

学校编号: 10384
学 号: 200025067

分类号:
UDC:

密级:

厦门大学理学硕士学位论文

碳、磷二元原子团簇负离子的理论研究

刘明宏

指导老师: 陈明旦 教授
申请学位: 硕士
专业名称: 物理化学
研究方向: 量子化学
论文提交日期: 2003 年 7 月
论文答辩日期: 2003 年 7 月
学位授予单位: 厦门大学
学位授予日期: 2003 年 12 月

答辩委员会主席:
评 阅 人:

厦门大学化学系

2003 年 7 月

A Thesis For Master's Degree

**Theoretical Studies of Carbon/Phosphor
Binary Cluster Anion**

Liu Minghong

Supervised by

Prof. Chen Mingdan

Department of Chemistry

Xiamen University

7, 2003

目录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
参考文献	5
第二章 实验谱图及计算方法	7
参考文献	11
第三章 C_nP^- ($n=2-7$) 的结构与能量	12
§ 3.1 结构模型	12
§ 3.2 结果和讨论	15
参考文献	20
第四章 $C_nP_2^-$ ($n=1-7$) 的结构与能量	21
§ 4.1 结构模型	21
§ 4.2 结果和讨论	24
参考文献	31
第五章 $C_nP_3^-$ ($n=2-8$) 的结构与能量	32
§ 5.1 结构模型	32
§ 5.2 结果和讨论	37
参考文献	44
第六章 $C_nP_4^-$ ($n=1-7$) 的结构与能量	45

§ 5.1 结构模型	45
§ 5.2 结果和讨论	50
参考文献	54
第七章 $C_nP_5^-$ (n=1-7) 的结构与能量	55
§ 5.1 结构模型	55
§ 5.2 结果和讨论	60
参考文献	68
第八章 小结	69
在学期间发表论文情况	71
致谢	73

摘 要

本文对碳/磷二元原子团簇负离子 $C_nP_m^-$ ($m=1-5, n=1-7$)进行了系统的研究,在结构和能量的分析和比较中,探讨并总结出结构规律,很好地解释了碳/磷二元原子团簇飞行时间质谱图的奇偶变化规律。本文的计算结果将为进一步理论研究提供依据,可望为新型二元原子团簇材料的合成提供线索。

根据 m 大小分五个系列进行研究,分别为 C_nP^- ($n=2-7$)、 $C_nP_2^-$ ($n=1-7$)、 $C_nP_3^-$ ($n=2-8$)、 $C_nP_4^-$ ($n=1-7$)、 $C_nP_5^-$ ($n=1-7$)。在每个系列中首先用分子图形软件设计出多种 $C_nP_m^-$ 的结构模型,并进行 B3LYP 密度泛函几何构型优化和振动频率计算。通过同分异构体总能量比较,确定基态结构;同时分析分子轨道图、价键结构;计算电子亲合能,能量差及结合能等,结合飞行时间质谱图,说明奇偶强弱特性。

1. C_nP^-

C_nP^- ($n=2-7$)的基态结构是“ C_nP ”排列的直线模型,磷原子位于碳链的末端。其离域的大 π 键有利于体系能量的降低。基态结构的电子亲合能和结合能以奇强偶弱方式变化,相邻团簇离子能量差以偶高奇低方式变化,反映了 n 为奇数的 C_nP^- 更稳定。无论奇偶, C_n 链上 CC 键长都是长短交替的,但末端 CP 键长以偶长奇短方式变化。

2. $C_nP_2^-$

$C_nP_2^-$ ($n=1-7$)的基态结构是“ PC_nP ”直链,两个磷原子分别连接在碳链的两端。随原子数的增大,末端的 2 个磷原子逐渐不参与形成离域 π 键。基态结构的电子亲合能、能量差及结合能的奇偶规律和 C_nP^- 一样,因此 n 为奇数的 $C_nP_2^-$ 更稳定。 n 为偶数 $C_nP_2^-$ 的 C_n 直链部分有类似聚乙炔烃的价键性质, n 为奇数 $C_nP_2^-$ 的 C_n 部分有类似累接双烃键的价键性质。

3. $C_nP_3^-$

$C_nP_3^-$ ($n=3-8$)的基态构型是在直链碳的一端连接 1 个磷原子,另一端与 2 个磷原子生成“ P_2C ”三元环的结构,可生成环状 π 键。基态结构的电子亲合能和

