

过渡金属团簇 Nb_n 、 Co_n ($n = 4$) 和 Nb_xCo_y ($x+y = 8$) 的芳香性邱玮玮^{1,2} 林梦海^{1,*}¹厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005; ²漳州师范学院化学系, 福建 漳州 363000

摘要: 采用杂化密度泛函(DFT)方法优化了过渡金属纯团簇 Nb_n 、 Co_n ($n = 4$) 和二元铌钴团簇 Nb_xCo_y ($x+y = 8$) 的结构, 并计算了较稳定结构的 NICS(核独立化学位移)值, 分析这些过渡金属团簇的成键情况, 讨论不同轨道对各过渡金属团簇芳香性的贡献, 发现在过渡金属团簇中, 除了具有 s、p 轨道贡献的 σ 、 π 芳香性外, 很重要的地 d 轨道的参与而形成的 δ 芳香性。

关键词: 过渡金属团簇; 芳香性; 铌; 钴

中图分类号: O641

Aromaticity of Transition-Metal Clusters
 Nb_n , Co_n ($n = 4$) and Nb_xCo_y ($x+y = 8$)QIU Wei-Wei^{1,2} LIN Meng-Hai^{1,*}¹Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China; ²Department of Chemistry, Zhangzhou Normal University, Zhangzhou 363000, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The NICS (nucleus-independent chemical shift) values of steady structures of the transition-metal pure clusters Nb_n , Co_n ($n = 4$) and binary transition-metal clusters Nb_xCo_y ($x+y = 8$) were calculated by using density functional theory. The electronic configurations of Nb_n , Co_n ($n = 4$) and Nb_xCo_y ($x+y = 8$) conformations were analyzed, and individual contributions of different orbitals to the NICS were discussed. The results indicated that s and p orbitals contributed to σ , π aromaticity of the clusters, and more importantly, d orbitals contributed to the δ aromaticity of the clusters.

Key Words: Transition-metal cluster; Aromaticity; Niobium; Cobalt

早在上世纪八十年代, 我国著名化学家卢嘉锡先生就提出: 芳香性概念不仅局限于苯及类苯的芳香性化合物, 还可应用于过渡金属原子簇化合物和金属团簇. 芳香性概念从原来的单重芳香性(π -芳香性)发展到多重芳香性(σ 、 π 等芳香性), 从一维发展到三维笼状, 从电子通过键的离域到电子通过空间进行离域^[1-5]. 2003 年著名理论化学家 Schleyer 和 Tspis 提出 d 轨道芳香性的理论^[6-9], 为过渡金属团簇的芳香性研究提供了坚实的理论基础. 具有明显超导性的 Nb 和铁磁性的 Co 一直备受关注, 由于

Nb 和 Co 的特殊性质, 与之相关的 Nb_n 、 Co_n 纯簇以及 Nb_xCo_y 合金材料的物理化学性质成为理论界研究的热门课题^[10-14], 但是对相关团簇的芳香性研究在国内外还是偏少^[15-17]. 本文在 Nb_n 、 Co_n ($n = 4$) 纯金属簇以及二元团簇 Nb_xCo_y ($x+y = 8$) 的结构研究基础上^[18,19], 进一步对这些金属团簇进行理论探讨, 分析其中的成键性质和芳香性, 以期对 Nb_xCo_y 团簇的微观结构有进一步的了解. 而研究这些化合物的芳香性将有助于探讨这类金属簇合物所拥有的特殊性质和成键本质.

Received: March 21, 2008; Revised: May 13, 2008; Published on Web: July 9, 2008.

* Corresponding author. Email: linmh@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2184300.

