,其振动形式为P2-Ni1-S4键和S3-Ni1-S5键的面外摇摆振动;波数为279.75 cm<sup>-1</sup>的振动峰,其振动形式为Ni1-S5-S3键和P2-S5-S4键的面内剪式振动。结合图2及相关计算数据对团簇NiPS<sub>3</sub>各优化构型的红外特征峰振动形式进行分析,发现构型1<sup>(2)</sup>的特征振动峰的分布趋势为右侧的峰大,中间和左侧的峰较小,其中最高峰的波数为591.02 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-S4-S3键的面内剪式振动;次高峰的波数为454.54 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-Ni1-S4键的面内剪式振动。构型1<sup>(4)</sup>的特征振动峰的分布趋势为两边的峰小,中间的峰大,其中最高峰的波数为352.32 cm<sup>-1</sup>,振动形式为S3-S4-S5键的对称伸缩振动和Ni1-S3-P2键的面内摇摆振动;次高峰的波数为411.63 cm<sup>-1</sup>,振动形式为S3-S4-S5键的非对称伸缩振动和P2-Ni1-S4键的面外摇摆振动。构型2<sup>(2)</sup>的特征振动峰主要分布在右侧,中间和左侧的峰较小,其中最高峰的波数为451.65 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-Ni1-S4键的面内剪式振动和S4-Ni1-S5键的面内摇摆振动;次高峰的波数为343.55 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-Ni1-S5键的面内摇摆振动和S3-Ni1-S4键的对称伸缩振动。构型2<sup>(4)</sup>的特征振动峰的分布趋势为从右到左依次减小,其中最高峰的波数为600.43 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-Ni1-S3键的面内剪式振动;次高峰的波数为555.56 cm<sup>-1</sup>,振动形式为Ni1-S5-S3键的面外摇摆振动和P2-S5-S4键的面内剪式振动。构型3<sup>(4)</sup>的特征振动峰的分布趋势为右侧的峰最大,左侧的峰次之,中间的峰最小,其中最高峰的波数为643.41 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-S4-S5键的非对称伸缩振动;次高峰的波数为345.44 cm<sup>-1</sup>,振动形式为Ni1-P2-S5键的面外摇摆振动和S3-Ni1-S4键的对称伸缩振动。构型4<sup>(4)</sup>的特征振动峰的分布趋势为从右到左依次减小,其中最高峰的波数为496.93 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-S4-S3键的面内剪式振动;次高峰的波数为457.51 cm<sup>-1</sup>,振动形式为S4-Ni1-S5键的伸缩振动。构型5<sup>(4)</sup>的特征振动峰主要分布在右侧,中间

和左侧的峰都较小,其中最高峰的波数为508.63 cm<sup>-1</sup>,振动形式为S4-Ni1-S5键和P2-Ni1-S3键的剪式振动;次高峰的波数为461.86 cm<sup>-1</sup>,振动形式为整体变形的弯曲振动。构型4<sup>(2)</sup>的特征振动峰集中分布在中间和右侧,其中最高峰的波数为570.27 cm<sup>-1</sup>,振动形式为S3-S4-P2键的剪式振动;次高峰的波数为522.31 cm<sup>-1</sup>,振动形式为S4-P2-S5键的剪式振动。构型5<sup>(2)</sup>的特征振动峰集中分布在中间和右侧,右侧的峰最大,其中最高峰的波数为651.22 cm<sup>-1</sup>,振动形式为P2-S5-S3键的非对称伸缩振动;次高峰的波数为369.86 cm<sup>-1</sup>,振动形式为Ni1-P2-S3键的面外摇摆振动和S4-Ni1-S5键的对称伸缩振动。

综合以上分析可得,构型5<sup>(2)</sup>和3<sup>(4)</sup>的红外特征振动峰的分布趋势相似,并且最高振动峰和次高峰的波数相近、振动形式相同,说明二者的红外活性相近。构型2<sup>(2)</sup>和1<sup>(4)</sup>的最高峰的波数相较于其他同重态下优化构型的最高峰的波数均明显减小,都发生了红移现象。构型5<sup>(2)</sup>和3<sup>(4)</sup>以及构型2<sup>(2)</sup>和1<sup>(4)</sup>为不同重态下几何形态相同的构型,说明构型的几何形态会对红外活性产生一定的影响。

