doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2022.05.012

Co_n^q 小团簇吸附活化原子氧的密度泛函研究

刘　叶[1]，袁　佩[2]，朱裔荣[1]，陈文昊[1]，颉雨佳[1]

（1. 湖南工业大学 材料与先进制造学院，湖南 株洲 412007；2. 湘潭大学 化工学院，湖南 湘潭 411105）

摘　要：利用基于密度泛函理论（DFT）的 Dmol^3 程序广义梯度近似 PBE 泛函，研究了 Co_n^q（n=1~5；q=0, +, −）团簇和原子氧吸附在团簇上的几何结构、稳定性、电子性质和吸附反应行为。结果表明：Co_n^q 团簇的几何结构保持不变，阳离子型团簇（Co_n^+）的平均结合能远大于中性型（Co_n^0）和阴离子型（Co_n^-）团簇的平均结合能，这是因为团簇失去一个电子后可以显著增强该团簇的稳定性；原子氧在 Co_n^q 团簇顶位、桥位、空位的吸附稳定性、Co—O 键长、原子氧的电荷转移都呈现出规律性变化，说明原子氧被活化；Co_4^- O B 团簇的吸附能为 −8.375 eV，轨道分析进一步表明其原子氧的 2p 轨道和钴的 3d 轨道杂化，相互作用为化学吸附。

关键词：Co_n^q 团簇；Co_n^qO 团簇；密度泛函理论；吸附；电子性质

中图分类号：O562.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-9833(2022)05-0088-07

引文格式：刘　叶，袁　佩，朱裔荣，等 . Co_n^q 小团簇吸附活化原子氧的密度泛函研究 [J]. 湖南工业大学学报，2022，36(5)：88-94.

A Density Functional Study on Adsorption of Activated Atomic Oxygen by Co_n^q Small Clusters

LIU Ye[1]，YUAN Pei[2]，ZHU Yirong[1]，CHEN Wenhao[1]，XIE Yujia[1]

（1. College of Materials and Advanced Manufacturing，Hunan University of Technology，Zhuzhou Hunan 412007，China；
2. College of Chemical Engineering，Xiangtan University，Xiangtan Hunan 411105, China）

Abstract：A research has been conducted on the geometric structure, stability, electronic properties and adsorption reaction behaviors of Co_n^q(n =1~5, q=0, +, −) clusters and atomic oxygen adsorbed on the clusters by using the generalized gradient approximation PBE functional of Dmol^3 program based on density functional theory (DFT). The results indicate that the structure of Co_n^q clusters remains unchanged, while the average binding energy of the cationic cluster (Co_n^+) is much higher than that of neutral clusters (Co_n^0) and anionic clusters (Co_n^-), due to the fact that the loss of an electron can significantly enhance the stability of the cluster. The adsorption stability, the Co—O bond length and the charge transfer of atomic oxygen at the top site, bridge site and hole site of Co_n^q clusters show regular changes, which indicates that atomic oxygen is activated. When the adsorption energy of the Co_4^-O B cluster is −8.375 eV, the orbital analysis shows further that the 2p orbitals of atomic oxygen and the 3d orbitals of cobalt are hybridized, with an interaction a chemical adsorption.

Keywords：Co_n^q cluster；Co_n^qO cluster；density functional theory；adsorption；electronic property