结合能偶强奇弱，能量差奇高偶低，这与激光质谱峰强度偶强奇弱相符合。 n 为偶数的团簇 C_n 直链上 CC 键长以长短交替变化，有类似聚乙炔的价键性质；末端 CP 键长根据 n 的奇偶性，奇长偶短变化。

4. $C_nP_4^-$

CP_4^- 的基态结构为平面五元环； $C_2P_4^-$ 的基态是“ C_2P ”环和“ C_2P_3 ”环共 C_2 边的结构； $C_4P_4^-$ 和 $C_6P_4^-$ 的基态平面结构中，碳链的一端为“ P_3C ”环，另一端连接 1 个磷原子； $C_3P_4^-$ 、 $C_5P_4^-$ 、 $C_7P_4^-$ 相似，为在碳链 C_n 的一端连 P_3 三员环，另一端连 1 个磷原子，其中 P_3 环与 C_nP 直链折叠成一定的角度，是非平面的结构。

5. $C_nP_5^-$

$C_nP_5^-$ ($n=1-7$) 基态结构中，碳直链 C_n 的一端为 CP_4 五员环，另一端连接 1 个磷原子。 π 轨道始终相当稳定得形成于分子中间的 P_2C_n 片断上； CP_4 环上远离碳链的 2 个磷原子可参与形成 π 键长，但有越来越弱的趋势。其基态结构的电子亲合能、能量差和结合能的奇偶规律和 $C_nP_3^-$ 一样，与质谱图中谱峰偶强奇弱的变化规律相一致。所有 $C_nP_5^-$ 碳链上的 CC 键长都有长短交替的规律， CP 键却是 n 为偶数的较短，有利于更好地生成 π 键。

以上的团簇中所有的碳原子都是成直链的，而磷原子连接在碳原子的两端，当碳链末端的磷原子多于 1 个时，磷原子将与末端碳成环，或独立成环再和碳原子连接（如 $C_3P_4^-$ 、 $C_5P_4^-$ 、 $C_7P_4^-$ ）。除 $C_3P_4^-$ 、 $C_5P_4^-$ 、 $C_7P_4^-$ 的基态结构外，其它团簇所有原子都在一个平面上。在 $C_nP_m^-$ 的所有结构中可以发现，除了个别例外，碳、磷原子以交错排列的构型能量较高，大部分的构型中碳原子则自身生成了环状或链状的碳团簇子结构，再与不同的 P 、 P_2 、 P_3 、 P_4 或 P_5 片断连接。

质谱图中 C_nP^- 和 $C_nP_2^-$ 的谱峰奇强偶弱， $C_nP_3^-$ 和 $C_nP_5^-$ 相反。电子亲合能、能量差和结合能奇偶强弱反映了其实验现象。在图谱中没有 $C_nP_4^-$ 的谱峰出现。

Abstract

In this paper, we carried out systematic study about C/P binary non-metal cluster anion $C_nP_m^-$ ($m=1-5$, $n=1-7$). In the way of analysis and compare of the structures and energies, we discuss and summarize the structural rules, and the result can interpret the parity alternation in the time-flight mass spectra of C/P anions binary cluster. The outcome can serve as helpful guidelines for the further study on theoretical study of binary clusters. Knowledge acquired in this aspect can provide helpful information for the synthesis of a variety of novel cluster-assembled materials.

Five series according to the value of m will be displayed, they are C_nP^- ($n=2-7$), $C_nP_2^-$ ($n=1-7$), $C_nP_3^-$ ($n=2-8$), $C_nP_4^-$ ($n=1-7$), $C_nP_5^-$ ($n=1-7$). In each series, we have designed numerous models using molecular graphics software, then carried out geometry optimizations and calculations on vibrational frequency by B3LYP density functional method. After comparing the total energies of the isomers, we confirmed the most stable structures and analysed their molecular orbits and value bond structures. We also calculated the electron affinities (EA), the energy difference (ΔE_n), atomization energies (ΔE_a), incremental binding energy (ΔE^I), which can explain the odd-even alternation in time-flight mass spectra of $C_nP_m^-$ binary cluster anion.