## 2.2.2 偶极矩

偶极矩是一个矢量,定义为正负电荷中心的距离与电荷中心所带电荷量的乘积。偶极矩可以在一定程度上显示分子中正电荷中心与负电荷中心的分离情况,从而表明分子的极性情况。红外活性的产生是由于振动引起分子偶极矩或电荷分布发生变化,此时体系可吸收相应频率的红外光而产生红外活性,因此体系红外活性的强弱与偶极矩的大小密切相关。偶极矩的大小可以在一定程度上体现体系红外活性的强弱:偶极矩越大,红外活性越强;偶极矩越小,红外活性越弱。为了比较团簇NiPS<sub>3</sub>各优化构型的红外活性,按照式(2)计算总偶极矩 $\mu_{\text{total}}$ ,结果列于表1中。

$$\mu_{\text{total}} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (2)$$

式中: $\mu_x$ 、 $\mu_y$ 、 $\mu_z$ 分别为 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 轴的偶极矩分量。

由表1可以看出,几何形态为平面五边形的构型1<sup>(2)</sup>和4<sup>(2)</sup>的 $x$ 轴和 $y$ 轴的偶极矩相近并且均大于 $z$ 轴的偶极矩,说明其红外活性主要来源于 $x$ 轴和 $y$ 轴;几何形态为三角双锥型的构型1<sup>(4)</sup>和2<sup>(2)</sup>的 $z$ 轴偶极矩相近,并且均是 $z$ 轴对总偶极矩的贡献最大,说明其红外活性主要来源于 $z$ 轴。由此也验证了2.2.1节中所得的结论:构型的几何形态会对红



外活性产生一定的影响。进一步对总偶极矩数据分析可得,在二重态的优化构型中,构型  $5^{(2)}$  的总偶极矩最大;在四重态的优化构型中,构型  $3^{(4)}$  的总偶极

矩最大,并且与构型  $5^{(2)}$  的总偶极矩大小相近,验证了 2.2.1 节中的结论:构型  $5^{(2)}$  和  $3^{(4)}$  的红外活性相似。

2.3 团簇  $\text{NiPS}_3$  的拉曼光谱分析

2.3.1 拉曼光谱图

拉曼光谱是一种应用广泛的光谱学表征工具<sup>[25-26]</sup>,主要用于大块和剥离的二维原子晶体材料,如石墨、石墨烯和过渡金属硫族化合物光学性质的测定与分析。与作为吸收光谱的红外光谱不同,拉曼光谱作为一种散射光谱与体系的极化率有着密切的联系。红外光谱为波数非负连续谱图,而拉曼光谱存在反斯托克斯散射区(波数为负的区域)、瑞利散射区(波数为 0 的区域)和斯托克斯区(波数为正的区域),为了方便对  $\text{NiPS}_3$  的拉曼光谱进行研究,将反斯托克斯区域略去,只研究瑞利散射区和斯托克斯区。图 3 为绘制出的团簇  $\text{NiPS}_3$  各构型的拉曼光谱图。

表 1 团簇  $\text{NiPS}_3$  各优化构型的偶极矩

Table 1 Dipole moments of optimized configurations of the  $\text{NiPS}_3$  cluster

构型	$\mu_x/\text{D}$	$\mu_y/\text{D}$	$\mu_z/\text{D}$	$\mu_{\text{total}}/\text{D}$
$1^{(2)}$	-1.139 6	1.119 3	-0.016 8	1.597 5
$1^{(4)}$	0.048 6	-0.480 7	-1.957 8	2.016 6
$2^{(2)}$	0.035 8	-0.883 2	-1.837 3	2.038 9
$2^{(4)}$	0.875 4	-0.927 2	-0.257 9	1.301 0
$3^{(4)}$	2.426 0	-3.527 7	-1.409 5	4.507 4
$4^{(4)}$	-1.496 3	-0.131 8	0.539 1	1.595 9
$5^{(4)}$	-0.327 7	1.302 9	1.945 9	2.364 6
$4^{(2)}$	-1.427 9	-1.236 4	0.000 0	1.888 8
$5^{(2)}$	-0.663 6	-0.131 4	-4.756 0	4.803 9