收稿日期：2021-04-18

基金项目：湖南省教育厅科研基金资助项目（17C0459，18B298，18C0527）

作者简介：刘　叶（1985-），女，湖南怀化人，湖南工业大学实验员，主要研究方向为碳材料的设计与合成，E-mail：420884873@qq.com

通信作者：颉雨佳（1984-），男，甘肃武山人，湖南工业大学讲师，博士，主要研究方向为材料催化和模拟，E-mail：waixieyujia@163.com

1　研究背景

计算化学具有节约研究成本、缩短研究时间、预测新材料等特性，为开发新材料提供了理论依据。3d 过渡金属的物理和化学性质，决定了它在合金、锂电池、表面吸附和化学催化等方面的重要应用。黄钊文等 [1] 采用 CASTEP（Cambridge Sequential Total Energy Package）程序，以 Si-Co 合金作为锂离子电池负极材料，进行了分子设计模拟研究。结果表明，其导电性能会直接影响锂离子的输运和大倍率充放电性能，Si_2Co 具有较低的体积膨胀系数（71.151 5 %），以及较低嵌锂的形成能（0.457 1 eV），故具有较佳的电化学综合性能。Nong J. 等 [2] 采用 Dmol^3 程序，研究了 Li-O_2 电池中氮掺杂碳基材料的结构与电子输运性能间的关系，发现未掺杂的单层石墨烯由于其电荷分布良好而没有活性位点吸附 O_2，因而吡啶 −N 比石墨 −N 对 O_2 具有更高的催化活性。L. M. Jiménez-Díaz 等 [3] 采用 Quantum Espresso 程序，对分子氧在 $Au_{12}M$（M 为 Cu、Ag、Ir）团簇上的吸附作用和解离作用进行了研究。其结果表明，金纳米团簇中添加过渡金属原子可以增强对 CO 氧化反应的催化活性。Li T. T. 等 [4] 采用 VASP（Vienna Ab-initio Simulation Package）软件，分析了 12 种 $Cu_{13-m}Ni_m$（m = 0, 1, 13）团簇的结构，结果表明，对称性最高的 $Cu_{12}Ni$ 团簇比 Cu_{13} 和 Ni_{13} 团簇更易吸附 O_2 和 CO 分子，因而有利于 CO 氧化。Lei X. 等 [5] 采用 Gaussian 09 软件，系统研究了分子氧和原子氧在 Ag（100）表面氧化 CO 的过程，结果表明，分子氧和原子氧对 CO 氧化的活化能分别为 28.8, 8.78 kJ/mol，说明对 CO 氧化都有很强的反应活性，但分子氧和原子氧在氧化过程中的氧化机理各不相同。Hao F. 等 [6] 采用 Dmol^3 程序，计算了环己基过氧化氢（cyclohexyl hydroperoxide，CHHP）的 O—O 键长和变形能，结果表明钴负载的氮掺杂载体更容易使 CHHP 解离，且计算结果与实验观测结果较吻合，实验得知催化剂钴（Co-N-rGO）催化环己烷的转化率为 8.85%，选择性为 85.73%。上述研究结果均表明，快速、环保的模拟计算可高效指导新材料的设计与合成 [7]。

团簇可被作为介于原子与宏观物质之间的桥梁，是研究宏观催化体系的理想模型，不同尺寸的团簇可表现出不同于体材料的效果 [8−9]。团簇的活性与结构、制备方法及载体等因素密切相关，识别团簇的真正活性位点变得非常困难。材料的研发成本和能耗较高、耗时较长等问题长期存在，为弥补材料合成中的问题，采用建模模拟计算材料的最优结构，指导改进合成现有的材料成分或设计新的催化剂显得尤为重要。设计高活性和高选择性的新型催化剂材料的关键，在于充分认识反应活性位点的结构与反应活性的关系。原子氧（O）和金属钴（Co）之间的相互作用是金属表面氧化、表面腐蚀及催化反应等过程中至关重要的影响因素，但已有文献中，对带电钴团簇吸附活化原子氧的研究较少。因此，本文拟采用密度泛函理论系统研究 Co_n^q（n=1~5；q=0，+，−）团簇和 Co_n^q 团簇吸附原子氧后所得 Co_nO^q（n=1~5；q=0，+，−）团簇的几何结构、稳定性能和电子性质，考察电荷对原子氧吸附活化行为的影响，以期利用模拟计算结果为吸附、防腐蚀和催化应用（CO 氧化、烷烃氧化）等实验研究提供一定的理论指导。

2　计算方法

采用 Dmol^3 程序包进行密度泛函理论计算，若无特殊说明，所有计算过程结果均由下列参数设置得到：自旋限制、广义梯度近似（general gradient approximation，GGA）的 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）泛函，其核处理方式采用全电子，基组为双数极化（double-numerial basis，DNP）。

几何优化中，所有结构都保持弛豫，对称性不限制，精度选择 fine，位移和能量分别设为 0.005 Å 和 1×10^{-5} Ha（1 Ha=27.211 6 eV），直至收敛。在此条件下计算 O_2 键长，为 1.227 Å，与实验值 1.207 Å[7] 间的误差较小。这一结果说明，所选用的方法和参数合理可靠。

通过文献分析 [10−11]，设计 Co_n^q 团簇结构，并进行优化，以获得具最低吸附能的结构。基于优化所得 Co_n^q 团簇不等价的可能顶位（T，top）、桥位（B，bridge）、空位（H，hole）位置上（见图 1），初始垂直距离大于 3 Å 的位置处预置原子氧，再在相同条件下进行结构优化，并对所有优化后的结构（Co_n^q 和 Co_nO^q）进行频率计算，无虚频 [12]，以确保结构是最低能量的稳定结构，之后计算其相应性质。

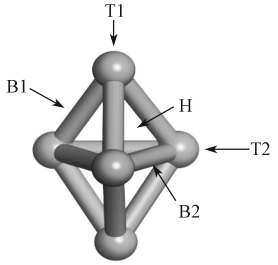


图 1　原子氧在团簇上的吸附位置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of adsorption position of atomic oxygen on clusters