1. C_nP^-

The most stable structures of C_nP^- ($n=2-7$) are the linear “ C_nP ” model with the phosphorus atom at the end of C_n chain. The delocalized π bond favor the reduction of the total energies. The electron affinities and incremental binding energy are high for odd n and low for even n . The energy difference of the adjacent clusters is high-even and low-odd. All reflect that C_nP^- with odd n are more stable and match with the peaks intensity of laser mass spectra. No matter what the n is, the CC bond lengths of C_n chain have long-short alternation. But the terminal CP bond lengths are short for

odd n and long for even n.

2. $C_nP_2^-$

The ground structures of $C_nP_2^-$ ($n=1-7$) are also linear with the two phosphorus atoms at the either side of the C_n chain. Bigger the n is, more weakly the phosphorus atoms participate in forming the π bond. They have the same odd-even alternation of electron affinities, energy difference and incremental binding energy with C_nP^- , so $C_nP_2^-$ with odd n is more stable. The CC bond distance distribution of C_n units are more cumulenic when n is odd and more polyacetylenic when n is even.

3. $C_nP_3^-$

In the ground structures of $C_nP_3^-$ ($n=3-8$), one phosphorus atom locate at one end of carbon chain, while P_2C three-number ring at the other end. Cyclic π bond can be formed in the whole molecular. The alternate behaviors in electron affinity, energy difference and incremental binding energy with odd and even “n” match the peak pattern observed in laser-induced mass spectra of $C_nP_3^-$ ($n=2-8$) which are high for even n and low for odd n. The CC bond lengths of C_n unit with even n have long-short alternation bearing the characteristic of polyacetylene. And the terminal CP bond lengths are long for odd n and short for even n.

4. $C_nP_4^-$

The most stable structure of CP_4^- is planar five-number ring. $C_2P_4^-$ is the structure with “ C_2P ” ring and “ C_2P_3 ” ring sharing the same C_2 edge. $C_4P_4^-$ and $C_6P_4^-$ have the same ground structures characteristic with “ P_3C ” ring at one end of carbon line, and one phosphorus atom at the other end. Like $C_3P_4^-$ and $C_5P_4^-$, in the most stable structure of $C_7P_4^-$, one end of carbon chain connect P_3 ring which bend to the C_n and the other end of C_n connect one phosphorus atom.

5. $C_nP_5^-$

When one end of C_n chain connected CP_4 ring and the other end connected one

phosphorus atoms, it make the most stable structures of $C_nP_5^-$ ($n=1-7$). The π bond always stably delocalized on the P_2C_n unit which is the middle part of the molecular. The two phosphorus atoms in the CP_4 ring which far from the carbon chain can be part of the π bond, but when the size of molecular is bigger, it is weaker. They exhibit the same odd-even alternation of electron affinities, energy difference and incremental binding energy with $C_nP_3^-$, which is in good agreement with the high-even and low-odd tendency in experimental observation. The C_n unit bearing CC bond lengths long/short alternation are polyacetylene-like, while the CP bond length vary with the parity of n , which favor the π bond of even n .

All the C_n unit of the clusters mentioned above are straight line with phosphorus atom(s) connect at the either end of the C_n chain. When the phosphorus atom number at one end is bigger than 1, the phosphorus atoms will form ring with the terminal carbon atom, or form ring themselves then connect to carbon chain (like $C_3P_4^-$, $C_5P_4^-$, $C_7P_4^-$). Except the most stable structures of $C_3P_4^-$, $C_5P_4^-$, $C_7P_4^-$, all other ground structures are planar. Expect a number of individual isomers, the structures with carbon and phosphorus atoms connected alternately are unstable. Most of the stable models have carbon units C_n in the forms of ring or chain connecting to different P, P_2 , P_3 , P_4 or P_5 units.

In the mass spectra, the peaks of C_nP^- and $C_nP_2^-$ show high-odd and low-even alternation, which is opposite to $C_nP_3^-$ and $C_nP_5^-$. The electron affinities, energy difference and incremental binding energy explain the experiment observations. While the peaks of $C_nP_4^-$ did not been seen in mass spectra.