国家重点基础研究发展计划(2007CB815307)、国家自然科学基金(20503021)和福建省基金(2005HZ01)资助

1 计算方法

运用杂化密度泛函(DFT)理论中的 B3LYP 方法, 及Lan12dz基组, 对 $Nb_n, Co_n(n=4), Nb_xCo_y(x+y=8)$ 等过渡金属团簇进行了几何构型优化, 并作了振动频率验证, 确认为稳定构型. 再选用 NMR=GIAO (gauge-independent atomic orbital method, 规范独立原子轨道方法), 在 B3LYP/Lan12dz 级别上, 进行了几何中心处的 NICS(0) 值以及离几何中心 0.1 nm 处 NICS(1) 值的 NICS (nucleus-independent chemical shift) 计算. NICS 可作为物质芳香性的一个简单而有效的判定标准, NICS 的值越负, 说明物质的芳香性越大, 反之, 说明其芳香性越小^[7]. 为了研究过渡金属团簇的成键模式, 利用 Gaussian 03 程序包^[20]的 NBO3.1 程序对各种基态结构进行了自然键轨道 (即 NBO) 分析. 计算过程中每个 Nb 原子冻结内层 28 个电子 (1s-3d), 每个 Co 原子冻结内层 10 个电子 (1s-2p), 所有的计算均用 Gaussian03 程序完成. 分子轨道图由 Gaussview 制作完成.

2 结果与讨论

2.1 金属团簇 $Nb_n, Co_n(n=4), Nb_xCo_y(x+y=8)$ 的几何构型

本课题组在对 Nb_n, Co_n 和 Nb_xCo_y 团簇系统研究的基础上^[18,19], 选几何构型较为稳定、能量较低的团簇, 使用 DFT 方法再优化, 进行芳香性以及电子结构的探讨 (表 1, 图 1). 在三原子团簇中, 稳定结构多为等腰三角形, 只有 $NbCo_2$ 的最稳定结构为折线型. 在四原子团簇中, 正四面体 (T_d) 构型的 Nb_4 (No.6) 是几种异构体中能量最低、结构最稳定的形状, T_d 结构的价层 20 个电子排在 10 个成键轨道上 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6(1e)^4(2t_2)^6$, 其中除 $2a_1$ 是四个 Nb 原子的 s 电子的贡献, 其他都由 d 轨道电子填充, 体系的 20 个价电子恰好能填满 10 个成键轨道, 故形成较稳定的结构^[18]; Co_4 的成键情况比 Nb_4 的成键情况复杂得多, 优化后最稳定的是由 Co_4 的 T_d 结构经过二次轴畸变而得到的 C_2 蝶形结构 (No.8), 次稳定的是由于 Jahn Teller 效应畸变为 D_{2h} 的菱形结构 (No.9), 因此我们就取平面菱形结构和最稳定的 C_2 蝶形结构的 Co_4 为探讨对象. 优化 Nb_2Co_2 后得到稳定的平面菱形结构 (No.11), 在这个菱形结构上, 居中有一成键较强

表 1 $Nb_n, Co_n(n=4)$ 和 $Nb_xCo_y(x+y=8)$ 的几何性质
Table 1 Geometric structure of clusters $Nb_n, Co_n(n=4)$, and $Nb_xCo_y(x+y=8)$

Cluster	No.	Structure (symmetry)	l/nm		
			Nb—Nb	Co—Co	Nb—Co
Nb_3	1	isosceles triangle (C_{2v})	0.240 0.225		
Co_3	2	isosceles triangle (C_{2v})		0.206, 0.243	
$NbCo_2$	3	folded line (C_{2v})			0.201
Nb_2Co	4	isosceles triangle (C_{2v})	0.217		0.231
	5	triangle (C_3)	0.220		0.228, 0.270
Nb_4	6	tetrahedron (T_d)	0.254		
	7	rhombus (D_{2h})	0.254		
Co_4	8	butterfly (C_2)		0.221 0.221	
	9	rhombus (D_{2h})		0.229 0.256	
Nb_2Co_2	10	quite tetrahedron (C_{2v})	0.257		0.222
	11	rhombus (D_{2h})	0.227	0.246	0.258
Nb_2Co_3	12	square pyramid (C_{2v})	0.291	0.245	0.223
	13	trigonal bipyramid (C_3)	0.232	0.224	0.224
Nb_3Co_2	14	trigonal bipyramid (C_{2v})	0.248		0.234
	15	trigonal bipyramid (C_1)	0.241	0.249	0.228
Nb_3Co_3	16	staggered trigonal prism (C_{3h})	0.256	0.236	0.234
	17	distorted octahedron (C_{2v})	0.256		0.234
Nb_2Co_4	18	octahedron (D_{4h})	0.337	0.234	0.236
	19	quite octahedron (C_{2v})	0.256	0.234	0.236
Nb_4Co_2	20	corrugate shape (C_{2v})	0.258		0.236
	21	corrugate shape (C_3)	0.256	0.234	0.234
Nb_4Co_4	22	capped tetrahedron (T_d)	0.284		0.232
	23	monocapped pentagonal bipyramid (C_3)	0.280	0.242	0.237