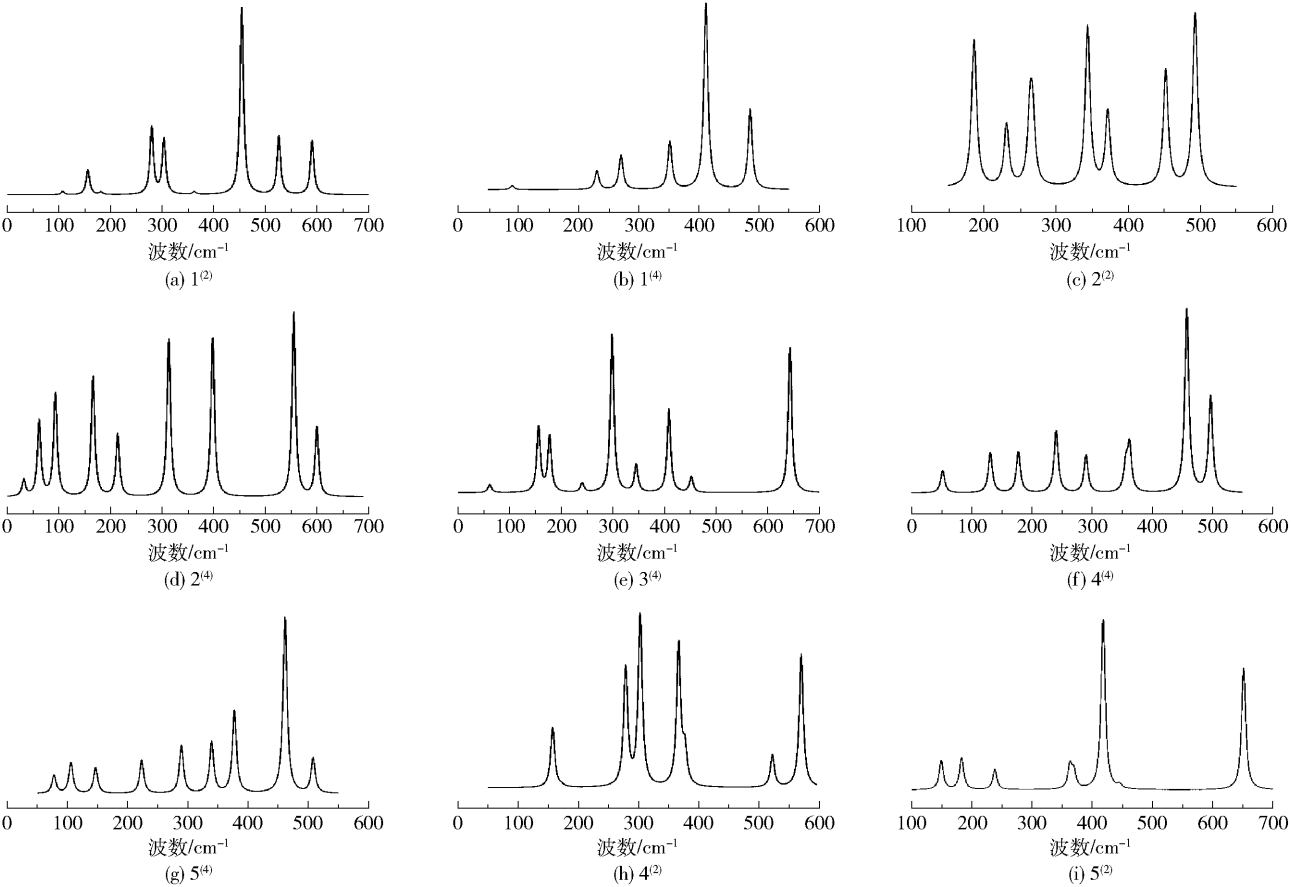


图 3 团簇  $\text{NiPS}_3$  各优化构型的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of optimized configurations of the  $\text{NiPS}_3$  cluster