第一章 绪论

二十世纪八十年代初，化学家结合激光、分子束等先进技术，产生与发现了一种介于单个原子与其凝聚态之间的新的物质层次—原子团簇。原子团簇是由几个乃至上千个原子或离子通过物理或化学结合力组成相对稳定的微观或亚微观聚集体，其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。原子团簇广泛地存在于自然界各种过程，例如，宇宙尘埃的形成和演化，大气烟雾的成核和凝聚，燃烧中元素合成和分解等等。人工产生原子团簇方法有：载能粒子（离子或中性粒子）入射到固体表面时溅射产生原子团簇；单体冷凝等。原子团簇的空间尺度在几埃至几百埃的范围内，用无机分子来描述显得太大，用小块固体描述又显得太小，许多性质既不同于单个原子、分子，又不同于固体、液体。人们把原子团簇看成是各种物质由原子、分子向大块物质转变的过渡状态^[1]。原子团簇具有许多奇异的特性，它的物理和化学性质是与分子的大小密切相关的，对原子团簇的研究可以作为研究原子发展生成大分子材料的中间桥梁。

在研究原子团簇的过程中，人们发现了 C₆₀，是由美国科学家 Kroto 等在激光蒸发石墨产生的等离子体质谱图中意外发现的，并设想了其足球状结构，他们将新发现发表在《Nature》，引起了广泛的研究兴趣^[2]。1991 年由日本科学家 Iijima 等人在石墨电弧放电的阳极端发现碳纳米管，开拓了碳原子簇的发展前景^[3]。

人们早已开始关注大尺寸原子团簇的形成机理，因此小分子原子团簇的研究越来越活跃，人们希望揭示由小分子原子团簇向大尺寸原子团簇生长的机理。原子团簇科学研究的基本问题就是弄清原子团簇如何由原子、分子一步一步发展而成，以及随这种发展，原子团簇的结构和性质如何变化，当尺寸多大时，发展成宏观固体。也就是说，要研究原子团簇内部原子和电子的结构和特征，弄清物质由单个原子分子向大块物质过渡的基本规律，研究原子团簇构成各种材料的结构和性质。

不仅是碳原子团簇，硅、硫、氮、磷等在周期表中与碳邻近的第二、三周期

元素的成簇能力也吸引了科学家的注意，并取得显著的成果。这种成果不仅表现在单原子团簇的相当深入的研究上，还体现在掺杂了异种元素的二元原子团簇的实验和理论研究上。

人们在八十年代就发现在天体中存在着碳与非金属元素（如氧、氮和硫等）形成的二元原子团簇^[4]。近来又有人研究硼、氮、硅、硫等元素取代富勒烯（fullerene）上的碳原子。杂原子的加入改变了富勒烯的电子特性，使得富勒烯表现出一些特别的化学性质，可作为具有某些特殊功能的新型材料。例如，外来原子掺杂富勒烯具有组装机材料的特殊物理和化学性质，在富勒烯中掺包其它原子表现出导电性和超导性；硅等元素取代富勒烯上的碳原子没有削弱笼状结构的稳定性，而硼、氮、硅、硫等外来原子取代框架中的碳原子，导致其电子性质明显变更而保持其类球形笼状结构^[5]。非同种元素的参杂，由于其提供的电子及可能的化学键，会导致原子团簇的几何构型和电子态性质产生极大的变化。例如 C_n 原子团簇，从碳原子数为 10 开始，最稳定结构从线形向环形转变，而在 C_n 团簇中加入 S^+ 离子后在 $n=18$ 时才有类似改变^[5,6]。由于二元原子团簇的特殊结构与性质及其星际化学研究中重要性，很有必要深入探讨其生成及所蕴涵的应用前景，二元原子团簇是十分有趣且具有重要科学意义的研究课题。

Millar 等认为在星际云层中可能存在碳/磷二元原子团簇^[7]。实验上用激光或高能电子轰击固体表面等非常规方法可以产生多种二元原子团簇。例如刘朝阳等和王素凡等用激光溅射的方法分别得到碳/硫负离子和硅/硫负离子的飞行时间质谱图^[8,17]；刘剑波等用同样的方法产生硅/磷、锆/磷、锡/磷、铅/磷二元原子团簇正负离子，用飞行时间质谱研究了原子团簇离子的组成规律和激光光解产物^[16]；Pellarin 等从激光溅射 Si_xC_{1-x} 混合物中得到 Si_nC_m ^[19]。