团簇 Co_n^q 的结合能定义如下：

$$E_{b\left(Co_n^q\right)}=\left[nE_{(Co)}-E_{\left(Co_n^q\right)}\right]\Big/n\,, \qquad (1)$$

式中：$E_{(Co)}$、$E_{\left(Co_n^q\right)}$分别为 Co、Co_n^q 的能量；

$E_{b\left(Co_n^q\right)}$为结合后的总能量。

团簇 Co_n^q 的结合能越大，结构越稳定。

原子氧（O）吸附在团簇上的吸附能定义如下：

$$E_a=E_{\left(Co_n^qO\right)}-E_{\left(Co_n^q\right)}-E_{(O)}\,, \qquad (2)$$

式中：$E_{\left(Co_n^qO\right)}$为吸附 O 后的总能量；

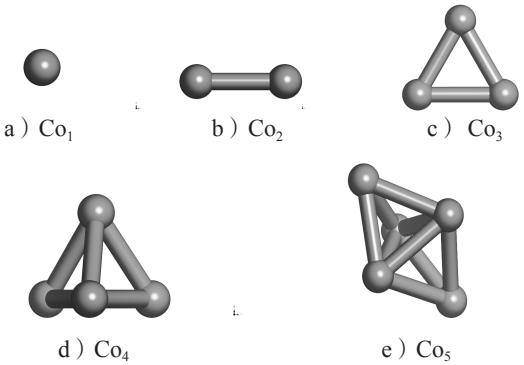
$E_{(O)}$ 为原子氧的能量。

原子氧吸附在团簇上的吸附能 E_a 为负值，表示吸附放热，其绝对值越大，吸附能力越强。

3 结果与讨论

3.1 Co_n^q（n=1~5, q=0, +, −）团簇的几何结构和稳定性分析

图 2 是经过优化后的 Co_n^q（n=1~5；q=0, +，−）团簇的几何结构图，该结构由一维变化到三维，但电荷对 Co_n^q 团簇的几何结构没有显著影响。



a）Co_1　b）Co_2　c）Co_3　d）Co_4　e）Co_5

图 2 Co_n^q 团簇优化后的几何结构

Fig. 2 Optimized geometries of Co_n^q clusters

依据公式（1）计算得到的团簇 Co_n^q 结合能，如图 3 所示。

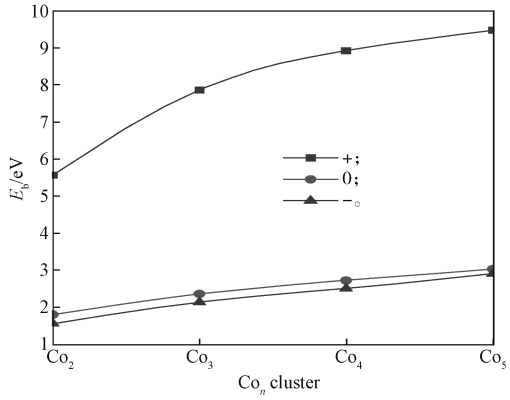


图 3 Co_n^q 团簇的结合能

Fig. 3 Binding energies of Co_n^q clusters

由图 3 可以明显观察到，各个团簇的结合能均随着团簇尺寸的增加而增大，且随着 n 增大变化趋势逐渐趋于平缓，表明团簇的稳定性随团簇尺寸的增加逐渐增强。对比图 3 中的曲线可以得知，阳离子型团簇（Co_n^+）的平均结合能远远大于中性型（Co_n^0）和阴离子型（Co_n^-）团簇的结合能，这表明团簇失去一个电子后，可以显著增强该团簇的稳定性；而 Co_n^0 和 Co_n^- 团簇的结合能变化差异不大，但相较而言 Co_n^- 的结合能要稍低于 Co_n^0 的，这表明团簇得到一个电子后其稳定性略有降低。

最高占据分子轨道（highest occupied molecular orbital，HOMO）和最低未占据分子轨道（lowest unoccupied molecular orbital，LUMO）与化学反应活性有关。HOMO 是能量最高的轨道，可以提供电子以形成一个键，而 LUMO 是能量最低的空轨道，该轨道上可以得到更多的电子。带隙能 E_{gap} 为 LUMO 轨道与 HOMO 轨道间的能量差值，是一个动力学稳定性指标，较大的带隙能意味着较高的动力学稳定性和较低的化学反应活性 [8]。简而言之，带隙能可以反映电子被激发的难易程度以及被激发时所需能量的大小，其值越大，表示该分子越难以激发，分子活性越差。电荷对 Co_n^q 团簇最高占据分子轨道（HOMO）和最低未占据分子轨道（LUMO）的能量影响顺序由大到小依次为负电荷、中性、正电荷。Co_n^q 团簇的带隙能如图 4 所示。