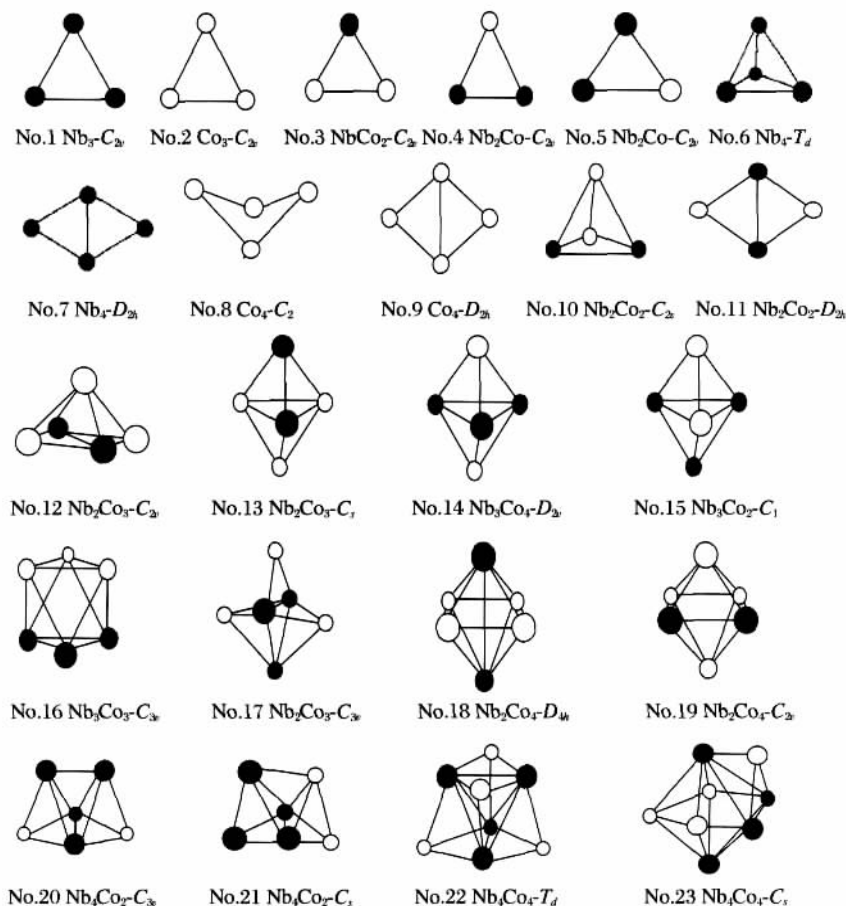


图 1 $Nb_m Co_n (n \leq 4)$ 和 $Nb_x Co_y (x+y \leq 8)$ 几何优化结构

Fig.1 The optimized geometries of clusters $Nb_m Co_n (n \leq 4)$ and $Nb_x Co_y (x+y \leq 8)$

The dark ball and empty ball correspond to Nb and Co atoms, respectively.