对于大部分的碳/磷二元原子团簇，尽管可以从实验测定的质谱推测出它们的组成，但由于有关的谱学研究局限于原位进行，许多谱学手段难以得到应用，不能使用直接的实验方法（例如 X 射线衍射）来确定团簇中原子的排列，因而对它们的结构全不知晓，无法对其进行深入的物理化学研究。在实验手段受到诸多条

件限制而无法使用的情况下，需要进行必要的理论研究，精确的理论研究是实验研究十分重要的补充，可以更好地了解碳/磷二元团簇的内在结构和性质。实验研究与理论研究的相辅相成的。

由于二元原子团簇所具有的重大意义，近年来已有大量的碳/磷^[6-15]、铝/磷^[11]、硅/磷^[16]、锆/磷^[16]、锡/磷^[16]、铅/磷^[16]、硫/硅^[17-18]、碳/硅^[19-20]、硅/氮^[21]、碳/硫^[5,22-24,35]、碳/硼^[28-31]、碳/硼^[32-34]等原子团簇结构和光谱性质的实验及理论研究的报道。

小分子碳原子团簇一般是直链状或环状结构。人们对小尺寸的碳原子团簇的半经验和从头算研究一直是热点之一。Orden 等概括了 $n=2-10$ 的碳原子团簇 C_n 结构的最稳定结构具有明显的奇偶交替规则，偶数个碳原子组成的碳原子团簇成链状，而奇数个碳原子组成的碳原子团簇多为环状结构；而且成簇碳原子数为奇数的 C_n 比偶数的稳定，随着碳原子簇尺寸的增大，其构型由直链型向单环构型转化^[25]。Krishnan 等也得出类似的结果^[26]。Schmatz 等用偶合簇计算方法 (RCCSD) 计算 C_3^- 、 C_4^- 、 C_7^- 、 C_{10}^- 的线形结构^[27]。

近年来，只有一些碳/磷二元原子团簇的理论研究的文献报道。Pascoli 等使用 B3LYP/6-311G* 方法，研究了 C_nP^+ ($n=1-20$) 的多种构型^[10]，发现 C_nP^+ ($n=1-20$) 的最稳定几何结构为线形，磷挂在长链 C_n 的末端，并带一个正电荷。他们还发现最稳定的 $C_nP_m^+$ ($n+m=3-6$) 构型仍多为线形，并总结出 $n \geq 10$ 时， C_nX^+ ($x=P, S$) 的稳定结构为原子 X^+ 在碳环 C_n 外搭一个键桥^[6]。刘朝阳等用 ROHF/6-311G* 方法对 C_nP^- ($n=1-11$) 进行几何优化，认为基态直线形结构的各结构参数均表现出奇偶交替的变化规律，而且 n 为偶数时比 n 为奇数的结构稳定^[8,11,12]。Río 等使用 MP2/6-31G* 方法分别研究了 C_3P 自由基及其阳离子的多种几何结构，认为杂原子连接在碳链末端的线形结构是基态结构^[14]。Largo 等采用多种理论方法和基组，用从头算分子轨道对 C_2P 自由基及其阳离子进行了研究，认为磷原子位于末端的直链构型在能量上最低^[15]。Fisher 等人通过小分子碳原子簇负离子和白磷蒸汽的化学反应，观察到 C_nP^- ($n=3-9$)、 $C_nP_2^-$ ($n=3-9$)、 $C_nP_5^-$ ($n=4,6,8$) 等，同时还发现

少量的 $C_4P_4^-$ ，并计算得出 $C_4P_4^-$ 的实频结构为在 C_3 直链的末端连接一个 CP_4 五员环。确认基态 $C_nP_2^-$ 是线形的，两个磷原子位于 C_n 链的两端。 $C_nP_5^-$ ($n=4,6,8$) 最低能量结构为在碳链 C_n 的一端挂一个磷原子，另一端连接一个 P_4 环^[9]。曾嵘等用 B3LYP/6-31G** 对 C_nP_2 进行理论研究，认为二元原子团簇稳定性受原子团簇电子结构和集合结构的影响，确定磷在两端的链状结构为最稳定结构^[13]。