由图 3 可得,构型 1<sup>(2)</sup> 有 6 个特征振动峰,分布趋势为中间的峰大、两边的峰小,其中最高峰的波数为 454.54 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 P2-Ni1-S5 键的面内剪式振动和 S3-Ni1-S4 键的面内摇摆振动;次高峰的波数为 279.75 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 Ni1-S5-S3 键和 P2-S5-S4 键的面内剪式振动。构型 1<sup>(4)</sup> 有 5 个特征振动峰,主要分布在右侧,其中最高峰的波数为 411.67 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 S3-S4-S5 键的非对称伸缩振动和 P2-Ni1-S4 键的面外摇摆振动;次高峰的波数为 485.32 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 P2-Ni1-S3 键的非对称伸缩振动和 S3-S4-S5 键的对称变形振动。构型 2<sup>(2)</sup> 有 7 个特征振动峰,在中间和两侧都有分布且峰值均较大,其中最高峰的波数为 492.37 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 S3-S5-Ni1 键的面外摇摆振动和 P2-Ni1-S4 键的非对称伸缩振动;次高峰的波数为 343.55 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 P2-Ni1-S5 键的面内摇摆振动和 S3-Ni1-S4 键的对称伸缩振动。构型 2<sup>(4)</sup> 有 8 个特征振动峰,左侧和中间分布较为集中,右侧的峰值最大,最高峰的波数为 555.71 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 Ni1-S5-S3 键的面外摇摆振动和 P2-S5-S4 键的面内剪式振动;次高峰的波数为 398.38 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 Ni1-S3-S5 键的面内剪式振动和 S3-P2-S4 键的面内摇摆。构型 3<sup>(4)</sup> 有 7 个特征振动峰,分布趋势为中间和右侧的峰大、左侧的峰小,其中最高峰的波数为 298.77 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 Ni1-S5-P2 键和 S3-S4-S5 键的面内摇摆振动;次高峰的波数为 643.56 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 P2-S4-S5 键的非对称伸缩振动。构型 4<sup>(4)</sup> 有 8 个特征振动峰,分布趋势为右侧的峰大、中间和左侧的峰小,其中最高峰的波数为 457.51 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 S4-Ni1-S5 键的面内剪式振动和 P2-Ni1-S3 键的面内摇摆振动;次高峰的波数为 497.09 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 P2-Ni1-S3 键的面内剪式振动。构型 5<sup>(4)</sup> 有 9 个特征振动峰,分布趋势为右侧的峰大、中间和左侧的峰小,其中最高峰的波数为 461.33 cm<sup>-1</sup>,振动形式为整体变形的弯曲振动;次高峰的波数为 377.26 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 S3-S4-S5 键的面内摇摆振动和 Ni1-S4-S3 键的剪式振动。构型 4<sup>(2)</sup> 有 6 个特征振动峰,分布趋势为中间的峰大、右侧的峰较小、左侧的峰最小,其中最高峰的波数为 302.88 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 Ni1-S5-P2 键和 S3-S5-S4 键的面内剪式振动;次高峰的波数为 366.64 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 P2-Ni1-S4 键的面内摇摆

振动和 S3-Ni1-S5 键的面内剪式振动。构型 5<sup>(2)</sup> 有 6 个特征振动峰,分布趋势为中间的峰最大、右侧的峰较小、左侧的峰最小,其中最高峰的波数为 418.03 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 S4-Ni1-S5 键的面内摇摆振动;次高峰的波数为 651.50 cm<sup>-1</sup>,振动形式为 P2-S5-S3 键的非对称伸缩振动。