的 Nb—Nb 键, 从而形成一个稳定的平面构型; 除此之外, C_{2v} 结构的 Nb_2Co_2 (No.10) 也非常稳定. 五原子团簇 Nb_2Co_3 的最稳定结构是四棱锥(No.12), 锥底为菱形, Nb—Nb 键形成菱形的对角线^[19], 计算得到它们的 Mulliken 电荷 Q (Nb 为 0.61e, Co 为 -0.50e) 可知, Nb 原子的电子转移到底面的 Co 原子上, 说明原子之间有强烈的相互作用. 在含有三个 Nb 原子的五原子团簇中, 由于三个 Nb 原子趋于彼此相连, 形成三角形, C_{2v} 结构(No.14)和 C_1 结构(No.15) 在各异构体中最为稳定, 能量较低. 六原子团簇 Nb_3Co_3 经过优化得到的三维结构, 比一、二维结构稳定, 其中以多重度为 5 的反式三棱台的结构(No.16)最为稳定, 最高占据轨道是 $(a_2)^1(e)^2(a_1)^1$, 其中 a_2 轨道都是 Co 原子的 d 轨道贡献的^[19]. 另外也对稳定性较好的 C_{2v} 结构(No.17)进行了芳香性的计算和分析. 在六元团簇中, 还研究了 Nb_2Co_4 (No.18、No.19) 和 Nb_4Co_2 (No.20、No.21) 不同结构的性质, 其中 D_{4h}

结构的 Nb_2Co_4 (No.18) 有很好的对称性, 稳定性高. 最后还对八原子团簇中等比团簇 Nb_4Co_4 的 T_d 构型(No.22)和 C_s 构型(No.23)进行了探讨.

2.2 电子结构和芳香性

2.2.1 过渡金属团簇的芳香性

使用 B3LYP/Lan12dz 基组计算以上团簇在几何结构中心及中心上方 0.1 nm 处的 NICS 值. 从表 2 中可以看到, 近一半的过渡金属团簇都具有很负的 NICS 值. 根据能量和结构的比较可以得出一些规律性, 在同一过渡金属团簇中, 能量较低, 对称性较高, 结构较为稳定的团簇的 NICS 绝对值都大于其次稳定的异构体. 也就是说能量低, 结构稳定的团簇都比其能量高的异构体具有较高的芳香性或较低反芳香性, 这也为我们把芳香性用于过渡金属团簇稳定性的探讨提供了有利的参考数据. 其中, 等腰三角形构型 Nb_2Co-C_{2v} (No.4)、四面体构型 Nb_2Co_2 (No.10)、四棱锥构型 Nb_2Co_3 (No.12)、反式三棱台构型

表2 Nb_n, Co_n ($n = 4$), Nb_xCo_y ($x+y = 8$) 的能量和 NICS(0), NICS(1) 值

Table 2 The NICS(0), NICS(1) values and energies of Nb_n, Co_n ($n = 4$) and Nb_xCo_y ($x+y = 8$)

Cluster	No.	S	Symmetry	10^6 NICS(0)	10^6 NICS(1)	E(a.u.)
Nb_3	1	1/2	C_{2v}	24.26	22.54	-168.74
Co_3	2	3/2	C_{2v}	-37.91	-57.77	-435.06
$NbCo_2$	3	1/2	C_{2v}	107.72	55.27	-346.25
Nb_2Co	4	3/2	C_{2v}	-678.49	-101.91	-257.52
	5	5/2	C_s	58.80	17.47	-257.51
Nb_4	6	0	T_d	5.54	539.60	-225.07
	7	1	D_{2h}	87.82	45.51	-225.04
Co_4	8	3	C_2	133.23	-122.49	-579.97
	9	5	D_{2h}	141.26	-10.22	-579.94
Nb_2Co_2	10	2	C_{2v}	-96.93	-18.99	-402.63
	11	2	D_{2h}	142.51	62.22	-402.55
Nb_2Co_3	12	1/2	C_{2v}	-119.05	-23.55	-547.63
	13	5/2	C_s	64.61	65.00 ^a	-547.61
Nb_3Co_2	14	7/2	C_{2v}	33.10	-11.06	-458.87
	15	3/2	C_1	37.30	0.35 ^a	-458.86
Nb_3Co_3	16	0	C_{3v}	-40.16	-154.35 ^a	-603.85
					-60.00 ^b	
Nb_3Co_3	17	1	C_{2v}	-53.58	132.40	-603.88
					91.30 ^b	
Nb_2Co_4	18	2	D_{4h}	-165.51	286.23	-692.74
	19	1	C_{2v}	-39.10	195.81	-692.76
Nb_4Co_2	20	3	C_{2v}	12.96	7.35	-515.21
	21	1	C_s	33.99	-52.15	-515.19
Nb_4Co_4	22	0	T_d	-151.11	-151.11	-805.30
	23	0	C_s	-62.50	7.18	-805.16