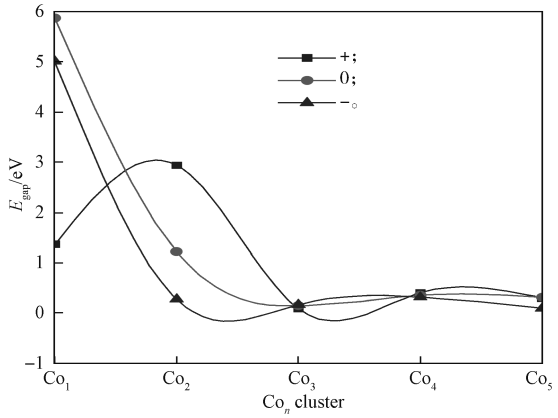


图 4 Co_n^q 团簇的带隙能

Fig. 4 Gap energies of Co_n^q clusters

由图 4 可以得知，随着原子数目的增加，Co_n^q 的带隙能（E_{gap}）整体变小，说明其稳定性降低，化学反应活性显著增强。对于 Co_3、Co_4 和 Co_5 团簇，其带隙能变化趋势基本一致，电荷对带隙能的影响可以忽略不计。

3.2 Co_n^qO(n=1~5, q=0, +, −) 团簇的几何结构和稳定性分析

为了研究 Co_n^q 团簇对原子氧吸附的电荷转移和

化学活性，考察 Co_n^q 团簇上不等价的原子氧吸附位点：顶位位点、桥位位点和空位位点。原子氧在 Co_n^q 团簇不等价的可能顶位、桥位和空位位置优化后的稳定团簇 Co_n^qO 的几何结构如图 5~7 所示。

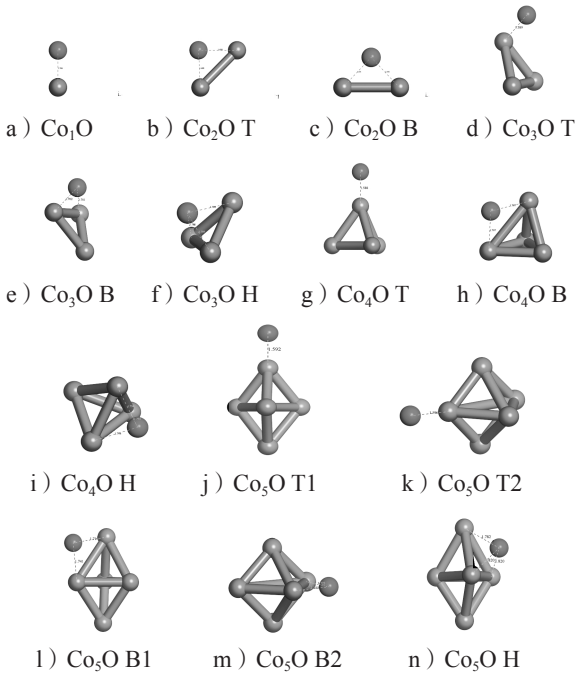


图 5　优化所得 Co_n^+O 团簇的几何结构

Fig. 5　The optimized geometries of Co_n^+O clusters

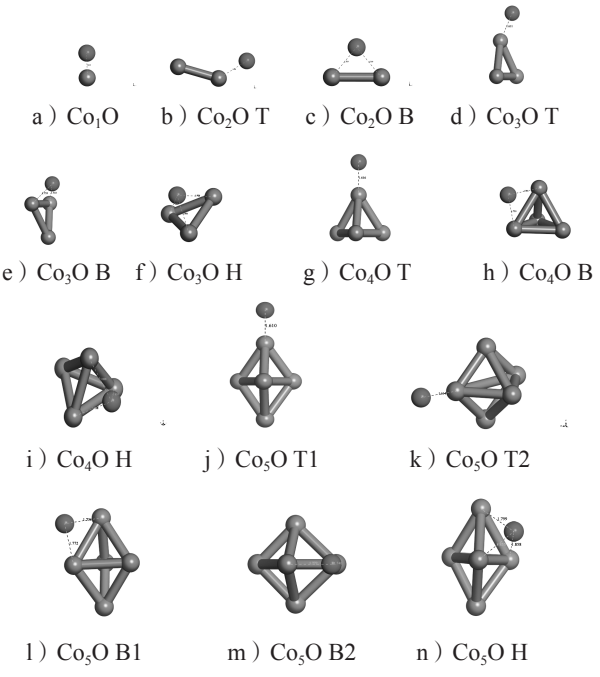
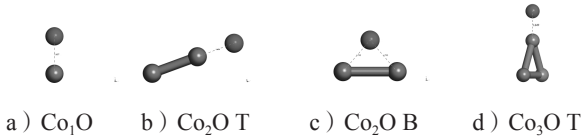