上述对碳/磷二元原子团簇理论研究仍然很有限。至今为止，没有 $C_nP_3^-$ 的二元原子团簇负离子进行理论研究的文献报道，而在激光溅射产生碳/磷二元原子团簇质谱图则明显存在 $C_nP_3^-$ 的谱峰^[5-7]，而且得到的 C_nP^- ， $C_nP_2^-$ ， $C_nP_4^-$ ， $C_nP_5^-$ 等的模型也很少，存在着遗漏重要构型的可能性。本文的研究使用分子图形软件设计出上百种 $C_mP_n^-$ ($n=1-7$ ， $m=1-5$) 的结构，再使用 B3LYP 密度泛函方法，对结构模型进行几何构型优化和振动频率计算，并计算电子亲和能、能量差和结合能，比较了各种实频构型的稳定性，总结出几何结构的规律性。

二元原子团簇表现有奇特的性质，蕴涵着广泛的应用前景，它是一个很值得深入探索的研究方向，有可能成为新生长的原子团簇的研究热点。本文的研究强调实验和理论研究的相辅相成，以实验提供的信息为依据进行理论研究，再以理论研究的结果解释实验现象。它拓宽了原子团簇理论研究的范围，将原子团簇的研究推向新的高度，丰富了原子团簇化学的研究，对整个原子团簇的研究水平的提高将有促进作用。本文研究的结果可望为新型原子团簇材料的合成、开拓和进一步理论研究提供依据。

参考文献

- [1] 王广厚, *现代科学仪器*, (1-2): 61, 1998
- [2] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., *Nature*, 318: 162, 1985
- [3] Iijima S., *Nature*, 354: 56, 1991
- [4] Matthews H.E., Irvine W.M., Friberg P., Brown R. D., Godfrey P. D., *Nature*, 310:125, 1984.
- [5] Pascoli G., Lavendy H., *Int. J. Mass Spectrom.*, 181: 135, 1998
- [6] Pascoli G., Lavendy H., *Int. J. Mass Spectrom.*, 206: 153, 2001
- [7] Millar T. J., *Astron. Astrophys.*, 242 (1): 241, 1991
- [8] Liu Z. Y., Huang R. B., Zheng R. S., *Z. Phys. D*, 38: 171, 1996
- [9] Fisher K., Dance I., Willett G., *Eur. Mass Spectrom.*, 3 (5): 331, 1997
- [10] Pascolia G., Lavendy H., *Int. J. Mass Spectrom.*, 189: 125, 1999
- [11] Liu Z. Y., Huang R. B., Tang Z. C., Zheng R. S., *Chem. Phys.*, 229: 335, 1998
- [12] 刘朝阳, 黄荣彬, 郑兰荪, *高等学校化学学报*, 18: 2019, 1997
- [13] 曾嵘, 刘剑波, 韩春英, 高振, *高等学校化学学报*, 21: 581, 2000
- [14] Río E. del, Barrientos C., Largo A., *J. Phys. Chem.*, 100 (2):585, 1996
- [15] Largo A., Barrientos C., Lopez X., Ugalde J. M., *J. Phys. Chem.*, 98(15): 3985, 1994
- [16] 刘剑波, 韩春英, 曾嵘, 高振, 朱起鹤, *物理化学学报*, 15: 883, 1999
- [17] 王素凡, 封继康, 崔勳, *高等学校化学学报*, 21: 255, 2000
- [18] Wang S. F., Feng J. K., Yu K. Q., Cui M., Ren A. M., Sun C. C., Liu P., Gao Z., Kong F. A., *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 499: 241, 2000
- [19] Pellarin M., Ray C., Melinon P., Lerne J., Vialle J. L., Keghelian P., Perez A., Broyer M., *Chem.l Phys. Lett.*, 277: 96, 1997
- [20] Froudakis G., Zdetsis A., Muhlhauser M., Engels B., Peyerimhoff S. D., *J. Chem.*