综合以上分析可知,构型 4<sup>(2)</sup> 和 3<sup>(4)</sup> 的最高峰的波数相较于其他同重态下优化构型的最高峰的波数均明显减小,都发生了红移现象。由于构型 5<sup>(2)</sup> 和 3<sup>(4)</sup> 的拉曼光谱特征峰的分布趋势相近,次高峰的波数相近,最高峰和次高峰的振动形式相同,因此推测两者的拉曼活性相近。结合图 2 与图 3 不难发现,对于团簇 NiPS<sub>3</sub> 的优化构型,在红外活性强的波数区域,优化构型的拉曼活性较弱,这验证了红外光谱和拉曼光谱的互补性,说明计算结果的准确性和可靠性。

### 2.3.2 极化率

拉曼散射是一种非弹性散射,散射来源于被探测物的某种物理性质的涨落,比如声子、自旋波和等离子等,描述这些涨落的量为极化率  $\alpha$ 。分子在发生振动时,电子云分布或弥散程度的改变会使极化率也发生变化,从而使体系具有拉曼活性。拉曼效应是分子极化率改变的结果,体系拉曼活性取决于分子振动时诱导偶极矩  $\mu$  ( $\mu = \alpha E$ ) 的变化,在外加电场强度  $E$  一定的情况下,极化率越大,诱导偶极矩越大,即拉曼光谱的强度越大。换言之,只要极化率不为零,分子振动模式就是拉曼光谱可见的。按照式(3)计算团簇 NiPS<sub>3</sub> 各优化构型的极化率  $\alpha$ ,结果列于表 2 中。

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (3)$$

式中: $\alpha_{xx}$ 、 $\alpha_{yy}$ 、 $\alpha_{zz}$  分别为  $xx$  轴、 $yy$  轴、 $zz$  轴的极化率张量。

由表 2 可以看出,团簇 NiPS<sub>3</sub> 所有优化构型的极化率张量均集中在  $xx$ 、 $yy$  和  $zz$  轴上,总体上  $xx$  轴的张量比  $yy$  轴稍大,比  $zz$  轴大很多。进一步对数据进行分析,发现构型 5<sup>(2)</sup> 和 3<sup>(4)</sup> 的极化率张量分布相似,极化率大小相近,说明二者的拉曼活性相近,从而验证了 2.3.1 节中对二者的拉曼光谱分析所得出的结论。对于构型 1<sup>(4)</sup> 和 4<sup>(2)</sup>、构型 2<sup>(2)</sup> 和 4<sup>(4)</sup>、构型 2<sup>(4)</sup> 和 5<sup>(2)</sup> 而言,虽然极化率的大小相近,但是极化率张量和拉曼光谱图均相差较大,说明极化率张量大小是影响其拉曼活性的关键因素。

表 2 团簇  $\text{NiPS}_3$  各优化构型的极化率  
Table 2 Polarizabilities of optimized configurations of the  $\text{NiPS}_3$  cluster

构型	极化率张量/a. u.						$\alpha/\text{a. u.}$
	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$	
1 <sup>(2)</sup>	129.946	−6.044	124.751	−0.002	−0.001	58.808	104.502
1 <sup>(4)</sup>	114.737	0.003	114.716	0.029	−0.015	99.911	109.788
2 <sup>(2)</sup>	107.944	1.511	99.288	0.002	−0.007	101.969	103.067
2 <sup>(4)</sup>	176.200	1.292	109.542	−1.531	0.314	59.341	115.028
3 <sup>(4)</sup>	155.647	0.323	112.932	1.713	0.547	69.046	112.542
4 <sup>(4)</sup>	133.165	0.369	107.406	−1.175	−1.411	69.188	103.253
5 <sup>(4)</sup>	134.495	2.481	121.842	−0.295	2.410	65.778	107.372
4 <sup>(2)</sup>	142.888	11.394	126.775	0.000	0.000	59.121	109.595
5 <sup>(2)</sup>	158.745	−0.049	120.160	−2.785	0.003	64.003	114.303

3 结论

本文以密度泛函理论为理论基础,在较高量化水平下,对团簇  $\text{NiPS}_3$  的红外光谱、偶极矩、拉曼光谱和极化率进行了光谱学性质分析,得到如下结论:

(1)团簇  $\text{NiPS}_3$  的所有优化构型均为 C1 对称,其中二重平面非对称构型 1<sup>(2)</sup> 的能量最低,相较于其他构型更加稳定。