图 6　优化所得 Co_n^0O 团簇的几何结构

Fig. 6　The optimized geometries of Co_n^0O clusters



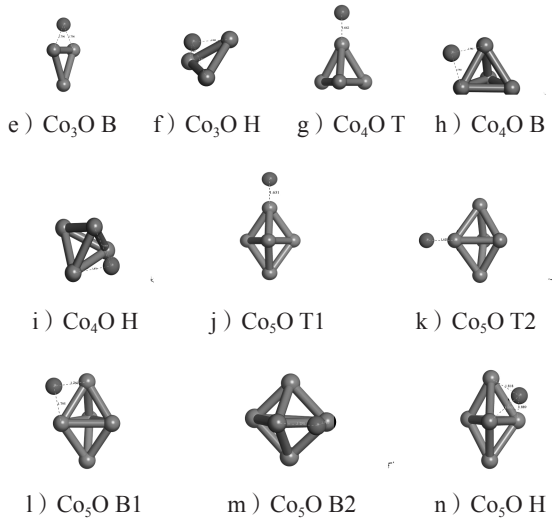


图 7　优化所得 Co_n^-O 团簇的几何结构

Fig. 7　Optimized geometric structure of Co_n^-O clusters

通过对比图 5~7 所示优化所得 Co_n^qO 团簇的几何结构，可以发现预置原子氧在初始位置相同的情况下，不同电荷的同种结构经过几何优化后，原子氧会发生迁移并且被吸附到最稳定的吸附位点上。在 Co_2O T 团簇中，负电荷团簇的构型保持不变，中性团簇构型中的原子氧迁移趋向于类似桥位型构型，而正电荷团簇的结构完全转变为桥位型构型。同样的情况也可以在 Co_3O T 团簇中观察到，只有在正电荷和中性团簇的情况下，出现了预置的原子氧由顶位向空位迁移转变的趋势。Co_3O B 团簇的正电荷和中性电荷团簇构型由优化前最初的原子氧与钴原子共面，经优化后也出现了原子氧迁移向空位转变的情况。而 Co_5O T2 团簇的正电荷和中性电荷构型，钴团簇由优化前的三角双锥结构转变成了四棱锥结构。Co_5O B2 团簇的结构，都从优化前的三角双锥结构转变成了四棱锥结构。这一结果进一步表明，得到一个电子的团簇结构吸附的原子氧要比中性结构和失电子结构的更为稳定。

原子氧吸附在 Co_n^q 团簇不同位置处的结构经过优化之后，得到的 Co_n^qO 团簇与吸附能（依据公式（2）计算而得）和 Co—O 平均键长的关系如图 8 和图 9 所示。

由图 8 所示各团簇的吸附能可以得知，除原子氧吸附后的 Co_2O T 团簇和 Co_2O B 团簇外，其余团簇的吸附能均随着原子数目的增加而呈现出规律性的变化，表现为 $E_a^+ > E_a^0 > E_a^-$，吸附能为负值表明吸附放热，其绝对值越大，吸附能力越强。由此说明，团簇对原子氧的吸附强度由大到小依次为 Co_n^-O、Co_n^0O、Co_n^+O。其中，所有结构中 Co_4^-O B 团簇对原子氧的吸附能力最强，其吸附能为 −8.375 eV。对比中性团簇，