Phys., 101(8): 6790, 1994

- [21] Jungnickel G., Frauenheim T., Jackson K. A., *J. Chem. Phys.*, 112(3): 1295, 2000.1.15
- [22] Sungyul L., *Chem. Phys. Lett.*, 286: 69, 1997
- [23] Chen H., Huang R. R., Lu X., Tang Z. C., Xu X., Zheng L. S., *J. Chem. Phys.*, 112(21): 9310, 2000
- [24] Chen H., Huang R. R., Xie Z. X., Chen L. H., Zheng L. S., *J. Chem. Phys.*, 114(2): 812, 2001
- [25] Orden A. V., Saykally R. J., *Chem. Rev.*, 98: 2313, 1998
- [26] Raghavachari K., Binkley J. S., *J. Chem. Phys.*, 87(4): 2191, 1987
- [27] Schmatz S., Botschwina P., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 621: 149, 1995
- [28] Wang C. R., Huang R. B., Liu Z. Y., Zheng L. S., *Chem. Phys. Lett.*, 242: 355, 1995
- [29] Zhan C. G., Hwata S., *J. Phys. Chem. A*, 101: 591, 1997
- [30] Kimura T., Sugai T., Shinohara H., *Chem. Phys. Lett.*, 256: 269, 1997
- [31] 葛茂发, 黄旭日, 封继康, 杨成, 孙家锺, *高等学校化学学报*, 11: 1838, 1997
- [32] Zhan C. G., Hwata S., *J. Chem. Phys.*, 104: 5600, 1996
- [33] Wang C. R., Huang R. B., Liu Z. Y., Zheng L. S., *Chem. Phys. Lett.*, 237: 463, 1995
- [34] Resat M. S., Smolanoff J. N., Goldman I. B., Anderson S., *J. Chem. Phys.*, 100: 8784, 1994
- [35] Flammang R., Haverbeke Y. V., Wong M. W., Wentrup C., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 9(3): 203, 1995

第二章 实验谱图及计算方法

郑兰荪院士所在的研究小组，利用激光溅射的方法得到了不少的 P/C、P/B、P/Si 等二元原子团簇的飞行时间质谱图。图 2.1 是他们使用了激光溅射方法产生的二元原子团簇 $C_nP_m^-$ 飞行时间质谱图^[1-3]。曾嵘等在串级飞行时间质谱仪上溅射碳/磷混合样品，得到图 2.2 负离子飞行时间质谱图^[4]。我们根据以上实验现象所提供的线索进行目标明确、针对性强的理论研究。

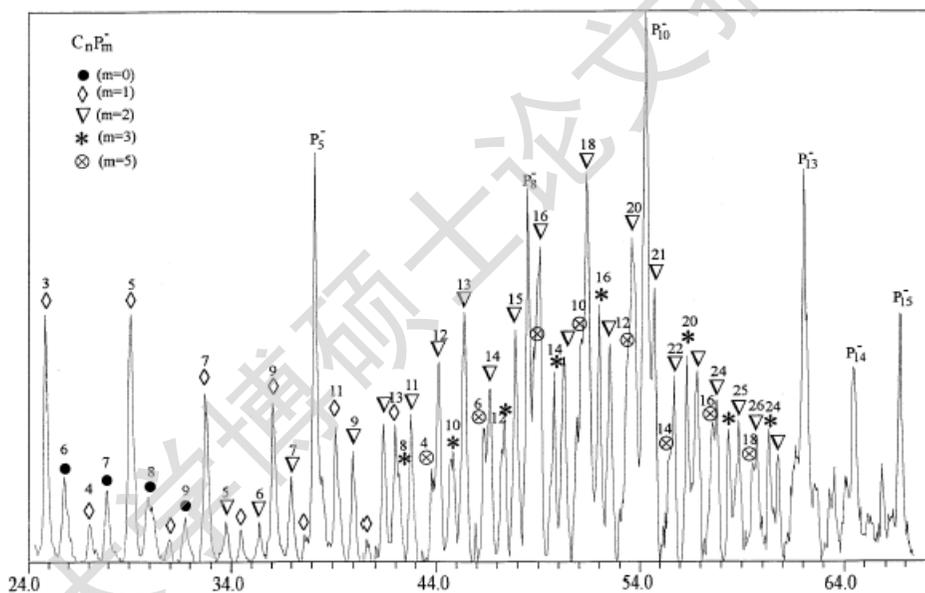


图 2.1 二元原子团簇 $C_nP_m^-$ 飞行时间质谱图，每个系列（具有相同的 m 值）各用一种符号表示，符号上的数值代表团簇的碳原子数

Fig. 2.1 Mass spectrum of binary cluster anions, each series of anionic cluster (with same m) is marked with a symbol, and the number on each symbol represents the number of carbon atoms in the cluster.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库