^aIt is located up center 0.1 nm near Co atoms; ^bIt is located up center 0.1 nm near Nb atoms; S: spin number

$Nb_3Co_3-C_{3v}$ (No.16)、八面体结构(D_{4h})的 Nb_2Co_4 (No.18)、 T_d 构型的 Nb_4Co_4 (No.22) 的 NICS(0) 值都较低, 这些团簇都具有高稳定性、高对称性的共同特点. 我们还发现过渡金属团簇的 NICS 值远远低于芳香性有机物以及非金属无机团簇的 NICS 值, 这是因为相对于有机物和非金属无机团簇的芳香性, 主要来自于 s 轨道和 p 轨道的贡献, 也就是 σ 芳香性和 π 芳香性的贡献外, 过渡金属团簇还有 d 轨道参与反应, 因此团簇芳香性的成分就复杂得多, 不但有 σ 芳香性和 π 芳香性, 更有很大成分是 δ 芳香性. 从表中我们还可以看到, 在离团簇对称中心 0.1 nm 处的 NICS 值都出现了不同程度的变化, 大多数团簇的 NICS(1) 绝对值都出现了不同程度的减少, 也就是芳香性随着团簇中心的远离减弱了. 这是因为在高对称性团簇中, 远离团簇中心后, 此处电子的离域程度减弱了, 芳香性也就随之减弱; 但是也有部分

团簇的 NICS(1) 值比 NICS(0) 值更低, 比如反式三棱台结构的 Nb_3Co_3 (No.16) 的 NICS(1) 就比 NICS(0) 低, 这可能是在 Nb_3Co_3 的对称中心上 0.1 nm 处, 正好接近错位三棱台的 Nb 所组成的平面三角形的中心, 因为 Nb 的 d 轨道成键作用而引起 NICS 值的降低.

2.3 过渡金属团簇的成键轨道和电子结构

为了进一步了解各轨道的成键情况以及更好地解释过渡金属团簇的芳香性, 本文对几个具有较大芳香性的过渡金属团簇进行了轨道成键性质的探讨.

2.3.1 $Nb_2Co_3(C_{2v}, No.12)$

$Nb_2Co_3(C_{2v}, No.12)$ 在团簇中具有较负的 NICS 值, 它的部分分子轨道如图 2 所示. 分析 $Nb_2Co_3(C_{2v})$ 的成键性质, 可以看出该团簇的芳香性是多轨道成键贡献的结果, 21 号轨道由五个金属原子形成全对称 σ 型环流中心, 而 28 号轨道 d 轨道成键明显, 并形成环流体系, 使得电子具有很大的离域性; 30 号轨道中, 成键主要是以 Nb 原子的 s 轨道和 Co 原子的 (s, d_z) 轨道构成, 形成上下两个圆型环流体系; HOMO 轨道则是一个 π 型环流体系.