负电荷的引入，有利于增强团簇对原子氧的吸附作用；而正电荷的引入，更容易削弱团簇对原子氧的吸附作用。

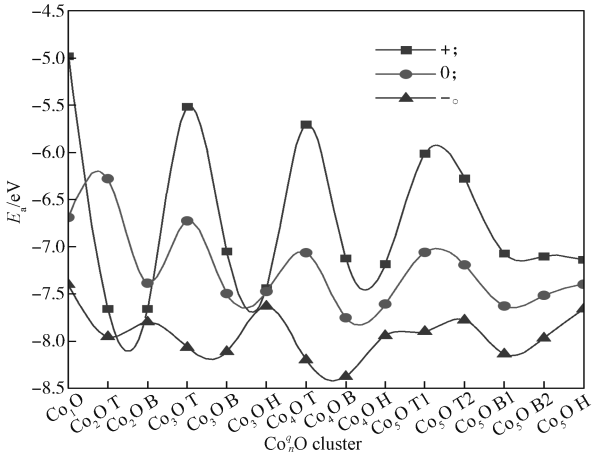


图 8　Co_n^qO 团簇的吸附能

Fig. 8　Adsorption energy of Co_n^qO clusters

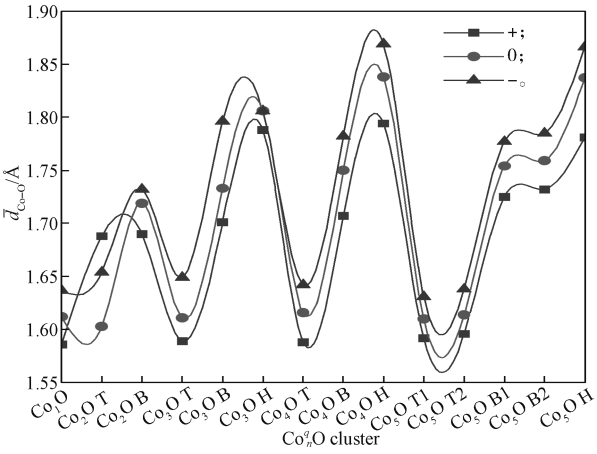


图 9　Co_n^qO 团簇上 Co—O 的键长

Fig. 9　Bond lengths of Co—O on Co_n^qO clusters

由图 9 所示 Co—O 的平均键长与 Co_n^qO 团簇和位置的关系表明，平均键长（$\bar{d}$：1.586~1.869 Å）的变化趋势是：$\bar{d}^{-}>\bar{d}^{0}>\bar{d}^{+}$。说明团簇上负电荷的引入，可以使更多的电荷由钴团簇转移到原子氧上，从而导致 Co—O 间距离的伸长；而正电荷的引入，可以缩短 Co—O 间的距离。从图 9 中可看出各团簇的平均键长均在 1.55~1.90 Å，可知 Co—O 间的距离整体上都显著比初始设定的距离（3 Å）要小，对比结合能的情况，表明该吸附是化学吸附。

3.3　Co_n^qO（n=1~5，q=0, +, −）团簇的电子性质分析

团簇的反应活性、稳定性，与电子结构和团簇中原子的数量和排列密切相关。因此，采用 Mulliken 电荷对原子之间的电荷转移进行分析。Co_n^qO 团簇中原子氧电荷的变化情况如图 10 所示，带隙能变化情况如图 11 所示。

因原子氧的电负性（3.44）远大于钴原子的电负性（1.88），故原子氧对电子吸引的能力较强。钴团簇结构吸附原子氧之后，Co_n^qO 团簇中 O 得电子而带负电，金属团簇失电子而带正电，电荷转移进一步表明团簇活化了原子氧 [13]。

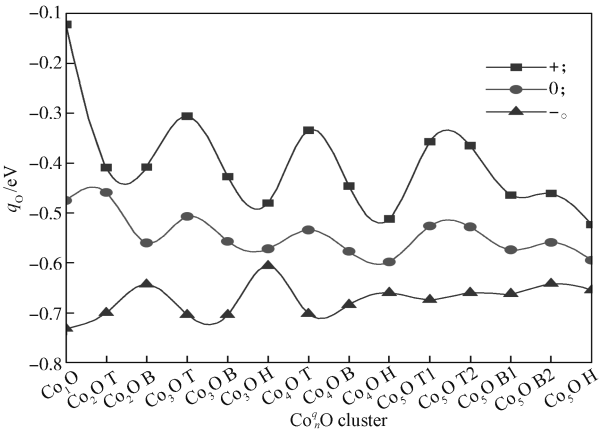


图 10　Co_n^qO 团簇上的 O 电荷分析

Fig. 10　O charge analysis on Co_n^qO clusters

由图 10 可看出，电荷对团簇吸附原子氧的作用呈现出规律性变化，金属团簇带负电时，O 原子与其作用最强，中性次之，金属团簇正电荷时作用最弱，氧原子电荷转移强度大小顺序为 $q_n^{-}>q_n^{0}>q_n^{+}$。相同的 n 数目条件下，带正电的团簇和中性团簇中，O 的得电子能力由小到大依次为顶位、桥位、空位；带负电的团簇，O 得电子的能力由大到小依次为顶位、桥位、空位。出现这一结果的原因，与团簇中相应吸附位置原子氧的配位数有关，O 原子与初始的 Co_n^q 团簇顶位、桥位和空位的配位数分别为 1, 2, 3，经几何优化之后，部分结构（如 Co_2O T 团簇和 Co_3O B 团簇等）的配位数发生变化，与电荷协同作用的结果造成 O 原子在团簇不同吸附位置处具有不同的得电子能力。