(2)二重立体戴帽三角锥构型 5<sup>(2)</sup> 和四重立体戴帽三角锥构型 3<sup>(4)</sup> 的红外特征振动峰与拉曼特征振动峰的分布趋势相似,最高振动峰及次高峰的振动形式相同,红外最高振动峰及次高峰的波数相近,拉曼次高峰的波数相近,并且两种构型的总偶极矩大小相近,极化率张量分布相似,极化率大小相近,说明二者的红外活性和拉曼活性均相近。

(3)二重立体三角双锥构型 2<sup>(2)</sup> 和四重立体三角双锥构型 1<sup>(4)</sup> 的红外振动最高峰的波数明显小于相同重态下其他优化构型最高峰的波数,均发生了红移现象;二重平面非对称构型 4<sup>(2)</sup> 和四重立体戴帽三角锥构型 3<sup>(4)</sup> 的拉曼振动最高峰的波数明显小于相同重态下其他优化构型最高峰的波数,均发生了红移现象。

(4)构型的几何形态会对团簇  $\text{NiPS}_3$  的红外活性产生一定的影响;极化率张量主要集中在  $xx$ 、 $yy$  和  $zz$  主轴,极化率张量大小是影响其拉曼活性的关键因素。

参考文献:

[1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666 – 669.

[2] LI X L, HAN W P, WU J B, et al. Layer-number dependent optical properties of 2D materials and their application for thickness determination[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(19): 1604468.

[3] ZHOU Z Q, CUI Y, TAN P H, et al. Optical and electrical properties of two-dimensional anisotropic materials[J]. Journal of Semiconductors, 2019, 40(6): 061001.

[4] 郑新喜,方志刚,秦渝,等. 团簇  $\text{Fe}_3\text{Ni}_3$  电子性质[J]. 贵州大学学报(自然科学版),2021,38(5): 7 – 12, 19.  
ZHENG X X, FANG Z G, QIN Y, et al. Electronic properties of cluster  $\text{Fe}_3\text{Ni}_3$  [J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2021, 38(5): 7 – 12, 19. (in Chinese)

[5] AKINWANDE D, BRENNAN C J, BUNCH J S, et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond[J]. Extreme Mechanics Letters, 2017, 13: 42 – 77.

[6] 秦渝,方志刚,赵璐璐,等. 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$  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.  
QIN Y, FANG Z G, ZHAO L L, et al. The study on the dynamics and thermodynamics of isomeric transformation of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$  [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2021, 45(1): 67 – 74. (in Chinese)