2.3.2 $Nb_3Co_3(C_{3v}, No.16)$

通过图 3 可以看出, Nb_3Co_3 (No.16) 的 25 号轨道主要由下层 Co 原子提供电子, 26 号轨道主要由上层 Nb 原子提供电子, 都形成 σ 环流体系; 38 号、39 号轨道在 Nb—Nb、Co—Co 之间都形成 d 电子环流, 同时上下形成整体环流; 41 号轨道上层每个 Nb 原子分别与下层两个 Co 原子, 下层每个 Co 原子与上层两个 Nb 原子, 形成 d-d δ 键, 使 d 电子通过一个个 Nb—Co 键形成很好的 d 电子环流; 在 44 号轨道中, 既有 Co 原子 d_z 轨道相互作用而形成 σ 成键, 也有

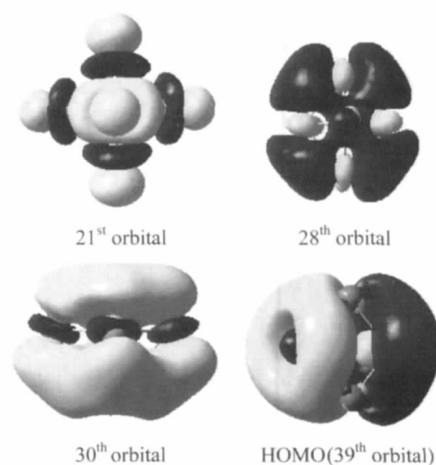


图2 $Nb_2Co_3(C_{2v})$ 部分分子轨道图

Fig.2 Some molecular orbitals of $Nb_2Co_3(C_{2v})$

Nb 原子的 d 轨道相互作用, 形成 δ 成键, 从而使整个轨道具有较高电子离域性; 其它轨道也有较好的

成键作用和明显的环流体系形成, 除了部分的 π 环流体系外, 大多都有 d 轨道大量参与形成的 δ 环流

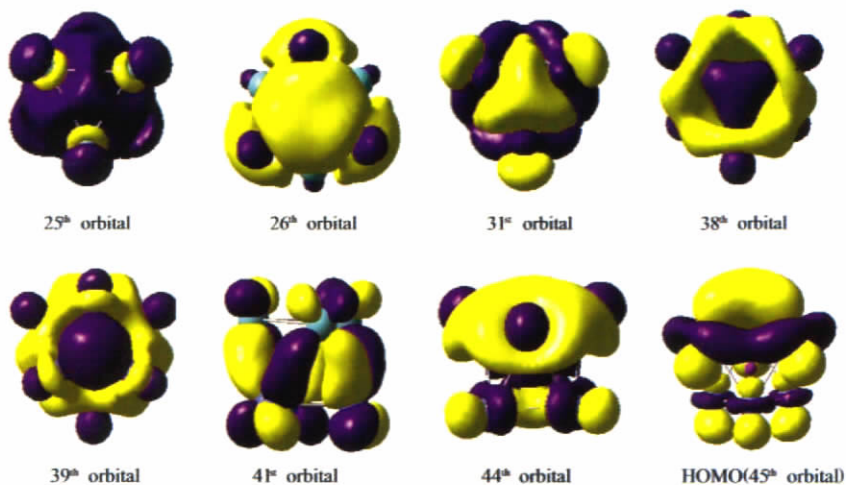


图 3 Nb_3Co_3 (C_{3v}) 部分分子轨道图

Fig.3 Some molecular orbitals of Nb_3Co_3 (C_{3v})