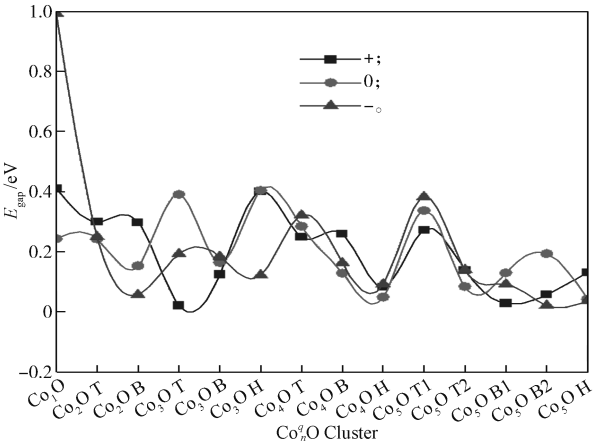


图 11　Co_n^qO 团簇的带隙能

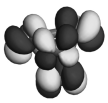
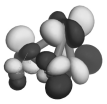
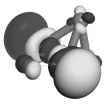
Fig. 11　Gap energies of Co_n^qO clusters

从图 11 所示带隙能图可以得知，Co_n^qO 团簇的带隙能变化规律性不强，这主要是因为电荷对 Co_n^qO 团簇的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的能量影响大小不同，电荷对轨道能量的影响由大到小依次为负电荷、中性、正电荷。O 吸附到 Co_n^q 团簇后的带隙能不但与电荷性质有关，而且与吸附的位置有关，协同作用的结果直接影响吸附后团簇的化学活性，因为较高带隙能的团簇有较高的稳定性和较低的化学活性，意味着需要较高的能量才能改变团簇的电子结构 [9]，而 Co_n^qO 团簇的带隙能普遍比 Co_n^q 团簇的带隙能要小，故 Co_n^qO 团簇的化学活性更强。原子氧的电负性比钴的要大，为强电子受体，在 Co_n^q 团簇上吸附时，可以接受 Co_n^q 团簇 HOMO 轨道上的电子，吸附强弱与轨道的电子云密度高低直接相关。为进一步分析吸附前后的电荷转移情况，接下来对原子氧吸附最强的 Co_4^-O B 构型团簇，进行 HOMO 轨道和 LUMO 轨道分析。

O、Co_4^- 和 Co_4^-O B 的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道如表 1 所示。

表 1　O、Co_4^- **和** Co_4^-O B **的 HOMO 和 LUMO 轨道**

Table 1　HOMO and LUMO orbital of O, Co_4^- and Co_4^-O B

轨道	O	Co_4^-	Co_4^-O B
HOMO			
LUMO			

由表 1 中的轨道情况可以看出，因 O 是强电子接受体，其 HOMO 轨道和 LUMO 轨道都为 p 型轨道；Co_4^- 团簇为 d 型轨道，其 HOMO 轨道主要构成成键轨道，而 LUMO 轨道主要由反键轨道构成。由 Co_4^-O B 团簇的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道，可以明显观察到 O 的 2p 轨道与 Co 的 3d 轨道间的相互作用，这一结果进一步说明原子氧在团簇上的吸附主要是化学吸附。

4　结论

本文采用密度泛函理论系统研究了 Co_n^q 团簇对原子氧的吸附活化行为，可得出如下结论：

1）电荷对 Co_n^q 团簇的外观几何结构没有显著的影响，但是团簇的稳定性随着团簇尺寸的增加而逐渐增强。阳离子型团簇（Co_n^+）的平均结合能远大于中性型（Co_n^0）团簇和阴离子型（Co_n^-）团簇的结合能，随着团簇原子数目的增加，Co_n^q 的带隙能整体变小，稳定性降低。

2）优化前的原子氧在初始位置相同的情况下，不同电荷的同种结构经过几何优化，原子氧会发生迁移并且被吸附到最稳定的吸附位点上。从吸附能的计算结果中可以看出，电荷的引入显著改变了团簇对原子氧的吸附强度。负电荷型团簇的吸附强度要比中性型团簇的强，而正电荷型团簇的吸附强度要比中性型团簇的弱，所有结构中，对原子氧的吸附能力最强的是带负电桥位型的 Co_4^-O B 团簇，其吸附能为 −8.375 eV。

3）电荷对团簇吸附原子氧的作用呈现规律性变化，金属团簇带负电时，O 与其作用最强，中性团簇次之，正电荷团簇最弱。

4）Co_n^qO 团簇的带隙能比 Co_n^q 团簇的要小，因而其化学活性更强。出现这一结果的原因，是 O 吸附到 Co_n^q 团簇后的带隙能不但与电荷有关，而且与吸附的位置有关。