- [7] CAI X K, LUO Y T, LIU B L, et al. Preparation of 2D material dispersions and their applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(16): 6224–6266.
- [8] YAN Y D, SUN T, LIANG Y C, et al. Investigation on AFM-based micro/nano-CNC machining system[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2007, 47(11): 1651–1659.
- [9] PANG J B, MENDES R G, BACHMATIUK A, et al. Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(1): 72–133.
- [10] LUO M, FAN T, ZHOU Y, et al. 2D black phosphorus-based biomedical applications[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(13): 1808306.
- [11] HUANG K, XU Y Y, SONG Y P, et al. NiPS<sub>3</sub> quantum sheets modified nitrogen-doped mesoporous carbon with boosted bifunctional oxygen electrocatalytic performance [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 65: 1–6.
- [12] WANG J, LI X Z, WEI B, et al. Activating basal planes of NiPS<sub>3</sub> for hydrogen evolution by nonmetal heteroatom doping [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(12): 1908708.
- [13] ISMAIL N, MADIAN M, EL-MELIGI A A. Synthesis of NiPS<sub>3</sub> and CoPS and its hydrogen storage capacity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 588: 573–577.
- [14] XUE S, CHEN L, LIU Z B, et al. NiPS<sub>3</sub> nanosheet-graphene composites as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. ACS Nano, 2018, 12(6): 5297–5305.
- [15] LIU J F, LI X Z, XU Y J, et al. NiPS<sub>3</sub> nanoflakes: a nonlinear optical material for ultrafast photonics [J]. Nanoscale, 2019, 11(30): 14383–14391.
- [16] SUTO Y, FUJII Y, MIURA A, et al. Synthesis of submicron-sized NiPS<sub>3</sub> particles and electrochemical properties as active materials in all-solid-state lithium batteries[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2018, 126(7): 568–572.
- [17] DU K Z, WANG X Z, LIU Y, et al. Weak van der Waals stacking, wide-range band gap, and Raman study on ultrathin layers of metal phosphorus trichalcogenides [J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 1738–1743.
- [18] NEAL S N, KIM H S, O'NEAL K R, et al. Symmetry crossover in layered MPS<sub>3</sub> complexes (*M* = Mn, Fe, Ni) via near-field infrared spectroscopy[J]. Physical Review B, 2020, 102: 085408.
- [19] CHU J, WANG F, YIN L, et al. High-performance ultraviolet photodetector based on a few-layered 2D NiPS<sub>3</sub> nanosheet [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(32): 1701342.
- [20] KUO C T, NEUMANN M, BALAMURUGAN K, et al. Exfoliation and Raman spectroscopic fingerprint of few-layer NiPS<sub>3</sub> van der Waals crystals [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20904.
- [21] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J]. Physical Review Letters, 1985, 55(22): 2471–2474.
- [22] 毛智龙,方志刚,秦渝,等. 团簇 Co<sub>3</sub>FeP 异构化反应的热力学与动力学研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(5): 24–32.
- MAO Z L, FANG Z G, QIN Y, et al. Thermodynamics and kinetics of the isomerization reactions of the Co<sub>3</sub>FeP cluster [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(5): 24–32. (in Chinese)
- [23] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction [J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96: 2155–2160.
- [24] BAUSCHLICHER JR C W, PARTRIDGE H. The sensitivity of B<sub>3</sub>LYP atomization energies to the basis set and a comparison of basis set requirements for CCSD (T) and B3LYP [J]. Chemical Physics Letters, 1995, 240(5–6): 533–540.
- [25] GUPTA A, CHEN G, JOSHI P, et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported *n*-graphene layer films[J]. Nano Letters, 2006, 6(12): 2667–2673.
- [26] LI S L, MIYAZAKI H, SONG H S, et al. Quantitative Raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates [J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 7381–7388.



# Density functional analysis of the spectral properties of the $\text{NiPS}_3$ cluster

SONG JingLi Fang ZhiGang\* MAO ZhiLong JING RunTian ZENG XinYu LIU Li'E

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

**Abstract:** Using density functional theory, the initial configuration of the  $\text{NiPS}_3$  cluster was optimized at the B3LYP/def2-tzvp level, and nine optimized configurations were obtained. The spectroscopic properties of the  $\text{NiPS}_3$  cluster were analyzed by infrared spectroscopy, dipole moment values, Raman spectroscopy and polarizability values. The results show that all the optimized configurations of the  $\text{NiPS}_3$  cluster have C1 symmetry, and the double plane asymmetric configuration 1<sup>(2)</sup> is the most stable. The infrared and Raman activities of the double stereoscopic capped triangular cone configuration 5<sup>(2)</sup> and the quadruplet stereoscopic capped triangular cone configuration 3<sup>(4)</sup> are similar. The strongest infrared characteristic vibration peaks of the double stereoscopic triangular bicone configuration 2<sup>(2)</sup> and the quadruple stereoscopic triangular bicone configuration 1<sup>(4)</sup>, as well as the strongest Raman characteristic vibration peaks of the double plane asymmetric configuration 4<sup>(2)</sup> and the quadruplet stereoscopic capped triangular cone configuration 3<sup>(4)</sup>, are all redshifted. The infrared activity of the  $\text{NiPS}_3$  cluster is affected by its geometric shape, and the Raman activity is affected by its polarization tensor.

**Key words:**  $\text{NiPS}_3$  cluster; density functional theory; infrared spectrum; dipole moment; Raman spectrum; polarizability

(责任编辑:于少云)