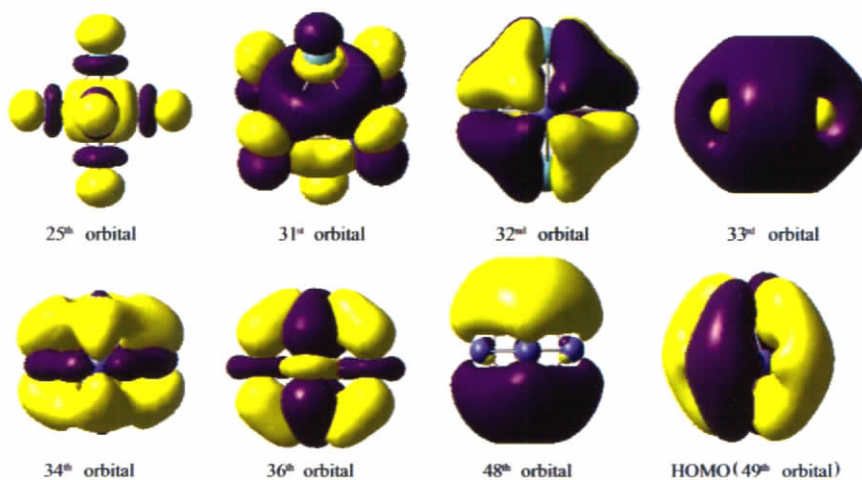


图 4 Nb_2Co_4 (D_{4h}) 构型的成键轨道图

Fig.4 Some molecular orbitals of Nb_2Co_4 (D_{4h})

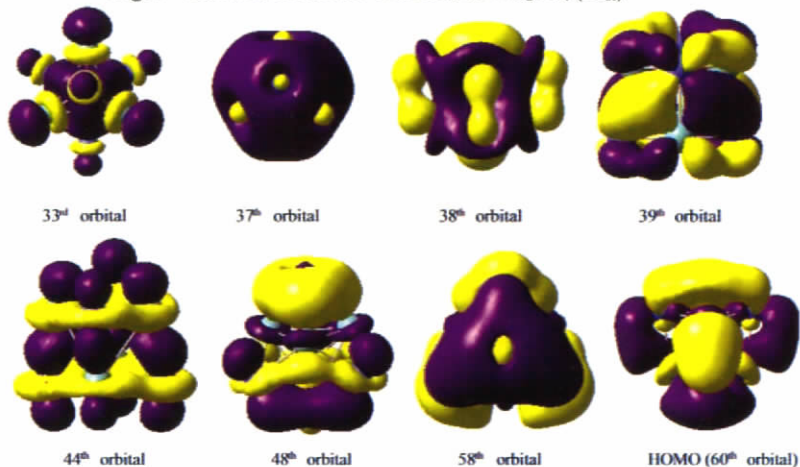


图 5 Nb_4Co_4 (T_d) 部分分子轨道图

Fig.5 Some molecular orbitals of Nb_4Co_4 (T_d)

体系,这就成为该体系芳香性的主要来源.

2.3.3 Nb₂Co₄ (D_{4h}, No.18)

Nb₂Co₄ (No.18) 构型对称性高.如图4所示,25号轨道主要是由Co(s, d)和Nb的(s, p_x, d)轨道构成,其中由d_z轨道贡献形成稳定的σ成键;而32号轨道和36号轨道全部都是由Nb原子和Co原子的d轨道重叠而成,32号轨道中由Nb原子的d_{x²-y²}轨道和Co原子的d_{x²-y²}轨道作用成键.36号轨道的成键则是由Co原子的d_z轨道和Nb原子的d_{x²-y²}轨道构成,这两个轨道都是明显的δ环流;33号轨道中,Nb原子提供的s轨道和Co原子提供的d_z轨道相互作用,从而在整体上形成了一个明显的球形σ电子环流,具有很好的电子离域性;48号轨道由上下Nb原子分别与4个Co原子形成正负两个环流——π电子环流;49号轨道中,由Co原子提供的(p_x, p_z)轨道和Nb原子提供的d_{x²-y²}轨道形成很好的键合,形成整体δ环流.从上面的分析可知,Nb₂Co₄ (D_{4h})团簇的芳香性分别来自不同的成键作用,是σ、π、δ芳香性共同作用的结果,而δ芳香性比例较高.