5）当团簇带负电时，其 Co—O 的键长要比中性团簇的长；而当团簇带正电荷时，其 Co—O 的键长要比中性团簇的短。所有吸附结构中，吸附后的 Co_n^qO 团簇中原子氧都获得电子而带负电，其中负电荷型团簇得电子最多，中性型团簇次之，正电荷型团簇最少。

6）Co_4^-O B 团簇的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道中，可以明显观察到 O 的 2p 轨道与 Co 的 3d 轨道之间的相互作用，说明原子氧在团簇上的吸附活化主要是化学吸附。

本研究为原子氧活化阶段提供了相应的依据，结果有望为吸附、防腐蚀和催化应用（CO 氧化、烷烃氧化）等实验研究和工业生产提供理论指导，但涉及气敏、防腐蚀和氧化等体系，尚需进一步具体到理论研究和实验相互验证。

参考文献：

[1] 黄钊文，肖文平，李劲扬，等 . 中间相 Si-Co 合金作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究 [J]. 功能材料，2017，48(5)：5109−5115.
HUANG Zhaowen，XIAO Wenping，LI Jingyang，et al. Si-Co Alloy as Anode Materials for Lithium Ion Batteries：a First-Principles Study[J]. Journal of Functional Materials，2017，48(5)：5109−5115.

[2] NONG J，XIE P，ZHU A S，et al. Highly Conductive Doped Carbon Framework as Binder-Free Cathode for

Hybrid Li-O_2 Battery[J]. Carbon，2019，142：177−189.

[3] JIMÉNEZ-DÍAZ L M，PÉREZ L A. Molecular Oxygen Adsorption and Dissociation on $Au_{12}M$ Clusters with M=Cu, Ag or Ir[J]. The European Physical Journal D，2018，72(3)：51.

[4] LI T T，HE C，ZHANG W X，et al. Enhanced Catalytic CO Oxidation by $Cu_{13-m}Ni_m$ (m = 0, 1, 13) Clusters at Ambient Temperatures with More Active Sites and Distinct Mechanistic Pathways[J]. Applied Surface Science，2019，479：39−46.

[5] LEI X，MBAMALU G，QIN C. CO Oxidation by Molecular and Atomic Oxygen on Ag(100)：A Density Functional Theory Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C，2017，121(5)：2635−2642.

[6] HAO F，SUN Y，WANG Y，et al. Nitrogen-Doped Graphene Loaded Non-Noble Co Catalysts for Liquid-Phase Cyclohexane Oxidation with Molecular Oxygen[J]. Korean Journal of Chemical Engineering，2021，38(8)：1608−1616.

[7] 张 冬，程延海，冯世哲，等 . 溶氧水在 Fe(001) 表面吸附的第一性原理研究 [J]. 河北科技大学学报，2018，39(1)：24−34.
ZHANG Dong，CHENG Yanhai，FENG Shizhe，et al. First Principles Study of Dissolved Oxygen Water Adsorption on Fe(001) Surfaces[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2018，39(1)：24−34.

[8] BENAIDA M，AIADI K E，MAHTOUT S，et al. Growth Behavior and Electronic Properties of Ge_{n+1} and $AsGe_n$ (n = 1~20) Clusters：a DFT Study[J]. Journal of Semiconductors，2019，40(3)：032101.

[9] WANG C，WANG H，GAO X，et al. First Principles Study of the Structure and Stability of La_n (n=2~10) Small Clusters[J]. Materials Reports，2019，33(S2)：222−225.

[10] SHAHZAD N，REN J，KIM C K. DFT Study on the Interaction of Subnanometer Cobalt Clusters with Pristine/Defective Graphene[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society，2019，40(5)：446−452.

[11] LI L，HUANG R，WEN Y，et al. Structural and Magnetic Properties of Co-Pt Clusters：A Spin-Polarized Density Functional Study[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2020，503：166651.

[12] YOOSEFIAN M，ETMINAN N. Leucine/Pd-Loaded (5, 5) Single-Walled Carbon Nanotube Matrix as a Novel Nanobiosensors for in Silico Detection of Protein[J]. Amino Acids，2018，50(6)：653−661.

[13] SCHEERDER J E，LIU S，ZHARINOV V S，et al. Electronic Detection of Oxygen Adsorption and Size-Specific Doping of Few-Atom Gold Clusters on Graphene[J]. Advanced Materials Interfaces，2018，5(24)：1801274.

（责任编辑：廖友媛）