2.3.4 Nb₄Co₄(T_d, No.22)

随着成键原子的增多,Nb₄Co₄(T_d, No.22)的成键情况也越发复杂,通过图5可以看出,33号轨道各原子的d_z轨道头碰头形成稳定的σ成键;37号轨道由于Nb原子提供的s, d轨道和Co原子提供的s轨道共同作用,形成了封闭的离域体系,构成了球形芳香性.38号轨道、39号轨道和44号轨道都是Nb原子和Co原子提供的d轨道相互作用的结果,在38号轨道中,由Nb原子和Co原子提供的d_z轨道相互作用成键,使电子离域到整个空间;39号轨道上下原子形成较强的d-dδ键;44号轨道,可以明显地看到,Nb和Co八个原子的d_z轨道肩并肩相互作用成键,分别形成了上下两层电子离域平面.而48号、58号两个轨道可以看出形成了明显的π轨道成键,并形成了类似π电子环流的体系.另外,在表2中发现区别其它团簇NICS(0)和NICS(1)值有或多或少的变化,Nb₄Co₄(T_d, No.22)的NICS(0)和NICS(1)值是一样的,这可能是该团簇形成了闭壳层的球形电子环流,使之在该团簇范围内的芳香性没有很大的变化,从该团簇的轨道图我们也可以看到此特点.

3 结论

对过渡金属团簇Nb_n, Co_n(n = 4)和Nb_xCo_y(x+y = 8)芳香性的探讨,为过渡金属成键的本质提供了

更多的依据.通过对NICS值的计算以及各轨道成键情况的分析,可以得出如下的规律性:对称性较高、封闭多面体团簇的芳香性较大;由于芳香性的存在,降低了团簇的能量,从而提高了团簇的稳定性;同时在各过渡金属团簇中,芳香性是由σ、π、δ芳香性共同贡献的结果,δ芳香性占主导地位.通过计算发现,很多过渡金属团簇的电子是离域在整个团簇上的,芳香性不再是只可以用于二维平面,也可以用于三维笼状结构的研究,电子也不再单单是通过平面的离域,也可以离域于整个空间.

References

- Huang, J. Q.; Hang, J. L.; Shang, M. Y.; Lu, S. F.; Lin, X. T.; Lin, Y. H.; Wu, D. M.; Zhuang, H. H.; Lu, J. X. *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60: 1185
- Lu, J. X. *Some new aspects of transition-metal cluster compounds (Chapter 4)*. Fuzhou: Fujian Science and Technology Press, 1997 [卢嘉锡.过渡金属原子簇化学的新进展(第四章).福州:福建科技出版社,1997]
- Li, J.; Liu, C. W.; Lu, J. X. *J. Cluster Sci.*, 1994, 5: 505
- Li, X.; Kuznetsov, A. E.; Boldyrev, A. I.; Wang, L. *S. Science*, 2001, 291: 859
- Lu, X.; Chen, Z. *Chem. Rev.*, 2005, 105: 3643
- Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 6317
- Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. J.; Hommes, N. J. R. v. E.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 12669
- Heine, T.; Schleyer, P. v. R.; Corminboeuf, C.; Seifert, G.; Reviakine, R.; Weber, J. J. *Phys. Chem. A*, 2003, 107: 6470
- Tsipis, C. A.; Karagiannis, E. E.; Kladou, P. F.; Tsipis, A. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 12916
- GrEnbeck, H.; Rosén, A.; Andreoni, W. *Phys. Rev. A*, 1998, 58: 4630
- Kumar, V.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B*, 2002, 65: 125403
- Wang, X.; Lin, Q.; Li, R.; Zhu, Z. *Phys. Rev. B*, 2006, 73: 245404
- Krapp, A.; Pandey, K. K.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 7596
- Zhai, H. J.; Dobler, J.; Sauer, J.; Wang, L. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 13270
- Zhang, Q. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2006 [张芹.博士学位论文.厦门:厦门大学,2006]
- Chi, X. X.; Xu, X. Q.; Chen, X. J.; Yuan, Z. S. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2005, 18: 941 [池贤兴,徐小秋,陈向军,苑震生.化学物理学报,2005,18:941]
- Kerim, A. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2006, 27: 488 [阿布力克木·克热木.高等学校化学学报,2006,27:488]
- Wang, X.; Cao, Z.; Lu, X.; Lin, M.; Zhang, Q. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123: 64315
- Wang, X. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2005 [王嫻.博士学位论文.厦门:厦门大学,2005]
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03, Revision C.02*. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004